? Estes recipientes contêm soluções de partículas microscópicas semicondutoras de diferentes tamanhos. As partículas brilham quando expostas à luz ultravioleta; as menores partículas (à esquerda) apresentam um brilho azul, enquanto as maiores (à direita) apresentam um brilho vermelho. Isso se deve ao fato de que os níveis de energia dos elétrons (i) possuem um espaçamento maior em partículas menores; (ii) possuem um espaçamento maior em partículas maiores; (iii) possuem o mesmo espaçamento em todas as partículas, mas níveis de energia maiores em partículas menores; (iv) possuem o mesmo espaçamento em todas as partículas, mas níveis de energia maiores em partículas maiores; (v) dependem do comprimento de onda do raio ultravioleta utilizado.

40 MECÂNICA QUÂNTICA I: FUNÇÕES DE ONDA

OBJETIVOS DE APRENDIZAGEM

Ao estudar este capítulo, você aprenderá:

40.1 A função de onda que descreve o comportamento de uma partícula e a equação de Schrödinger que essa função tem de satisfazer.

40.2 Como calcular as funções de onda e os níveis de energia para uma partícula confinada em uma caixa.

40.3 Como analisar o comportamento mecânico-quântico de uma partícula em um poço de potencial.

40.4 Como a mecânica quântica torna possível às partículas ir aonde a mecânica newtoniana dizia que elas não poderiam ir.

40.5 De que maneira usar a mecânica quântica para analisar um oscilador harmônico.

40.6 Como medir quanto um sistema de mecânica quântica pode mudar seu estado.

Revendo conceitos de:

7.5 Poços potenciais.

13.2, 13.3 Osciladores harmônicos.

15.3, 15.7, 15.8 As funções de onda para ondas em uma corda; ondas estacionárias.

32.3 Funções de onda de ondas eletromagnéticas.

38.1, 38.4 Função trabalho; interpretação fóton de interferência e difração.

39.1, 39.3, 39.5, 39.6 Relações de De Broglie; modelo de Bohr para o hidrogênio; lei de radiação de Planck; princípio da incerteza de Heisenberg.

No Capítulo 39, mostramos que as partículas às vezes se comportam como ondas. De fato, verifica-se que podemos usar a imagem de ondas para descrever completamente o comportamento de uma partícula. Essa abordagem, chamada de *mecânica quântica*, é a chave para compreender o comportamento da matéria nas escalas molecular, atômica e nuclear. Neste capítulo, veremos como encontrar a *função de onda* de uma partícula resolvendo a *equação de Schrödinger*, que é fundamental para a mecânica quântica assim como as leis de Newton são para a mecânica e as equações de Maxwell são para o eletromagnetismo.

Começaremos com a análise feita pela mecânica quântica para o caso de uma *partícula livre* que se move ao longo de uma linha reta sem ser afetada por forças de qualquer tipo. Em seguida, vamos considerar partículas que são afetadas por forças e estão presas a *estados ligados*, assim como os elétrons estão limitados dentro de um átomo. Veremos que o resultado da equação de Schrödinger pode fornecer automaticamente os níveis de energia possíveis de um sistema.

Além das energias, a solução da equação de Schrödinger também fornece as probabilidades de encontrar a partícula em diversas regiões. Um dado surpreendente é que a probabilidade de uma partícula atravessar uma barreira estreita não é zero, embora esse processo seja proibido pela mecânica newtoniana.

Neste capítulo, vamos considerar a equação de Schrödinger para um movimento apenas unidimensional. No Capítulo 41, veremos como estender essa equação para problemas tridimensionais como o do átomo de hidrogênio. As funções de onda do átomo de hidrogênio serão, por sua vez, a base para a análise de átomos mais complexos da tabela periódica dos elementos, dos níveis de energia dos raios X e de outras propriedades dos átomos.

40.1 FUNÇÕES DE ONDA E A EQUAÇÃO UNIDIMENSIONAL DE SCHRÖDINGER

Temos constatado, há evidências convincentes de que, em uma escala atômica ou subatômica, um objeto como um elétron não pode ser descrito simplesmente como uma partícula newtoniana clássica. Em vez disso, devemos levar em conta suas características de *onda*. No modelo do átomo de hidrogênio de Bohr (Seção 39.3), tentamos considerar estes dois aspectos: retratamos o elétron como uma partícula clássica em uma órbita circular em torno do núcleo e usamos a relação de De Broglie entre o *momentum* da partícula e o comprimento de onda para explicar por que apenas órbitas de certos raios são permitidas. Como vimos na Seção 39.6, no entanto, o princípio da incerteza de Heisenberg nos diz que uma descrição híbrida desse tipo não pode ser totalmente correta. Nesta seção, vamos discutir como descrever o estado de uma partícula usando *apenas* a linguagem das ondas. Essa nova descrição, chamada de **mecânica quântica**, substitui o esquema clássico de descrever o estado de uma partícula por suas coordenadas e seus componentes de velocidade.

Nosso novo esquema de mecânica quântica para descrever uma partícula tem muito em comum com a linguagem do movimento de onda clássica. Na Seção 15.3 do Capítulo 15, descrevemos as ondas transversais em uma corda especificando a posição de cada ponto na corda em cada instante de tempo, por meio de uma *função de onda* $y(x, t)$, que representa o deslocamento a partir do equilíbrio no tempo t, desde um ponto na corda a uma distância x da origem (**Figura 40.1**). Uma vez que conhecemos a função de onda de um movimento de onda específico, sabemos tudo o que há para saber sobre o movimento. Por exemplo, podemos encontrar a velocidade e a aceleração de qualquer ponto da corda a qualquer momento. Elaboramos formas específicas para essas funções de ondas *senoidais*, em que cada partícula é submetida a um movimento harmônico simples.

Figura 40.1 Estas crianças estão falando com um "telefone" de lata e corda. O deslocamento na corda é completamente descrito por uma função de onda $y(x, t)$. De forma análoga, uma partícula é completamente descrita por uma função de onda de mecânica quântica $\Psi(x, y, z, t)$.

Seguimos um padrão similar para ondas sonoras no Capítulo 16. A função de onda $p(x, t)$ para uma onda que se desloca ao longo do eixo Ox representou uma variação de pressão a qualquer ponto x em qualquer momento t. Na Seção 32.3 usamos *duas* funções de onda para descrever os campos $\vec{E}$ e $\vec{B}$ de uma onda eletromagnética.

Sendo assim, parece natural utilizarmos uma função de onda como o elemento central de nossa linguagem da mecânica quântica. O símbolo tradicionalmente usado para essa função de onda é a letra grega psi, Ψ ou ψ. Em geral usaremos a letra maiúscula Ψ para representar uma função de todas as coordenadas espaciais e de tempo. Por outro lado, ψ em minúsculo será usado apenas para a função de coordenadas espaciais — *não* de tempo. Assim como a função de onda $y(x, t)$ para ondas mecânicas sobre uma corda oferece uma descrição completa do movimento, de modo que a função de onda $\Psi(x, y, z, t)$ de uma partícula contém toda a informação sobre a partícula que pode ser conhecida.

ATENÇÃO Ondas de partículas vs. ondas mecânicas Diferentemente de ondas sobre uma corda ou ondas sonoras se propagando pelo ar, a função de onda de uma partícula *não* é uma função mecânica que precisa de um meio material para se propagar. A função de onda descreve uma partícula, mas não podemos definir a função em si, em termos de qualquer coisa material. Podemos descrever somente como ela está relacionada aos efeitos fisicamente observados.

Ondas em uma dimensão: ondas sobre uma corda

Em geral, a função de onda de uma partícula depende de todas as três dimensões do espaço. No entanto, para simplificar vamos começar nosso estudo dessas funções considerando o movimento *unidimensional*, no qual uma partícula de massa m se move paralelamente ao eixo x e a função de onda Ψ depende somente da coordenada x e do tempo t. (Analogamente, estudamos cinemática unidimensional no Capítulo 2 antes de passar a estudar os movimentos bidimensional e tridimensional no Capítulo 3.)

Como uma onda da mecânica quântica unidimensional se parece e o que determina suas propriedades? Podemos responder a essa pergunta, primeiro recordaremos as propriedades de uma onda em uma corda. Vimos na Seção 15.3 que qualquer função de onda $y(x, t)$ que descreve uma onda em uma corda deve satisfazer a equação de onda:

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} \quad \text{(equação de onda para ondas sobre uma corda)} \tag{40.1}$$

Na Equação 40.1 v é a velocidade da onda, que é a mesma qualquer que seja o comprimento de onda. Como exemplo, considere a seguinte função de onda para uma onda cujo comprimento de onda é λ e cuja frequência é f, movendo-se na direção x positiva ao longo de uma corda:

$$y(x,t) = A\cos(kx - \omega t) + B\,\text{sen}(kx - \omega t) \quad \text{(onda senoidal em uma corda)} \tag{40.2}$$

Aqui $k = 2\pi/\lambda$ é o *número de onda* e $\omega = 2\pi f$ é a *frequência angular*. (Usamos essas mesmas grandezas em ondas mecânicas no Capítulo 15 e em ondas eletromagnéticas do Capítulo 32.) As grandezas A e B são constantes que determinam a amplitude e a fase da onda. A expressão na Equação 40.2 é uma função de onda válida se e somente se ela satisfizer a equação de onda (Equação 40.1). Para fazer essa verificação, calcule a primeira e segunda derivadas de $y(x, t)$ em relação a x e a primeira e segunda derivadas em relação a t:

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial x} = -kA\,\text{sen}(kx - \omega t) + kB\cos(kx - \omega t) \tag{40.3a}$$

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial x^2} = -k^2A\cos(kx - \omega t) - k^2B\,\text{sen}(kx - \omega t) \tag{40.3b}$$

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = \omega A\,\text{sen}(kx - \omega t) - \omega B\cos(kx - \omega t) \tag{40.3c}$$

$$\frac{\partial^2 y(x,t)}{\partial t^2} = -\omega^2A\cos(kx - \omega t) - \omega^2B\,\text{sen}(kx - \omega t) \tag{40.3d}$$

Se substituirmos as equações 40.3b e 40.3d na equação de onda, Equação 40.1, obtemos

$$\begin{aligned} &-k^2A\cos(kx - \omega t) - k^2B\,\text{sen}(kx - \omega t) \\ &\quad = \frac{1}{v^2}\left[-\omega^2A\cos(kx - \omega t) - \omega^2B\,\text{sen}(kx - \omega t)\right] \end{aligned} \tag{40.4}$$

Para que a Equação 40.4 satisfaça a todas as coordenadas x em todos os instantes t, os coeficientes de $\cos(kx - \omega t)$ têm de ser os mesmos em ambos os lados da equação e também para os coeficientes de $\text{sen}(kx - \omega t)$. As duas condições estarão satisfeitas se

$$k^2 = \frac{\omega^2}{v^2} \quad \text{ou} \quad \omega = vk \quad \text{(ondas em uma corda)} \tag{40.5}$$

Uma vez que $\omega = 2\pi f$ e $k = 2\pi/\lambda$, a Equação 40.5 é equivalente a

$$2\pi f = v\frac{2\pi}{\lambda} \qquad \text{ou} \qquad v = \lambda f \qquad \text{(ondas em uma corda)}$$

Essa equação é exatamente o relacionamento conhecido entre velocidade da onda, comprimento da onda e frequência para ondas em uma corda. Sendo assim, nossos cálculos mostram que a Equação 40.2 é uma função de onda válida, para ondas em uma corda para quaisquer valores de A e B, dado que ω e k estão relacionados pela Equação 40.5.

Ondas em uma dimensão: ondas de partículas

Para as ondas de partículas, o que precisamos é uma versão da mecânica quântica da equação de onda — Equação 40.1 — que seja válida para seu contexto. Essa versão da equação deve envolver derivadas parciais da função de onda $\Psi(x, t)$ em relação a x e em relação a t. No entanto, essa nova equação *não pode* ser exatamente a mesma que a Equação 40.1 para as ondas em uma corda porque a relação entre ω e k é diferente. Podemos fazer essa demonstração utilizando uma **partícula livre**, aquela que não sofre a influência de nenhuma força sobre ela, durante todo o seu movimento ao longo do eixo x. Para tal partícula, a energia potencial $U(x)$ tem o mesmo valor para todo valor assumido por x (lembre-se, do Capítulo 7, que $F_x = -dU(x)/dx$, então força zero significa que a energia potencial tem derivada zero). Para simplificar, vamos assumir $U = 0$ para todo x. Dessa forma, a energia da partícula livre é igual à sua energia cinética, a qual podemos expressar em termos de momento p:

$$E = \tfrac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \qquad \text{(energia de uma partícula livre)} \tag{40.6}$$

As relações de De Broglie (Seção 39.1) nos mostram que a energia E é proporcional à frequência angular ω, e o momento p é proporcional ao número de onda

$$E = hf = \frac{h}{2\pi}2\pi f = \hbar\omega \tag{40.7a}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}\frac{2\pi}{\lambda} = \hbar k \tag{40.7b}$$

Lembre-se de que $\hbar = h/2\pi$. Se substituirmos as equações 40.7 na Equação 40.6, descobrimos que a relação entre ω e k para uma partícula livre é

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \qquad \text{(partícula livre)} \tag{40.8}$$

A Equação 40.8 é *muito* diferente da relação correspondente para ondas em uma corda, a Equação 40.5: a frequência angular ω para ondas de partículas é proporcional ao *quadrado* do número da onda, ao passo que, para as ondas sobre uma corda, ω é diretamente proporcional a k. Portanto, nossa tarefa é construir uma versão para a mecânica quântica da equação de onda cujas soluções para partículas livres satisfaçam à Equação 40.8.

Atacaremos esse problema assumindo a função de onda senoidal $\Psi(x, t)$, da mesma forma que a Equação 40.2 para ondas senoidais sobre uma corda. Para uma onda sobre uma corda, a Equação 40.2 representa uma onda com comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$ e frequência $f = \omega/2\pi$ propagando-se na direção positiva do eixo x. Por analogia, nossa função de onda senoidal $\Psi(x, t)$ representa uma partícula livre, com massa m, momento $p = \hbar k$ e energia $E = \hbar\omega$ movendo-se na direção positiva do eixo x:

$$\Psi(x, t) = A\cos(kx - \omega t) + B\,\mathrm{sen}\,(kx - \omega t) \quad \text{(função de onda senoidal representando uma partícula livre)} \tag{40.9}$$

O número da onda k e a frequência angular ω na Equação 40.9 devem satisfazer à Equação 40.8. Se observarmos a Equação 40.3b, veremos que, se tomarmos a segunda derivada de $\Psi(x, t)$ na Equação 40.9 em relação a x, obteremos $\Psi(x, t)$ multiplicado por $-k^2$. Por isso, se multiplicarmos $\partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2$ por $-\hbar^2/2m$, obteremos:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} &= -\frac{\hbar^2}{2m}[-k^2A\cos(kx - \omega t) - k^2B\,\mathrm{sen}\,(kx - \omega t)] \\ &= \frac{\hbar^2k^2}{2m}[A\cos(kx - \omega t) + B\,\mathrm{sen}(kx - \omega t)] \\ &= \frac{\hbar^2k^2}{2m}\Psi(x, t) \end{aligned} \tag{40.10}$$

A Equação 40.10 sugere que $(-\hbar^2/2m)\partial^2\Psi(x, t)/\partial x^2$ deve ser um lado da equação de onda de mecânica quântica, com o outro lado valendo $\hbar\omega\Psi(x, t)$ para que satisfaça a Equação 40.8. Se observarmos a Equação 40.3c, veremos que um fator de ω é obtido por meio do cálculo da primeira derivada de $\Psi(x, t)$ na Equação 40.9. Então, nosso palpite para o lado direito de nossa equação de onda da mecânica quântica envolve $\hbar = h/2\pi$ multiplicado por $\partial\Psi(x, t)/\partial t$. Dessa forma, vamos tentar formular nossa equação assim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} = C\hbar\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} \tag{40.11}$$

Neste ponto, vamos incluir uma constante C como um "fator de correção" para nos assegurarmos de que vamos chegar ao resultado correto. Vamos então substituir a equação de onda da Equação 40.9 na Equação 40.11. A partir das equações 40.10 e 40.3c, obtemos

$$\begin{aligned} &\frac{\hbar^2k^2}{2m}[A\cos(kx - \omega t) + B\,\mathrm{sen}(kx - \omega t)] \\ &\quad = C\hbar\omega[A\,\mathrm{sen}(kx - \omega t) - B\cos(kx - \omega t)] \end{aligned} \tag{40.12}$$

A partir da Equação 40.8, $\hbar\omega = \hbar^2k^2/2m$, e então podemos cancelar esses fatores nos dois lados da Equação 40.12, restando:

$$\begin{aligned} &A\cos(kx - \omega t) + B\,\mathrm{sen}(kx - \omega t) \\ &\quad = CA\,\mathrm{sen}(kx - \omega t) - CB\cos(kx - \omega t) \end{aligned} \tag{40.13}$$

Como em nossa discussão anterior sobre a equação de onda nas ondas em uma corda, a fim de que a Equação 40.13 seja satisfeita para todos os valores de x e todos os valores de t, os coeficientes de $\cos(kx - \omega t)$ devem ser os mesmos em ambos os lados da equação, assim como os coeficientes de $\mathrm{sen}(kx - \omega t)$. Dessa forma, temos as seguintes relações entre os coeficientes A, B e C nas equações 40.9 e 40.11:

$$A = -CB \tag{40.14a}$$

$$B = CA \tag{40.14b}$$

Figura 40.2 Erwin Schrödinger (1887-1961) desenvolveu em 1926 a equação que leva seu nome, um feito que lhe rendeu (junto com o físico britânico P. A. M. Dirac) em 1933 o Prêmio Nobel de física. Sua lápide é decorada com uma versão da Equação 40.15.

Se usarmos a Equação 40.14b para eliminar B da Equação 40.14a, obtemos que $A = -C^2A$, o que significa que $C^2 = -1$. Então C é igual ao número *imaginário* $i = \sqrt{-1}$ e a Equação 40.11 fica assim:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \quad \text{(equação de Schrödinger unidimensional para uma partícula livre)} \qquad (40.15)$$

A Equação 40.15 é a **equação de Schrödinger** unidimensional para uma partícula livre, desenvolvida em 1926 pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (**Figura 40.2**). A presença do número imaginário i na Equação 40.15 significa que as soluções para a equação de Schrödinger são grandezas complexas, com uma parte real e outra parte imaginária. (A parte imaginária de $\Psi(x, t)$ é uma função real multiplicada pelo número imaginário $i = \sqrt{-1}$.) Um exemplo é a nossa função de onda de partícula livre da Equação 40.9. Uma vez que descobrimos que $C = i$ nas equações 40.14, concluímos, pela Equação 40.14b, que $B = iA$. Então a Equação 40.9 pode ser escrita assim:

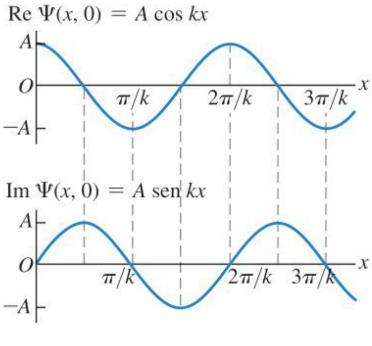
$$\Psi(x,t) = A[\cos(kx - \omega t) + i\,\text{sen}(kx - \omega t)] \quad \text{(função de onda senoidal representando uma partícula livre)} \qquad (40.16)$$

A parte real de $\Psi(x, t)$ é $\text{Re}\Psi(x, t) = A\cos(kx - \omega t)$ e a parte imaginária é $\text{Im}\Psi(x, t) = A\,\text{sen}(kx - \omega t)$. A **Figura 40.3** mostra as partes real e imaginária de $\Psi(x, t)$ em $t = 0$ e, dessa forma, $\Psi(x, 0) = A\cos kx + iA\,\text{sen}\,kx$.

Podemos reescrever a Equação 40.16 com a *fórmula de Euler*, que estabelece que, para qualquer ângulo θ,

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\text{sen}\,\theta$$
$$e^{i\theta} = \cos(-\theta) + i\,\text{sen}(-\theta) = \cos\theta - i\,\text{sen}\,\theta \qquad (40.17)$$

Figura 40.3 A função de onda espacial $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$, para uma partícula livre com o momento definido $p = \hbar k$ é uma função complexa: possui tanto uma parte real quanto uma parte imaginária. São representadas aqui como funções de x para $t = 0$.



Com isso, nossa função de onda senoidal para partícula livre fica assim:

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} = Ae^{ikx}e^{-i\omega t} \quad \text{(função de onda senoidal representando uma partícula livre)} \qquad (40.18)$$

Se k for positivo na Equação 40.16, a função de onda representa uma partícula livre movendo-se no sentido positivo do eixo x com momento $p = \hbar k$ e energia $E = \hbar\omega = \hbar^2k^2/2m$. Se k for negativo, o momento e, consequentemente, o movimento estão no sentido negativo do eixo x. (Com um valor negativo de k, o comprimento de onda será $\lambda = 2\pi/|k|$).

Interpretação da função de onda

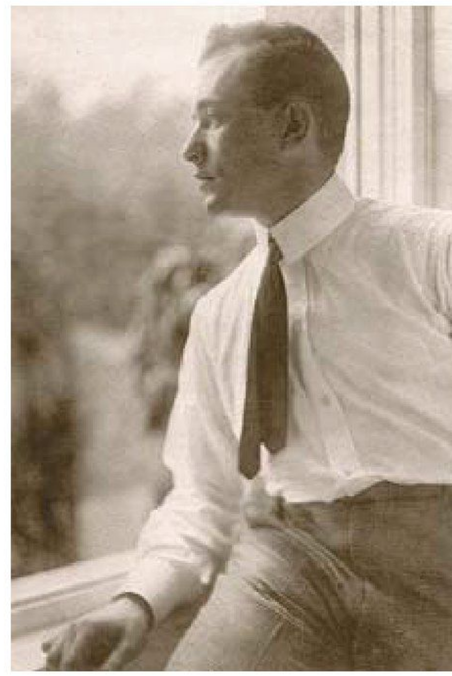
A natureza complexa da função de onda para uma partícula livre torna essa função difícil de interpretar. (Com certeza não precisamos de números imaginários antes desse ponto para descrever fenômenos físicos reais.) Veja como compreender essa função: $\Psi(x, t)$ descreve a *distribuição* de uma partícula no espaço, exatamente como as funções de onda para uma onda eletromagnética descrevem a distribuição dos campos elétricos e magnéticos. Quando estudamos padrões de interferência e difração nos capítulos 35 e 36, verificamos que a intensidade I da radiação em qualquer ponto em um padrão é proporcional ao quadrado da magnitude do campo elétrico — isto é, E^2. Na interpretação de fóton de interferência e difração (veja a Seção 38.4), a intensidade em cada ponto é proporcional ao número de fótons que golpeiam o entorno desse ponto. Uma alternativa seria a *probabilidade* de que qualquer fóton individualmente atinja o entorno do ponto. Assim, o quadrado da magnitude do campo elétrico em cada ponto é proporcional à probabilidade de encontrar um fóton em torno desse ponto.

Da mesma maneira, o quadrado da função de onda de uma partícula em cada ponto nos informa sobre a probabilidade de encontrar a partícula em torno desse ponto. Mais precisamente, deveríamos dizer o quadrado do *valor absoluto* da função de onda, $|\Psi|^2$. Isso é necessário porque, como vimos, a função de onda é uma grandeza complexa com partes real e imaginária.

Para uma partícula que pode se mover apenas ao longo do eixo x, a grandeza $|\Psi(x, t)|^2$ é a probabilidade de que a partícula seja encontrada no tempo t em uma coordenada entre x e $x + dx$. É mais provável a partícula ser encontrada em regiões onde $|\Psi|^2$ é grande, e assim por diante. Essa interpretação, elaborada pela primeira vez pelo físico alemão Max Born (**Figura 40.4**), exige que a função de onda Ψ seja *normalizada*. Ou seja, a integral de $|\Psi(x, t)|^2 dx$ sobre todos os valores possíveis de x deve ser exatamente igual a 1. Em outras palavras, a probabilidade de que a partícula esteja *em algum lugar* é exatamente 1, ou 100%.

ATENÇÃO Interpretando $|\Psi|^2$ Observe que $|\Psi(x, t)|^2$ em si *não* é uma probabilidade. Por outro lado, $|\Psi(x, t)|^2 dx$ é a probabilidade de encontrarmos a partícula entre a posição x e a posição $x + dx$ no tempo t. Se diminuirmos a distância dx, torna-se menos provável que a partícula será encontrada dentro desse comprimento, de modo que a probabilidade diminui. Um nome mais adequado para $|\Psi(x, t)|^2$ é a **função de distribuição de probabilidade**, uma vez que descreve como a probabilidade de encontrar a partícula em diferentes locais é distribuída no espaço. Outro nome comum para $|\Psi(x, t)|^2$ é *densidade de probabilidade*.

Figura 40.4 Em 1926, o físico alemão Max Born (1882-1970) inventou a interpretação de que $|\Psi|^2$ é a função de distribuição de probabilidade de uma partícula que é descrita pela função de onda Ψ. Ele também cunhou o termo "mecânica quântica" (no original alemão, *Quantenmechanik*). Por suas contribuições, Born compartilhou com Walther Bothe o Prêmio Nobel de física de 1954.



Podemos utilizar a interpretação probabilística de $|\Psi|^2$ para chegar a uma melhor compreensão da Equação 40.18, a função de onda para uma partícula livre. Essa função descreve uma partícula que possui um momento definido $p = \hbar k$ na direção do eixo x e *nenhuma* incerteza no momento: $\Delta p_x = 0$. O princípio da incerteza de Heisenberg para a posição e o momento, equações 39.29, nos diz que $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$. Se Δp_x é zero, Δx deve ser infinito e não temos ideia de onde, ao longo do eixo x, a partícula pode ser encontrada (vimos um resultado semelhante para os fótons na Seção 38.4). Podemos demonstrar isso pelo cálculo da função de distribuição de probabilidade $|\Psi(x, t)|^2$: o produto de Ψ e seu *conjugado complexo* Ψ^*. Para encontrar o complexo conjugado de um número complexo, substituímos cada i por $-i$. Por exemplo, o conjugado complexo de $c = a + ib$, onde a e b são reais, é $c^* = a - ib$, de modo que $|c|^2 = c^*c = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$ (lembre-se de que $i^2 = -1$). O complexo conjugado da Equação 40.18 é

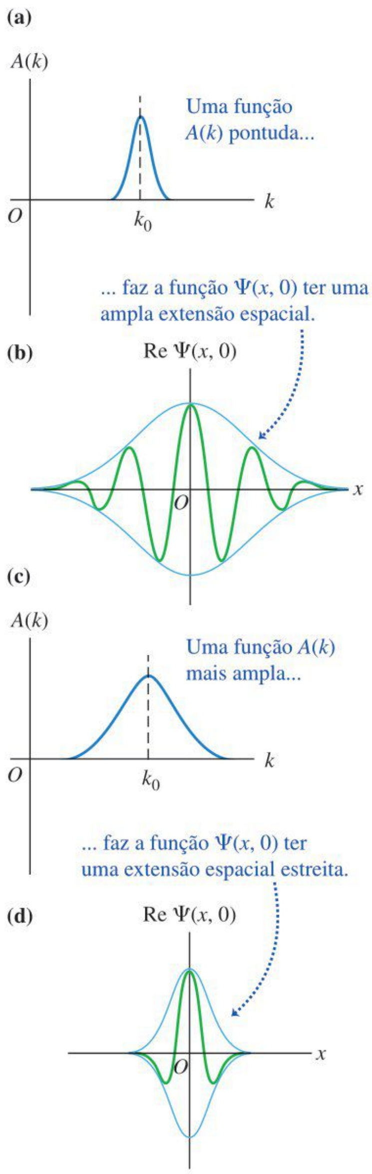
$$\Psi^*(x, t) = A^* e^{-i(kx - \omega t)} = A^* e^{-ikx} e^{i\omega t}$$

(Temos de considerar a possibilidade de que o coeficiente A possa ser, ele mesmo, um número complexo.) Dessa forma, a função de distribuição de probabilidades é

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi^*(x, t)\,\Psi(x, t) = (A^* e^{-ikx} e^{i\omega t})\,(A e^{ikx} e^{-i\omega t}) \\ &= A^* A e^0 = |A|^2 \end{aligned}$$

A função de distribuição de probabilidade não depende da posição, o que significa que existe a mesma probabilidade de encontrar a partícula *em qualquer lugar* ao longo do eixo x! Matematicamente, isso ocorre porque a função de onda senoidal $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = A[\cos(kx - \omega t) + i\,\text{sen}(kx - \omega t)]$ se estende por todo o caminho desde $x = -\infty$ até $x = +\infty$ com a mesma amplitude A. Isso também

Figura 40.7 Como variar a função $A(k)$ na expressão do pacote de ondas, Equação 40.19, muda o caráter da função de onda $\Psi(x, t)$ (mostrada aqui em um instante específico $t = 0$).



Essa integral representa uma superposição de um número muito grande de ondas, cada uma com um número de onda k diferente e uma frequência angular $\omega = \hbar k^2/2m$, cada uma com uma amplitude $A(k)$ que depende de k.

Existe uma relação importante entre as duas funções $\Psi(x, t)$ e $A(k)$, mostrada qualitativamente na **Figura 40.7**. Se a função $A(k)$ for acentuadamente pontiaguda, como na Figura 40.7a, estamos sobrepondo apenas uma estreita gama de números de onda. O pulso de onda resultante é então relativamente largo (Figura 40.7b). Mas se usarmos uma gama mais vasta de números de onda, de modo que a função $A(k)$ seja mais ampla (Figura 40.7c), o pulso da onda localizada é mais estreito (Figura 40.7d). Este é simplesmente o princípio da incerteza em ação. Uma gama estreita de k significa um intervalo estreito de $p_x = \hbar k$ e, portanto, um pequeno Δp_x; o resultado é um Δx relativamente grande. Uma ampla gama de k corresponde a um grande Δp_x, e o resultante Δx é menor. Você pode ver que o princípio da incerteza para a posição e o momento linear, $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$, é realmente apenas uma consequência das propriedades de integrais como mostra a Equação 40.19.

ATENÇÃO Ondas de matéria *versus* ondas de luz no vácuo Podemos considerar tanto um pacote de ondas que representa uma partícula quanto um pulso curto de luz de um laser como superposições de ondas de diferentes números de onda e frequências angulares. Uma diferença importante é que a velocidade da luz no vácuo é a mesma para todos os comprimentos de onda λ e, consequentemente, todos os números de onda $k = 2\pi/\lambda$, mas a velocidade de uma onda de matéria é *diferente* para diferentes comprimentos de onda. É possível observar esse fato a partir da fórmula para a velocidade das cristas das ondas em uma onda periódica, $v = \lambda f = \omega/k$. Para uma onda de matéria, $\omega = \hbar k^2/2m$, então $v = \hbar k/2m = h/2m\lambda$. Por isso, ondas com comprimentos de onda mais longos e números de onda menores viajam mais lentamente que aquelas com comprimentos de onda curtos e grandes números de onda. (Isso não deveria ser muito surpreendente. As relações de De Broglie que aprendemos na Seção 39.1 nos dizem que o comprimento de onda mais curto corresponde a um momento linear maior e, consequentemente, a uma maior velocidade.) Uma vez que as ondas senoidais individuais que compõem um pacote de ondas viajam em diferentes velocidades, a forma do pacote muda à medida que ele se move. É por isso que especificamos o tempo durante o qual os pacotes de onda nas figuras 40.6 e 40.7 são desenhados; em tempos posteriores, os pacotes tornam-se mais espalhados. Por outro lado, um pulso de ondas de luz no vácuo mantém a mesma forma em todos os momentos, porque todas as ondas senoidais que o compõem viajam juntas com a mesma velocidade.

A equação de Schrödinger unidimensional com energia potencial

A equação de Schrödinger unidimensional que apresentamos na Equação 40.15 é válida somente para partículas livres, para as quais a função de energia potencial é zero: $U(x) = 0$. Mas para um elétron dentro de um átomo, um próton dentro de um núcleo atômico e muitas outras situações reais, a energia potencial desempenha uma importante função. Para estudar o comportamento das ondas de matéria nessas situações, precisamos de uma versão da equação de Schrödinger que descreva uma partícula movendo-se na presença de uma função de energia potencial diferente de zero $U(x)$. Essa equação é

Equação de Schrödinger unidimensional geral:

Constante de Planck dividida por 2π — Função de onda da partícula

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x, t)}{\partial t} \qquad (40.20)$$

Massa da partícula — Função de energia potencial

Note que, se $U(x) = 0$, a Equação 40.20 fica reduzida à equação de Schrödinger de uma partícula livre apresentada na Equação 40.15.

Esta é a motivação por trás da Equação 40.20: se $\Psi(x, t)$ for uma função de onda senoidal para uma partícula livre, $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} = Ae^{ikx}e^{-i\omega t}$, os termos derivados da Equação 40.20 tornam-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(Ae^{ikx}e^{-i\omega t}) = -\frac{\hbar^2}{2m}(ik)^2(Ae^{ikx}e^{-i\omega t})$$
$$= \frac{\hbar^2k^2}{2m}\Psi(x,t)$$
$$i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(Ae^{ikx}e^{-i\omega t}) = i\hbar(-i\omega)(Ae^{ikx}e^{-i\omega t}) = \hbar\omega\Psi(x,t)$$

Nessas expressões $(\hbar^2k^2/2m)\Psi(x, t)$ é apenas a energia cinética $K = p^2/2m = \hbar^2k^2/2m$ multiplicada pela função de onda, e $\hbar\omega\Psi(x, t)$ é a energia total $E = \hbar\omega$ multiplicada pela função de onda. Assim, para uma função de onda desse tipo, a Equação 40.20 mostra que a energia cinética multiplicada por $\Psi(x, t)$, somada à energia potencial vezes $\Psi(x, t)$, é igual à energia total vezes $\Psi(x, t)$. Isso é equivalente ao que diz a física clássica, de que a soma da energia cinética com a energia potencial é igual à energia mecânica total: $K + U = E$.

As observações que acabamos de fazer certamente não são uma *prova* de que a Equação 40.20 está correta. A verdadeira razão pela qual sabemos que essa equação *é* correta é que ela funciona: previsões feitas com essa equação combinam com os resultados experimentais. Mais adiante neste capítulo, vamos aplicar a Equação 40.20 a várias situações físicas, cada uma com uma forma diferente da função $U(x)$.

Estados estacionários

Vimos em nossa discussão a respeito de pacotes de ondas que qualquer função de onda de partícula livre pode ser construída a partir da superposição de funções de onda senoidais na forma $\Psi(x, t) = Ae^{ikx}e^{-i\omega t}$. Cada função de onda senoidal corresponde a um estado de energia definido $E = \hbar\omega = \hbar^2k^2/2m$ e frequência angular definida $\omega = E/\hbar$, e dessa forma, podemos reescrever essas funções como $\Psi(x, t) = Ae^{ikx}e^{-iEt/\hbar}$. Se a função de energia potencial $U(x)$ for diferente de zero, essas funções de onda senoidais não satisfazem à equação de Schrödinger, Equação 40.20, e então essas funções não podem ser os "blocos de construção" básicos de funções de onda mais complicadas. No entanto, podemos ainda escrever a função de onda para um estado para uma determinada energia E na seguinte forma

$$\underbrace{\Psi(x,t)}_{\substack{\text{Função de onda dependente do tempo}\\\text{para um estado de energia definido}}} = \overbrace{\psi(x)}^{\text{Função de onda independente do tempo}}e^{-i\overbrace{E}^{\text{Energia do estado}}t/\overbrace{\hbar}^{\substack{\text{Constante de Planck}\\\text{dividida por }2\pi}}} \qquad (40.21)$$

Isso significa que a função de onda $\Psi(x, t)$ para um estado de energia definido é o produto de sua função de onda *independente do tempo* $\psi(x)$ e um fator $e^{-iEt/\hbar}$. (Para uma função de onda senoidal de uma partícula livre, $\psi(x) = Ae^{ikx}$.) Estados definidos de energia são de uma tremenda importância para a mecânica quântica. Por exemplo, para cada nível de energia em um átomo de hidrogênio (Seção 39.3) existe uma função de onda específica. É possível para um átomo estar em um estado que não tem um nível de energia definido. A função de onda para cada um desses estados pode ser escrita como uma combinação de funções de onda de energia definida, precisamente da mesma maneira que um pacote de ondas pode ser escrito como uma superposição de funções de onda senoidais de energia definida, como na Equação 40.19.

Um estado de energia definida normalmente é chamado de **estado estacionário**. Para ver de onde vem esse nome, vamos multiplicar a Equação 40.21 pelo seu complexo conjugado para encontrar a função de distribuição de probabilidade $|\Psi|^2$:

$$\begin{aligned} |\Psi(x,t)|^2 &= \Psi^*(x,t)\Psi(x,t) = [\psi^*(x)e^{+iEt/\hbar}][\psi(x)e^{-iEt/\hbar}] \\ &= \psi^*(x)\psi(x)e^{(+iEt/\hbar)+(-iEt/\hbar)} = |\psi(x)|^2 e^0 \\ &= |\psi(x)|^2 \end{aligned} \tag{40.22}$$

Uma vez que $|\psi(x)|^2$ não depende do tempo, a Equação 40.22 mostra que o mesmo deve ser válido para a função de distribuição de probabilidade $|\Psi(x, t)|^2$. Isso justifica o termo "estado estacionário" para um estado de energia definida.

ATENÇÃO Um estado estacionário não significa uma partícula estacionária Dizer que uma partícula está em um estado estacionário *não* significa que a partícula se encontra em repouso. É a *distribuição de probabilidade* (ou seja, a probabilidade relativa de encontrar a partícula em várias posições), e não a própria partícula, que é estacionária.

A equação de Schrödinger, Equação 40.20, torna-se um pouco mais simples para os estados estacionários. Para ver isso, substituímos a Equação 40.21 na Equação 40.20:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2[\psi(x)e^{-iEt/\hbar}]}{\partial x^2} + U(x)\psi(x)e^{-iEt/\hbar} = i\hbar\frac{\partial[\psi(x)e^{-iEt/\hbar}]}{\partial t}$$

A derivada no primeiro termo do lado esquerdo é em relação a x, e então o fator $e^{-iEt/\hbar}$ vai para fora da derivada. Assim sendo, calculamos a derivada em relação a t no lado direito da equação:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}e^{-iEt/\hbar} + U(x)\psi(x)e^{-iEt/\hbar} &= i\hbar\left(\frac{-iE}{\hbar}\right)[\psi(x)e^{-iEt/\hbar}] \\ &= E\psi(x)e^{-iEt/\hbar} \end{aligned}$$

Se dividimos ambos os lados dessa equação por $e^{-iEt/\hbar}$, obtemos

Equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo:

Constante de Planck dividida por 2π

Função de onda independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{40.23}$$

Massa da partícula

Função de energia potencial

Energia do estado

Esta é a chamada **equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo**. O fator dependente de tempo $e^{-iEt/\hbar}$ não aparece, e a Equação 40.23 envolve apenas a função de onda $\psi(x)$ independente do tempo. Vamos dedicar grande parte deste capítulo para resolver essa equação a fim de encontrar a energia definitiva, funções de onda de estado estacionário $\psi(x)$ e os valores correspondentes de E — isto é, as energias dos níveis permitidos — para diferentes situações físicas.

EXEMPLO 40.2 UM ESTADO ESTACIONÁRIO

Considere a função de onda $\psi(x) = A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx}$, onde k é positivo. Essa é uma função de onda válida de uma partícula livre em estado estacionário independente de tempo? Qual a energia correspondente a essa função de onda?

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: uma função de onda válida de uma partícula livre em estado estacionário deve satisfazer à equação de Schrödinger independente de tempo, a Equação 40.23, com

(*Continua*)