

Funções de onda em estado estacionário para uma partícula em uma caixa

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (40.35)$$

Número quântico
Comprimento da caixa

EXEMPLO 40.4 UMA FUNÇÃO DE ONDA NÃO SENOIDAL?

(a) Mostre que $\psi(x) = Ax + B$, com A e B constantes, é uma solução da equação de Schrödinger para um nível de energia $E = 0$ de uma partícula em uma caixa. (b) Que limites as condições de contorno em $x = 0$ e $x = L$ estabelecem sobre as constantes A e B ?

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: este problema usa a ideia de que qualquer função de onda fisicamente razoável deve satisfazer tanto à equação de Schrödinger quanto às condições de contorno. Na parte (a), substituímos $\psi(x)$ na equação de Schrödinger para uma partícula em uma caixa, Equação 40.25, a fim de verificar se essa função é uma solução. Na parte (b), impomos que $\psi(x)$ seja igual a zero em $x = 0$ e em $x = L$.

EXECUTAR: (a) de acordo com a Equação 40.25, a equação de Schrödinger para o nível de energia $E = 0$ para uma partícula em uma caixa é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) = 0$$

na região $0 \leq x \leq L$. Derivando $\psi(x) = Ax + B$ duas vezes em relação a x , obtemos $d^2\psi(x)/dx^2 = 0$, então o lado esquerdo da equação é zero, e $\psi(x) = Ax + B$ é uma solução da equação de Schrödinger para $E = 0$. (Note que tanto $\psi(x)$ quanto sua derivada $d\psi(x)/dx = A$ são funções contínuas, como deveriam ser.)

(b) Aplicando a condição de contorno em $x = 0$, obtemos $\psi(0) = B = 0$, e então $\psi(x) = Ax$. Aplicando a condição de contorno em $x = L$, obtemos $\psi(L) = AL = 0$; portanto, $A = 0$. Assim, $\psi(x) = 0$ tanto dentro da caixa ($0 \leq x \leq L$) como *fora dela*, e há *zero* probabilidade de se encontrar a partícula em qualquer lugar com essa função de onda. Dessa forma, $\psi(x) = Ax + B$ *não* é uma função de onda válida em termos físicos.

AVALIAR: a moral dessa história é que há muitas funções que satisfazem à equação de Schrödinger em uma dada situação física, mas a maioria delas — inclusive a função considerada aqui — deve ser rejeitada por não satisfazer às condições de contorno.

Dependência do tempo

As funções de onda $\psi_n(x)$ na Equação 40.35 dependem apenas da coordenada espacial x . A Equação 40.21 mostra que, se $\psi(x)$ é a função de onda para um estado definido de energia E , a função de onda dependente do tempo é $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$. Portanto, as funções de onda *dependentes do tempo* para um estado estacionário, para uma partícula em uma caixa, são

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (40.36)$$

Nessa expressão, as energias E_n são dadas pela Equação 40.31. Quanto maior for o número quântico n , maior será a frequência angular $\omega_n = E_n/\hbar$ pela qual a função de onda oscila. Note que, como $|e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = e^{+iE_n t/\hbar} e^{-iE_n t/\hbar} = e^0 = 1$, então a função de distribuição de probabilidade $|\Psi(x, t)|^2 = (2/L)\operatorname{sen}^2(n\pi x/L)$ é independente do tempo e *não* oscila. (Lembre-se de que este é o motivo por que dizemos que esses estados de energia são *estacionários*.)

TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 40.2 Se uma partícula em uma caixa está no nível de energia de ordem n , qual é o valor médio do componente x de seu momento linear p_x ? (i) $nh/2L$; (ii) $(\sqrt{2}/2)nh/L$; (iii) $(1/\sqrt{2})nh/L$; (iv) $[1/(2\sqrt{2})]nh/L$; (v) zero. **I**

40.3 POÇOS DE POTENCIAL

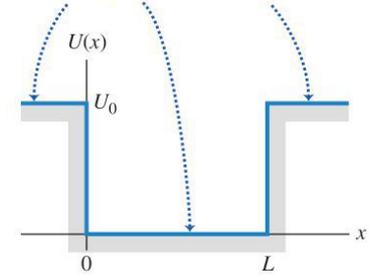
Um **poço de potencial** é uma função energia potencial $U(x)$ que possui um mínimo. Introduzimos esse termo na Seção 7.5 e também o utilizamos em nossa discussão do movimento periódico no Capítulo 13. Na mecânica newtoniana, uma partícula presa em um poço de potencial pode oscilar com movimento periódico.

Nossa primeira aplicação da equação de Schrödinger, a partícula em uma caixa, envolvia um poço de potencial rudimentar com uma função $U(x)$ igual a zero dentro de um intervalo e igual a infinito em qualquer ponto fora desse intervalo. Conforme discutimos na Seção 40.2, essa função ocorre em algumas situações existentes na natureza, porém a correspondência é apenas aproximada.

Uma melhor aproximação para diversas situações físicas é um **poço finito**, que é um poço de potencial com lados retilíneos, porém com altura *finita*. A **Figura 40.13** mostra uma função energia potencial igual a zero no intervalo $0 \leq x \leq L$ e que possui um valor U_0 em qualquer ponto fora desse intervalo. Essa função geralmente é chamada de **poço de potencial quadrado**, que pode servir como um modelo simples de um elétron confinado em uma placa metálica de espessura L se deslocando perpendicularmente à superfície da placa. O elétron pode se mover livremente no interior do metal, mas terá de escalar uma barreira de potencial de altura U_0 para escapar de cada superfície do metal. A energia U_0 é relacionada com a *função trabalho*, conforme discutimos na Seção 38.1, em conexão com o efeito fotoelétrico. A versão do poço de potencial em três dimensões pode ser aplicada para descrever aproximadamente o movimento de prótons e nêutrons no interior de núcleos.

Figura 40.13 Um poço de potencial quadrado.

A energia potencial U é zero no intervalo $0 \leq x \leq L$ e apresenta valor constante U_0 em todos os pontos fora desse intervalo.



Estados ligados de um poço de potencial quadrado

Na mecânica newtoniana, a partícula fica presa (localizada) em um poço quando sua energia total E é menor que a energia U_0 . Na mecânica quântica, esse estado localizado em geral é chamado de **estado ligado**. Todos os estados são ligados quando o poço de potencial possui profundidade infinita, assim como descrevemos na Seção 40.2. Para um poço de potencial finito, como mostrado na Figura 40.13, se E for maior que U_0 , a partícula *não* está ligada.

Vamos ver como resolver a equação de Schrödinger para os estados ligados de um poço de potencial quadrado. Nosso objetivo é encontrar as energias e funções de onda correspondentes ao caso $E < U_0$. O tratamento mais simples consiste em considerar separadamente as regiões para as quais $U = 0$ e $U = U_0$. Dentro do poço quadrado ($0 \leq x \leq L$), onde $U = 0$, a equação de Schrödinger independente de tempo é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad (40.37)$$

Essa é a mesma que a Equação 40.25 da Seção 40.2, que descreve uma partícula em uma caixa. Assim como na Seção 40.2, podemos expressar as soluções dessa equação como combinações de $\cos kx$ e $\sin kx$, onde $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. Podemos reescrever a relação entre E e k como $k = \sqrt{2mE} / \hbar$. Assim, dentro do poço quadrado, temos

$$\psi(x) = A \cos\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) + B \sin\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) \quad (\text{dentro do poço}) \quad (40.38)$$

onde A e B são constantes. Até o momento, a solução se parece com a da partícula em uma caixa, como discutimos na Seção 40.2. A diferença é que, para um poço de potencial quadrado, a energia potencial do poço não é infinita, então a função de onda $\psi(x)$ fora do poço *não* é zero.

Nas regiões fora do poço ($x < 0$ e $x > L$), a função de energia potencial na equação de Schrödinger independente do tempo é $U = U_0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U_0\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x) \quad (40.39)$$

A grandeza $U_0 - E$ é positiva, então as soluções dessa equação são funções exponenciais, em vez de senos e cossenos. Usando a letra grega κ para designar abreviadamente a grandeza positiva $[2m(U_0 - E)]^{1/2}/\hbar$ e assumindo κ como positivo, podemos escrever a solução na forma

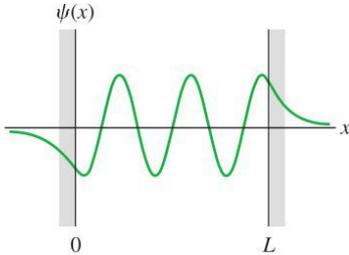
$$\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \quad (\text{fora do poço}) \quad (40.40)$$

onde C e D são constantes com valores diferentes para as regiões $x < 0$ e $x > L$. Note que não pode ser permitido que ψ aproxime-se do infinito, com $x \rightarrow \infty$ ou $x \rightarrow -\infty$. (Se isso acontecer, não poderíamos satisfazer à condição de normalização da Equação 40.33.) Isso significa que, na Equação 40.40, devemos ter $D = 0$ para $x < 0$ e $C = 0$ para $x > L$.

Nossos cálculos até agora mostram que as funções de onda de estado ligado de um poço finito são senoidais dentro do poço (Equação 40.38) e exponenciais fora dele (Equação 40.40). Devemos *combinar* as funções de onda dentro e fora do poço, de modo que satisfaçam às condições de contorno, conforme discutimos na Seção 40.2: $\psi(x)$ e $d\psi(x)/dx$ devem ser contínuas nas fronteiras ($x = 0$ e $x = L$). Se a função de onda $\psi(x)$ ou sua derivada $d\psi(x)/dx$ fossem descontínuas em um dado ponto, então $d^2\psi(x)/dx^2$ seria *infinita* nesse ponto. No entanto, isso violaria a equação de Schrödinger independente do tempo, a Equação 40.23, segundo a qual em todo ponto $d^2\psi(x)/dx^2$ é proporcional a $U - E$. Para um poço finito, $U - E$ possui valor finito em qualquer ponto, portanto $d^2\psi(x)/dx^2$ também deve apresentar um valor finito em qualquer ponto.

Somente para determinados valores da energia total E é possível igualar os valores da função de onda exponencial com a senoidal nas extremidades do poço, de modo que essa exigência determina os níveis de energia do poço quadrado finito. Não existe nenhuma fórmula simples para os níveis de energia como no caso do poço de profundidade infinita. O cálculo desses níveis é um problema matemático bastante complexo, que necessita da solução de uma equação transcendental mediante o uso de aproximações numéricas; não forneceremos detalhes dessa solução. Na **Figura 40.14**, mostramos a forma geral de uma função de onda possível. As características mais marcantes dessa função de onda são suas “extremidades exponenciais”, que se estendem para fora do poço, penetrando em regiões proibidas pela mecânica newtoniana (porque nessas regiões a partícula teria energia cinética negativa). Notamos que existe alguma probabilidade de encontrar a partícula *fora* do poço de potencial, embora pela mecânica newtoniana isso seja impossível. Estudaremos esse efeito curioso na Seção 40.4.

Figura 40.14 Uma função de onda possível para uma partícula em um poço de potencial finito. A função de onda é senoidal dentro do poço ($0 \leq x \leq L$) e exponencial fora do poço. Tende assintoticamente a zero para valores elevados de $|x|$. As funções devem se unir continuamente nas fronteiras $x = 0$ e $x = L$; a função de onda e sua derivada devem ser contínuas.



EXEMPLO 40.5 FORA DE UM POÇO FINITO

(a) Mostre que a Equação 40.40, $\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$, de fato é uma solução para a equação de Schrödinger independente de tempo fora de um poço finito de altura U_0 . (b) O que acontece a $\psi(x)$ no limite $U_0 \rightarrow \infty$?

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: na parte (a), tentamos a função dada $\psi(x)$ na equação de Schrödinger independente de tempo para $x < 0$ e para $x > L$, Equação 40.39. Na parte (b), notamos que, no limite $U_0 \rightarrow \infty$, o poço finito se torna um poço *infinito*, assim como uma partícula em uma caixa (Seção 40.2). Assim, nesse limite as funções de onda fora do poço finito têm de reduzir até as funções de onda fora da caixa.

EXECUTAR: (a) temos de mostrar que $\psi(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ satisfaz a $d^2\psi(x)/dx^2 = [2m(U_0 - E)/\hbar^2]\psi(x)$. Relembrando que $(d/du)e^{au} = ae^{au}$ e $(d^2/du^2)e^{au} = a^2e^{au}$, o lado esquerdo da equação de Schrödinger fica então

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} &= \frac{d^2}{dx^2}(Ce^{\kappa x}) + \frac{d^2}{dx^2}(De^{-\kappa x}) \\ &= C\kappa^2 e^{\kappa x} + D(-\kappa)^2 e^{-\kappa x} \\ &= \kappa^2(Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}) = \kappa^2\psi(x) \end{aligned}$$

Uma vez que, pela Equação 40.40, $\kappa^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$, isso é igual ao lado direito da equação. A equação é satisfeita e $\psi(x)$ é a solução.

(b) Na medida em que U_0 se aproxima do infinito, κ também se aproxima do infinito. Na região em que $x < 0$, $\psi(x) = Ce^{\kappa x}$. Na medida em que $\kappa \rightarrow \infty$, $\kappa x \rightarrow -\infty$ (uma vez que x é negativo), e $e^{\kappa x} \rightarrow 0$, então a função de onda se aproxima de zero para todo $x < 0$. Da mesma forma, podemos mostrar que a função de onda também se aproxima de zero para todo $x > L$. Isso é o que acabamos de mostrar na Seção 40.2; a função de onda para uma partícula em uma caixa tem de ser zero fora da caixa.

(Continua)

(Continuação)

AVALIAR: nosso resultado na parte (b) mostra que o poço quadrado infinito é um *caso restrito* de um poço finito. Temos visto muitos casos na mecânica newtoniana nos quais é importante

considerar casos restritos (como os exemplos 5.11 e 5.13 na Seção 5.2). Casos restritos são igualmente importantes na mecânica quântica.

Comparação entre um poço quadrado finito e um poço infinito

Vamos continuar nossa comparação entre um poço de potencial finito e um poço de profundidade infinita que iniciamos no Exemplo 40.5. Em primeiro lugar, como as funções de onda para o poço finito não são nulas nas fronteiras $x = 0$ e $x = L$, o comprimento de onda da parte senoidal de cada função de onda é *mais longo* que o comprimento de onda no caso de um poço infinito. Esse aumento de λ corresponde a uma diminuição do momento linear $p = h/\lambda$ e, portanto, a uma redução da energia. Assim, comparando poços com a mesma largura, vemos que cada nível de energia — inclusive o nível fundamental — de um poço finito é *mais baixo* que o respectivo nível do poço infinito.

Em segundo lugar, um poço finito com profundidade U_0 possui um número *finito* de estados ligados e níveis de energia correspondentes, em comparação com o número *infinito* existente no caso de um poço com profundidade infinita. A quantidade de níveis existentes depende do módulo de U_0 em comparação com a energia do estado fundamental do poço de profundidade infinita (PPI), o qual será designado por E_{1-PPI} . De acordo com a Equação 40.31,

$$E_{1-PPI} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (\text{energia no nível fundamental, poço de profundidade infinita}) \quad (40.41)$$

Quando um poço é muito profundo, então U_0 é muito maior que E_{1-PPI} , existem muitos estados ligados e as energias dos estados mais baixos são aproximadamente iguais às energias do poço infinito. Quando U_0 é somente um pouco maior que E_{1-PPI} , existem apenas alguns estados ligados. (Porém, existe sempre pelo menos *um* estado ligado, por menor que seja a profundidade do poço.) Assim como no caso do poço com profundidade infinita, não existe nenhum estado em que $E = 0$, pois tal estado violaria o princípio da incerteza.

A **Figura 40.15** mostra um caso particular no qual $U_0 = 6E_{1-PPI}$; para esse caso, existem três estados ligados. Os níveis de energia são expressos como frações da profundidade U_0 e como múltiplos de E_{1-PPI} . Note que, se o poço tivesse uma profundidade infinita, os três níveis mais baixos, de acordo com a Equação 40.31, deveriam ser E_{1-PPI} , $4E_{1-PPI}$ e $9E_{1-PPI}$. As funções de onda para os três estados ligados também são indicadas na Figura 40.15.

Verifica-se que, quando U_0 é menor que E_{1-PPI} , existe apenas um estado ligado. No limite, quando U_0 é *muito menor* que E_{1-PPI} (um poço muito estreito ou com

DADOS MOSTRAM

O poço de potencial quadrado

Quando os alunos recebiam um problema sobre uma partícula em um poço de potencial quadrado, mais de 41% davam uma resposta incorreta. Erros comuns:

- Confusão sobre níveis de energia. A energia de uma partícula em um poço é dada em relação à *base* do poço (tomando como base $E = 0$), e não ao *topo* do poço (veja a Figura 40.13). Se a profundidade do poço é U_0 , então, para o estado de ligação, $E < U_0$.
- Confusão sobre funções de onda. Quanto menor for a largura L do poço, mais distante da parte de fora dele as “caudas exponenciais” da função de onda de um estado ligado se estendem.

Figura 40.15 (a) Funções de onda para três estados ligados de uma partícula em um poço de potencial finito com profundidade $U_0 = 6E_{1-PPI}$. (Aqui E_{1-PPI} é a energia no nível fundamental para um poço infinito de mesma largura.) As linhas retas horizontais para cada função de onda correspondem a $\psi = 0$. As energias indicadas ao lado das linhas horizontais referem-se a energias dos estados ligados (compare com a Figura 40.11). (b) Diagramas dos níveis de energia para esse sistema. Todas as energias maiores que U_0 são possíveis; os estados com $E > U_0$ formam uma região contínua.

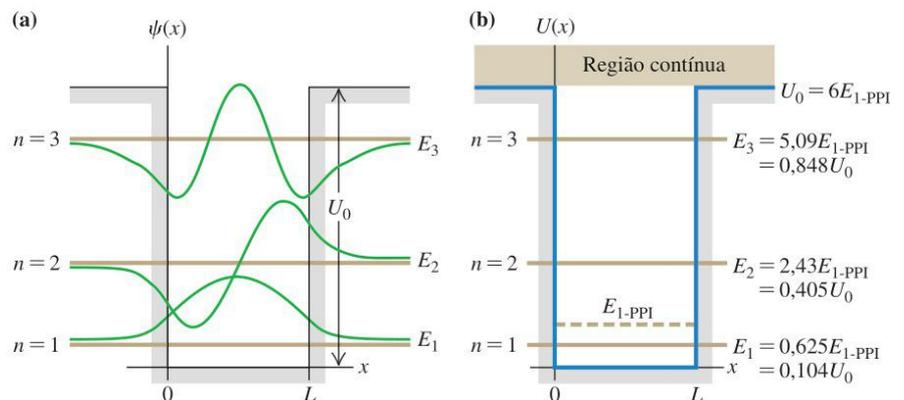


Figura 40.16 Funções de distribuição de probabilidade (valores de $|\psi(x)|^2$) para cada função de onda mostrada na Figura 40.15 para uma partícula em um poço de potencial quadrado. As linhas retas horizontais para cada função de onda correspondem a $|\psi|^2 = 0$.

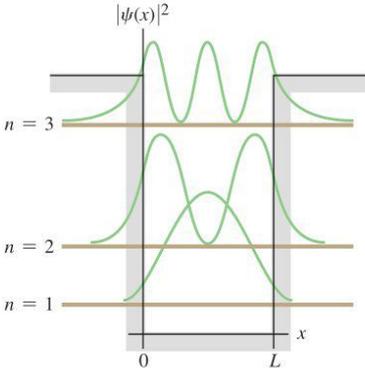
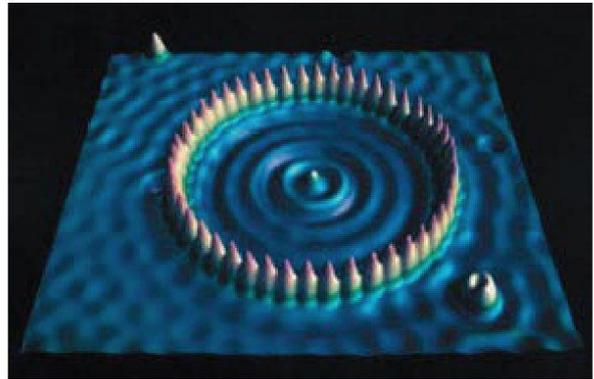


Figura 40.17 Para compor esta imagem, 48 átomos de ferro (mostrados como picos amarelos) foram dispostos em um círculo sobre uma superfície de cobre. A “elevação” em cada ponto dentro do círculo indica a densidade de elétrons dentro dele. A configuração de onda estacionária é bastante similar à função de distribuição de probabilidade de uma partícula em um poço de potencial finito de uma dimensão. (Esta imagem foi feita com um microscópio de tunelamento com varredura, a ser estudado na Seção 40.4.)



profundidade muito pequena), a energia desse único estado é aproximadamente $E = 0,68U_0$.

A **Figura 40.16** mostra distribuições de probabilidade — ou seja, os valores de $|\psi|^2$ — para as funções de onda indicadas na Figura 40.15a. Assim como no caso do poço infinito, as posições não são igualmente prováveis. Ao contrário do poço infinito, existe alguma probabilidade de encontrar a partícula fora do poço, em regiões proibidas pela mecânica clássica.

Também existem estados em que E é maior que U_0 . Nesses *estados de partícula livre*, a partícula não está ligada, mas pode se mover livremente em todos os valores de x . Qualquer energia E maior que U_0 é possível; logo, esses estados de partícula livre formam uma *região contínua* e não um conjunto discreto de níveis com determinadas energias. As funções de onda da partícula livre são senoidais dentro e fora do poço. O comprimento de onda dentro do poço é maior que fora dele, correspondendo a uma energia cinética dentro do poço maior que a energia cinética exterior a ele.

A **Figura 40.17** é uma demonstração gráfica de partículas em um poço de potencial finito com duas dimensões, e o Exemplo 40.6 descreve outra aplicação do poço de potencial quadrado.

EXEMPLO 40.6 UM ELÉTRON EM UM POÇO FINITO

Um elétron está preso em um poço quadrado com largura igual a 0,50 nm (comparável com alguns diâmetros atômicos). (a) Calcule a energia do nível fundamental E_{1-PP1} , supondo que o poço tenha profundidade infinita. (b) Calcule os níveis de energia quando a profundidade do poço é igual a seis vezes o valor da energia do nível fundamental encontrada na parte (a). (c) Calcule o comprimento de onda do emitido quando o elétron faz uma transição do nível $n = 2$ até $n = 1$. Em que região do espectro eletromagnético esse fóton se situa? (d) Se o elétron está inicialmente no nível $n = 1$ (nível fundamental) e absorve um fóton, qual é a energia mínima que esse fóton deve possuir para que o elétron escape do poço? Em que região do espectro eletromagnético esse fóton se localiza?

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: a Equação 40.41 fornece a energia no nível fundamental E_{1-PP1} para um poço infinito e a Figura 40.15b mostra as energias para o poço quadrado com $U_0 = 6E_{1-PP1}$. A energia do fóton emitida ou absorvida em uma transição é igual à diferença de energia entre os dois níveis envolvidos na transição; o comprimento de onda do fóton é dado pela relação $E = hc/\lambda$ (veja o Capítulo 38).

EXECUTAR: (a) pela Equação 40.41,

$$E_{1-PP1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 (1,055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{2(9,11 \times 10^{-31} \text{ kg})(0,50 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 2,4 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,5 \text{ eV}$$

(b) Temos que $U_0 = 6E_{1-PP1} = 6(1,5 \text{ eV}) = 9,0 \text{ eV}$. Podemos obter os níveis de energia a partir da Figura 40.15b:

$$E_1 = 0,625E_{1-PP1} = 0,625(1,5 \text{ eV}) = 0,94 \text{ eV}$$

$$E_2 = 2,43E_{1-PP1} = 2,43(1,5 \text{ eV}) = 3,6 \text{ eV}$$

$$E_3 = 5,09E_{1-PP1} = 5,09(1,5 \text{ eV}) = 7,6 \text{ eV}$$

(c) A energia do fóton e o comprimento de onda para a transição de $n = 2$ até $n = 1$ é

$$E_2 - E_1 = 3,6 \text{ eV} - 0,94 \text{ eV} = 2,7 \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m/s})}{2,7 \text{ eV}} = 460 \text{ nm}$$

na região azul do espectro visível.

(Continua)