(*Continuação*)

$U(x) = 0$. Para testar a função dada $\psi(x)$, simplesmente vamos substituí-la dentro do lado esquerdo da equação. Se o resultado for uma constante multiplicada por $\psi(x)$, então a função de onda de fato é uma solução e a constante é igual à partícula de energia E.

EXECUTAR: substituindo $\psi(x) = A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx}$ e $U(x) = 0$ na Equação 40.23, obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2(A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx})}{dx^2}$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}[(ik)^2A_1e^{ikx} + (-ik)^2A_2e^{-ikx}]$$
$$= \frac{\hbar^2k^2}{2m}(A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi(x)$$

O resultado é uma constante multiplicada por $\psi(x)$, então de fato $\psi(x)$ é uma função de onda de uma partícula livre em estado estacionário. A comparação com a Equação 40.23 mostra que a constante no lado direito é a partícula de energia: $E = \hbar^2k^2/2m$.

AVALIAR: observe que $\psi(x)$ é uma *superposição* de duas funções de onda diferentes: uma função (A_1e^{ikx}) que representa uma partícula com momento linear de magnitude $p = \hbar k$ movendo-se na direção positiva do eixo x e uma função (A_2e^{-ikx}) que representa uma partícula com o momento linear de mesma magnitude movendo-se na direção negativa do eixo x. Dessa forma, enquanto a função de onda combinada $\psi(x)$ representa um estado estacionário com uma energia definida, esse estado *não* tem um momento linear definido. Veremos na Seção 40.2 que essa função de onda pode representar uma *onda estacionária*, e ainda situações em que tais ondas de matéria podem surgir.

TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 40.1 O pacote de ondas da Equação 40.19 representa um estado estacionário? **|**

40.2 PARTÍCULA EM UMA CAIXA

Um problema importante na mecânica quântica é como usar uma equação de Schrödinger independente de tempo, a Equação 40.23, para determinar os possíveis níveis de energia e as funções de onda correspondentes aplicáveis em vários sistemas. Isso significa que, para uma dada função de energia potencial $U(x)$, quais são as funções de onda permitidas em estado estacionário $\psi(x)$ e quais são suas energias E correspondentes?

Na Seção 40.1, resolvemos esse problema para o caso de $U(x) = 0$, que corresponde a uma partícula *livre*. As funções de onda permitidas e suas energias correspondentes são:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \qquad E = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \qquad \text{(partícula livre)} \tag{40.24}$$

O número de onda k é igual a $2\pi/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda. Verificamos que k pode assumir qualquer valor real; portanto, a energia E de uma partícula livre pode assumir qualquer valor de zero ao infinito. Além disso, a probabilidade de encontrar uma partícula é igual para qualquer valor de x de $-\infty$ a $+\infty$.

Agora vamos estudar um modelo simples em que uma partícula está *confinada*, de modo a não poder escapar para o infinito, estando presa em uma região restrita do espaço. Nosso sistema consiste em uma partícula confinada entre duas paredes rígidas separadas por uma distância L (**Figura 40.8**). O movimento acontece apenas em uma dimensão, com a partícula se deslocando ao longo apenas do eixo x e as paredes em $x = 0$ e $x = L$. A energia potencial correspondente às paredes rígidas é infinita, e a partícula não pode escapar; entre as paredes, a energia potencial é zero (**Figura 40.9**). Essa situação é frequentemente descrita por meio da expressão **"partícula em uma caixa"**. Esse modelo pode representar um elétron livre para se mover dentro de uma molécula comprida e retilínea ou ao longo de um fio bastante fino.

Figura 40.8 Visão newtoniana de uma partícula em uma caixa.

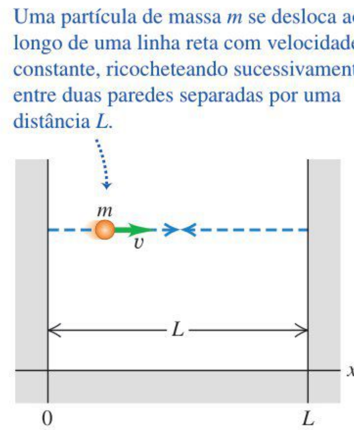
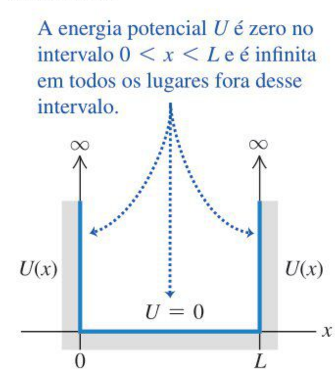


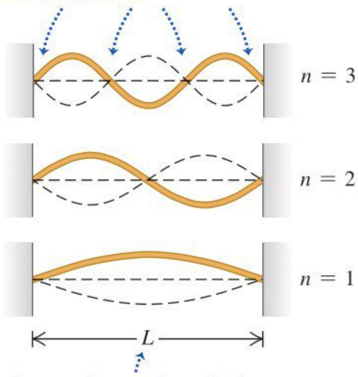
Figura 40.9 A função energia potencial de uma partícula em uma caixa.



Funções de onda para uma partícula em uma caixa

Para resolver a equação de Schrödinger nesse sistema, começamos com algumas restrições sobre a função de onda $\psi(x)$ da partícula. Como a partícula está confinada à região $0 \leq x \leq L$, esperamos que a função de distribuição de probabilidade

Figura 40.10 Modos normais de vibração em uma corda de comprimento L, com extremidades fixas.



$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$ e que a função de onda $\psi(x)$ seja zero fora dessa região. Isso está de acordo com a equação de Schrödinger: se o termo $U(x)\psi(x)$ na Equação 40.23 deve ser finito, então $\psi(x)$ deve ser zero quando $U(x)$ é infinito.

Além disso, $\psi(x)$ deve ser uma função *contínua* para que seja uma solução matematicamente aceitável para a equação de Schrödinger. Sendo assim, $\psi(x)$ deve ser igual a zero nas fronteiras da região $x = 0$ e $x = L$. As duas últimas condições são conhecidas como as *condições de contorno* do problema. Elas devem lhe parecer familiares, visto que são as mesmas condições que usamos para determinar os modos normais em uma corda vibrante na Seção 15.8 (**Figura 40.10**). Talvez seja necessária uma revisão dessa parte da matéria.

Uma condição adicional é que, para calcular a segunda derivada $d^2\psi(x)/dx^2$ na Equação 40.23, a *primeira* derivada $d\psi(x)/dx$ também deve ser contínua, a não ser nos pontos em que a energia potencial se torna infinita (como acontece nas paredes da caixa). Essa condição é análoga à de que uma corda vibrante, como as mostradas na Figura 40.10, não pode apresentar nós (o que corresponderia a uma descontinuidade na primeira derivada da função de onda), a não ser nas extremidades da corda.

Resolvemos agora para as funções de onda na região $0 \le x \le L$ sob as condições anteriormente citadas. Nessa região, $U(x) = 0$; portanto, $\psi(x)$ nessa região deve satisfazer a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad \text{(partícula em uma caixa)} \tag{40.25}$$

A Equação 40.25 é a *mesma* equação de Schrödinger que aplicamos a uma partícula livre, de forma que é tentador concluir que as funções de onda e energias são dadas pela Equação 40.24. É verdade que $\psi(x) = Ae^{ikx}$ satisfaz à equação de Schrödinger com $U(x) = 0$, é contínua e produz uma primeira derivada contínua $d\psi(x)/dx = ikAe^{ikx}$. Entretanto, essa função de onda *não* satisfaz às condições de contorno em que $\psi(x)$ deve ser zero em $x = 0$ e $x = L$: em $x = 0$, a função de onda na Equação 40.24 é igual a $Ae^0 = A$, e em $x = L$ é igual a Ae^{ikL}. (Essas funções seriam iguais a zero se $A = 0$, mas nesse caso a função de onda seria igual a zero e não existiria nenhuma partícula!)

Para sair desse dilema, precisamos nos lembrar do Exemplo 40.2 (Seção 40.1), em que descobrimos que uma solução de um estado estacionário mais geral para a equação de Schrödinger independente de tempo, com $U(x) = 0$, é

$$\psi(x) = A_1e^{ikx} + A_2e^{-ikx} \tag{40.26}$$

Essa função de onda é uma superposição de duas ondas: uma que se desloca no sentido $+x$ com amplitude A_1 e outra que se desloca no sentido $-x$ com o mesmo número de onda, porém com amplitude A_2. Essa situação é análoga à de ondas estacionárias em uma corda (Figura 40.10), que podemos encarar como a superposição de duas ondas senoidais propagando-se em sentidos opostos (veja a Seção 15.7). A energia que corresponde à Equação 40.26 é $E = \hbar^2k^2/2m$, da mesma forma que para uma única onda.

Para verificar se a função de onda dada pela Equação 40.26 pode satisfazer às condições de contorno, primeiro vamos reescrevê-la em termos de senos e cossenos usando a fórmula de Euler, Equação 40.17:

$$\begin{aligned}\psi(x) &= A_1(\cos kx + i \operatorname{sen} kx) + A_2[\cos(-kx) + i \operatorname{sen}(-kx)]\\ &= A_1(\cos kx + i \operatorname{sen} kx) + A_2(\cos kx - i \operatorname{sen} kx)\\ &= (A_1 + A_2)\cos kx + i(A_1 - A_2)\operatorname{sen} kx\end{aligned} \tag{40.27}$$

Em $x = 0$, obtemos $\psi(0) = A_1 + A_2$, que deve ser igual a zero para satisfazer à condição de contorno nesse ponto. Assim, $A_2 = -A_1$, e a Equação 40.27 se torna

$$\psi(x) = 2iA_1 \text{ sen } kx = C \text{ sen } kx \qquad (40.28)$$

Simplificamos a expressão introduzindo a constante $C = 2iA_1$. (Voltaremos a falar dessa constante mais tarde.) Podemos também satisfazer à segunda condição de contorno em que $\psi = 0$ em $x = L$ escolhendo valores de k de modo que $kL = n\pi$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$). Dessa forma, a Equação 40.28 fornece funções de onda de um estado estacionário para uma partícula em uma caixa na região $0 \le x \le L$. (Fora dessa região, $\psi(x) = 0$.) Os valores possíveis de k e do comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k$ são

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2L}{n} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (40.29)$$

Assim como ocorre com uma corda (Figura 40.10), o comprimento L da região é um número inteiro de metades de comprimento de ondas.

Níveis de energia para uma partícula em uma caixa

Os níveis de energia possíveis para uma partícula em uma caixa são dados por $E = \hbar^2k^2/2m = p^2/2m$, onde $p = \hbar k = (h/2\pi)(2\pi/\lambda) = h/\lambda$ é o módulo do momento linear de uma partícula livre com número de onda k e comprimento de onda λ. Isso faz sentido, já que dentro da região $0 \le x \le L$ a energia potencial é zero e a energia é toda cinética. Para cada valor de n, há valores correspondentes de p, λ e E; vamos designá-los por p_n, λ_n e E_n. Juntando tudo, obtemos

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{nh}{2L} \qquad (40.30)$$

Então os níveis de energia para uma partícula em uma caixa são

Níveis de energia para uma partícula em uma caixa

Magnitude do momento linear — Constante de Planck — Constante de Planck dividida por 2π

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{8mL^2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (40.31)$$

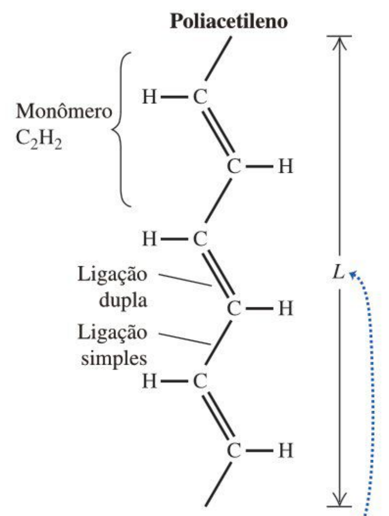
Massa da partícula — Comprimento da caixa — Número quântico

Cada nível de energia tem seu próprio valor de número quântico n e uma função de onda correspondente, que designamos por ψ_n. Quando substituímos k na Equação 40.28 pela expressão $n\pi/L$ da Equação 40.29, encontramos

$$\psi_n(x) = C \text{ sen } \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (40.32)$$

O diagrama de níveis de energia na **Figura 40.11a** mostra os cinco níveis mais baixos para uma partícula em uma caixa. Os níveis de energia cada vez mais elevados são proporcionais a n^2, então espaços maiores são cada vez mais espaçados entre si. Há um número infinito de níveis porque as paredes são perfeitamente rígidas; mesmo uma partícula de energia cinética infinitamente grande permanece confinada dentro da caixa. A Figura 40.11b mostra gráficos das funções de onda $\psi(x)$ para $n = 1, 2, 3, 4$ e 5. Note que essas funções parecem idênticas às das ondas estacionárias em uma corda (Figura 40.10).

Aplicação Partículas na "caixa" de um polímero Poliacetileno faz parte de uma classe de moléculas orgânicas de cadeia longa que conduzem eletricidade ao longo de seu comprimento. A molécula é constituída por um grande número de unidades (C_2H_2), chamadas *monômeros* (apenas três monômeros são mostrados aqui). Os elétrons podem se mover livremente ao longo do comprimento da molécula, mas não perpendicularmente ao comprimento, de modo que a molécula é como uma "caixa" unidimensional de elétrons. O comprimento L da molécula depende do número de monômeros. A experiência mostra que os níveis de energia permitidos estão bem de acordo com a Equação 40.31: quanto maior for o número de monômeros e quanto maior for o comprimento L, mais baixos serão os níveis de energia e menor o espaçamento entre esses níveis.



Elétrons são confinados ao comprimento L da molécula (como partículas em uma caixa).

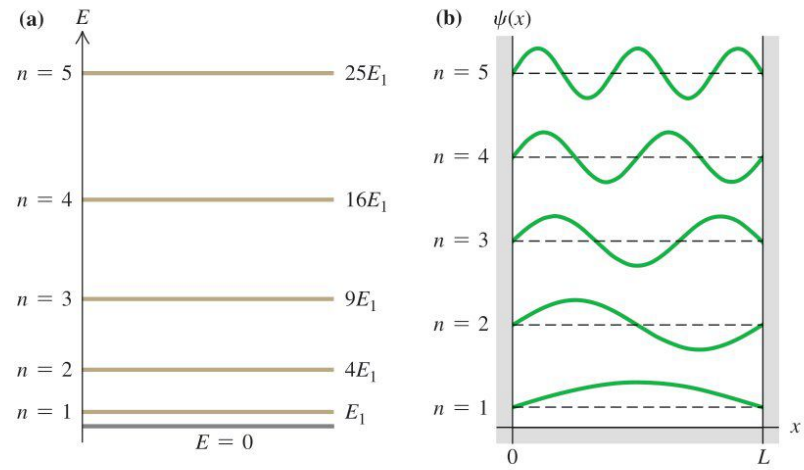


Figura 40.11 (a) Diagrama dos níveis de energia para a partícula confinada em uma caixa. Cada energia é igual a n^2E_1, onde E_1 é a energia do nível fundamental. (b) Funções de onda para a partícula confinada em uma caixa, para $n = 1, 2, 3, 4$ e 5. **ATENÇÃO:** os cinco gráficos foram postos verticalmente para melhor clareza, assim como na Figura 40.10. Cada uma das linhas horizontais tracejadas representa a função $\psi = 0$ para a respectiva função de onda.

ATENÇÃO **Uma partícula em uma caixa não pode ter energia zero.** Note que a energia de uma partícula em uma caixa *não pode* ser zero. A Equação 40.31 mostra que $E = 0$ exigiria $n = 0$, mas substituindo-se $n = 0$ na Equação 40.32 obtém-se uma função de onda igual a zero. Como uma partícula é descrita por uma função de onda não nula, significa que não pode haver uma partícula com $E = 0$. Esta é uma consequência do princípio da incerteza de Heisenberg: uma partícula em um estado de energia zero teria um valor definido de momento linear (precisamente zero), então a incerteza de sua posição seria infinita e a partícula poderia ser encontrada em qualquer lugar ao longo do eixo x. Mas isso é impossível, uma vez que uma partícula em uma caixa só pode ser encontrada entre $x = 0$ e $x = L$. Sendo assim, $E = 0$ não é permitido. Por outro lado, as funções de onda de estado estacionário permitidas com $n = 1, 2, 3,...$ não representam estados de momento linear definido (cada um é uma mistura igual de um estado de momentum $x + p_n = nh/2L$ e um estado de momentum $x - p_n = -nh/2L$). Assim, cada estado estacionário tem a incerteza de seu momento linear diferente de zero, consistente com ter uma incerteza de posição finita.

EXEMPLO 40.3 ELÉTRON EM UMA CAIXA DO TAMANHO DE UM ÁTOMO

Encontre os dois primeiros níveis de energia para um elétron confinado a uma caixa unidimensional com $5{,}0 \times 10^{-10}$ m de diâmetro (cerca do diâmetro de um átomo).

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: este problema utiliza os conceitos que estudamos nesta seção, relativos a uma partícula em uma caixa. Os dois primeiros níveis de energia correspondem a $n = 1$ e $n = 2$ na Equação 40.31.

EXECUTAR: de acordo com a Equação 40.31,

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{(6{,}626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^2}{8(9{,}109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg})\,(5{,}0 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})^2}$$

$$= 2{,}4 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 1{,}5\ \mathrm{eV}$$

$$E_2 = \frac{2^2h^2}{8mL^2} = 4E_1 = 9{,}6 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} = 6{,}0\ \mathrm{eV}$$

AVALIAR: a diferença entre os dois primeiros níveis de energia é $E_2 - E_1 = 4{,}5$ eV. Um elétron confinado em uma caixa é bastante diferente de um elétron confinado em um átomo. Contudo, é interessante notar que a energia obtida neste exemplo possui a mesma ordem de grandeza do nível de energia realmente existente em um átomo.

Você pode demonstrar isso para um próton ou um nêutron ($m = 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg) confinado em uma caixa cuja largura seja $1{,}1 \times 10^{-14}$ m (o diâmetro de um núcleo atômico médio), as energias dos dois primeiros níveis são cerca de um milhão de vezes maiores: $E_1 = 1{,}7 \times 10^6$ eV $= 1{,}7$ MeV, $E_2 = 4E_1 = 6{,}8$ MeV, $E_2 - E_1 = 5{,}1$ MeV. Isso nos fornece uma pista para entender a razão pela qual as energias envolvidas em reações nucleares (que envolvem transições entre níveis de energia dentro do núcleo do átomo) liberam muito mais energia que reações químicas (que envolvem transições entre níveis de energia de elétrons em átomos). Finalmente, podemos mostrar (veja o Exercício 40.9) que os níveis de energia de uma bola de bilhar ($m = 0{,}2$ kg) confinada em uma caixa de 1,3 m de comprimento — o tamanho de uma mesa de bilhar — são separados por cerca de 5×10^{-67} J. Os efeitos quânticos não afetam seu jogo.

Probabilidade e normalização

Vamos analisar mais detalhadamente as funções de onda para uma partícula em uma caixa, lembrando da interpretação da função de onda ψ como uma *probabilidade*, conforme discutimos na Seção 40.1. Em nossa situação unidimensional, a grandeza $|\psi(x)|^2 dx$ é proporcional à probabilidade de que a partícula seja encontrada dentro de um pequeno intervalo dx ao redor de x. Para uma partícula em uma caixa,

$$|\psi(x)|^2 dx = C^2 \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

Os gráficos tanto de $\psi(x)$ quanto de $|\psi(x)|^2$ são mostrados na **Figura 40.12** para $n = 1$, 2 e 3. Notamos que nem todas as posições apresentam a mesma probabilidade. Isso contradiz a previsão da mecânica clássica segundo a qual todas as posições entre $x = 0$ e $x = L$ são igualmente prováveis. Vemos, na Figura 40.12b, que $|\psi(x)|^2 = 0$ em alguns pontos, de modo que a probabilidade de encontrar a partícula exatamente nesses pontos é igual a zero. Não se preocupe; o princípio da incerteza já mostrou que não podemos determinar posições com exatidão. Devemos localizar a partícula apenas em um intervalo entre $x = 0$ e $x = L$.

A partícula deve ser encontrada em *algum lugar* no eixo x, ou seja, entre $x = -\infty$ e $x = +\infty$. Portanto, a *soma* de todas as probabilidades de todos os elementos dx de todos os pontos (a probabilidade *total* de encontrar a partícula) deve ser igual a 1. Essa é a condição de normalização que discutimos na Seção 40.1:

Condição de normalização, função de onda independente de tempo:

Integral sobre todo x

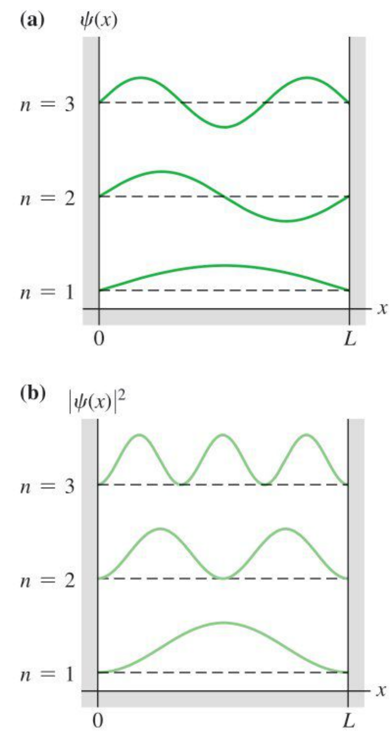
Função de onda independente de tempo

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 \, dx = 1 \qquad (40.33)$$

Função de distribuição de probabilidade

Probabilidade de que a partícula esteja *em algum lugar* sobre o eixo x

Figura 40.12 Gráficos de (a) $\psi(x)$ e (b) $|\psi(x)|^2$ para as primeiras três funções de onda ($n = 1$, 2 e 3) para uma partícula em uma caixa. As linhas tracejadas na horizontal representam $\psi(x) = 0$ e $|\psi(x)|^2 = 0$ para cada um dos três níveis. O valor de $|\psi(x)|^2 dx$ em cada ponto é a probabilidade de encontrar a partícula em um pequeno intervalo dx em volta do ponto. Como na Figura 40.11b, os três gráficos em cada parte foram postos na vertical para maior clareza.



Dizemos que uma função de onda é *normalizada* quando ela possui uma constante C como a indicada na Equação 40.32, que foi calculada de modo a obter a probabilidade total igual a 1, como indicado na Equação 40.33. Para uma função de onda normalizada, $|\psi(x)|^2 dx$ não é meramente proporcional à probabilidade de encontrar a partícula, mas é exatamente *igual* à probabilidade de encontrar a partícula no intervalo entre as coordenadas x e $x + dx$. Esse é o motivo pelo qual chamamos $|\psi(x)|^2$ de função de distribuição de probabilidade. (Na Seção 40.1, chamamos $|\Psi(x, t)|^2$ de função de distribuição de probabilidade. Para o caso de uma função de onda em estado estacionário, porém, $|\Psi(x, t)|^2$ é igual a $|\psi(x)|^2$.)

Vamos agora normalizar a função de onda $\psi_n(x)$ dada pela Equação 40.32. Visto que $\psi_n(x)$ é igual a zero, exceto entre $x = 0$ e $x = L$, a Equação 40.33 se torna

$$\int_0^L C^2 \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} \, dx = 1 \qquad (40.34)$$

Podemos calcular essa integral usando a identidade trigonométrica $\operatorname{sen}^2 \theta = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\theta)$; o resultado é $C^2L/2$. Portanto, nossa interpretação da probabilidade calculada pela função de onda exige que $C^2L/2 = 1$ ou $C = (2/L)^{1/2}$; a constante C *não* é arbitrária. (Esse resultado contrasta com o problema clássico da corda vibrante, onde a constante C representa uma amplitude que depende das condições iniciais.) Então as funções de onda em estado estacionário normalizadas para uma partícula em uma caixa são: