

2 Mecânica ondulatória

2.1 Equação de Schrödinger

Em só dois anos, de 1925 - 1926, foram desenvolvidas duas novas abordagens aos fenômenos atômicos. Werner Heisenberg (1901 - 1976) criou sua mecânica matricial e Erwin Schrödinger (1887 - 1961) desenvolveu sua mecânica ondulatória. (Schrödinger e Eckart demonstraram em 1926 a equivalência matemática de ambas teorias. A teoria de Schrödinger teve, porém, mais êxito que a de Heisenberg que é uma abordagem muito abstracta.)

Schrödinger publicou em 1926 sua nova teoria numa série de quatro artigos nos *Annalen der Physik* com o título "Quantisierung als Eigenwert-problem" - quantização como problema de autovalores- (**79**, 361; **79**, 489; **80**, 437; **81**, 109). Heisenberg apresentou sua versão da mecânica quântica em *Zeitschrift für Physik*, **33**, 879 (1925).

No centro da mecânica ondulatória de Schrödinger está a equação

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

denominada de "Equação de Schrödinger".

Eq. 1 é uma equação diferencial parcial, assim como também a equação de onda das vibrações de uma corda esticada e a equação de onda da radiação eletromagnética. A Equação de Schrödinger tem muitas propriedades em comum com estas equações clássicas, veja a seção 7.2 do curso de Mecânica.

Não podemos deduzir a Equação de Schrödinger logicamente, partindo de princípios fundamentais, vamos simplesmente **postular** a sua validade. É isso um procedimento aceitável, enquanto produz resultados que coincidem com a realidade. (Para o uso relativístico existe uma variante relativista da Eq. 1)

Ψ , a "função de onda", é uma função complexa com a qual vamos descrever os estados de sistemas dinâmicos, como partículas, átomos, grupos de partículas etc. $U(x,t)$ é a energia potencial do sistema. No caso de um elétron com a carga e no potencial $V(x)$ temos $U(x) = e V(x)$.

(Em vez de dizer *energia potencial*, fala-se também simples- e erroneamente do *potencial*.)

Vemos, então, que a cada sistema dinâmico corresponde em mecânica quântica uma *função de onda* $\Psi(x,t)$. Para agora, nos preocuparemos somente de saber como se encontra a função $\Psi(x,t)$ que corresponde a um sistema dado quando este está num estado determinado.

Em geral, o estado del sistema variará com o tempo numa forma complicada e $\Psi(x,t)$ não será separável nas coordenadas x e t . Mas em alguns casos, antes excepcionais, $\Psi(x,t)$ é separável e adota a forma

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \varphi(t) \quad (2)$$

Isso ocorre, por exemplo, quando $U(x)$ não depende explicitamente do tempo. (O ψ maiúscula $\Psi(x,t)$ e o ψ minúscula $\psi(x)$ vem-se quase idênticos. Vou escrever sempre as coordenadas x,t , se existir perigo de equivocação. Um ψ sem a coordenada t será sempre o ψ minúscula. O método de separação de variáveis é descrito detalhadamente em 7.7.2 da Mecânica.)

Substituindo (2) em (1) -e dividir por $\psi(x) \cdot \varphi(t)$ - proporciona

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x) = i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} := E \quad (3)$$

sendo E a constante de separação.

A função $\psi(x)$, que é uma função apenas de x , satisfaz à equação de Schrödinger *independente do tempo* (4) (uma equação diferencial ordinária):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (E - U(x))\psi(x) = 0 \quad (4)$$

Depois vamos mostrar que a constante E não é sino a energia do sistema. (Foi por isso que denominei a constante de separação de E .) Habitualmente, escreve-se a Eq. 4 numa forma mais simples:

$$\mathbf{H} \psi = E \psi \quad (5)$$

onde \mathbf{H} é definido como

$$\mathbf{H} := -\hbar^2/2m \cdot D^2 + U \quad (6)$$

onde $D := d/dx$ e $D^2 := d^2/dx^2$. A grandeza \mathbf{H} é um operador e é chamado de hamiltoniano (W. R. Hamilton, 1805 - 1865).

A generalização do operador D^2 para o caso de três dimensões é o laplaciano (J. G. Laplace, 1749 - 1827), veja Mecânica 7.2.1:

$$\nabla^2 = \Delta := \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (7)$$

Se considera os símbolos D , D^2 , H etc. como **operadores** que operam sobre a função que fica na direita deles. No momento, trata-se só de uma maneira sucinta de escrever a equação independente do tempo de Schrödinger. Mais adiante, vamos dedicar uma seção inteira a estes operadores, pois eles são fundamental para uma formulação simbólica da mecânica quântica. No curso de Mecânica, seção 3.5, já foi introduzido o operador D e em 4.4 aparece uma equação do tipo (5). Uma equações desta forma é denominada de equação do **autovalor**, pois uma solução de tal equação é chamada **autovalor**. Na Mecânica, os operadores atuaram sobre vetores, agora estão atuando sobre uma função, a função $\psi(x)$. Estas funções são chamadas **autofunções**.

Na formulação simbólica da mecânica quântica vamos tratar as funções $\psi(x)$ também como vetores. Desta forma obteremos uma simplificação notável da teoria.

A função $\varphi(t)$ é solução da equação

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} E\varphi(t) \quad (8)$$

Integrando, obtemos $\int d\varphi/\varphi + c_1' = -iE/\hbar \int dt + c_2'$ ou $\int d\varphi/\varphi = -iE/\hbar \int dt + c'$, com $c' = c_2' - c_1'$. Com $c' := \ln c$ obtemos $\ln \varphi = -iEt/\hbar + \ln c$, ou

$$\ln \varphi = \ln e^{-\frac{iEt}{\hbar}} + \ln c = \ln(c \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}}) \quad \text{ou, finalmente,}$$

$$\varphi(t) = c \cdot e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (9)$$

O fator c pode ser tomado igual a 1.

Quando conhecemos as soluções da Eq. 4, temos também a solução geral da Eq. 1:

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \cdot \psi_n(x) \cdot e^{-iE_n t / \hbar} \quad (10)$$

A Eq. de Schr. (4) não contem o número imaginário i . As funções $\psi(x)$ são ditas **autofunções** e são sempre representadas por a letra minúscula $\psi(x)$. Os valores possíveis da energia são os **autovalores** do hamiltoniano H .

Para ilustrar o uso da Eq. (4), consideramos o seguinte caso:

2.2 Uma partícula numa "caixa" unidimensional

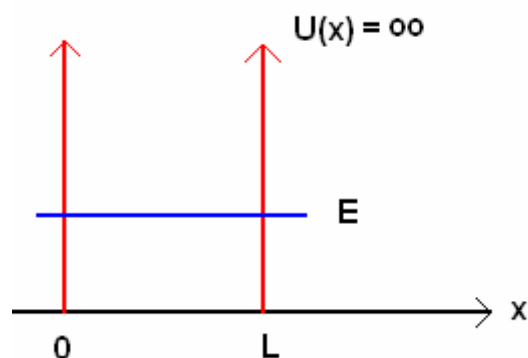


Fig. 1

A figura mostra uma região de $x = 0$ até $x = L$, onde uma partícula pode mover-se livremente, mas nos pontos 0 e L temos "paredes" da energia potencial infinitamente altas. Trata-se obviamente de um exemplo um pouco irreal, nunca vamos ver na realidade forças infinitas. Mas este exemplo pode servir como modelo aproximativo de várias situações reais. A partícula vai ficar na caixa e sua onda de matéria vai interferir consigo própria depois das reflexões nas paredes, analogamente ao caso das ondas estacionárias de uma corda vibrante. Também as ondas de matéria têm nós nas "paredes".

A energia potencial é constante no interior da caixa de potencial e é conveniente fazer $U = 0$ nesta região. Assim, na região $0 < x < L$, devemos exprimir a Eq. 4 na forma

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \psi(x) := -k^2\psi(x) \quad \text{com } k := \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

A equação

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0 \quad (11)$$

é formalmente idêntica à Eq. 9 -também independente do tempo- do parágrafo 7.7.2 da Mecânica onde ela foi analisada detalhadamente. Também é da mesma forma que a equação do movimento do pêndulo simples, Eq. (3.2.5) no parágrafo 3.2.1 da Mecânica. A solução da Eq. 11 será, então, harmônica da forma

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (12)$$

(Em 2.4 vamos usar também a solução equivalente, em forma complexa,

$$\psi(x) = A' e^{ikx} + B' e^{-ikx} \quad (13)$$

que se usa muito devido ao fato de ser mais fácil de manipular funções complexas do que funções trigonométricas. Não se deve confundir a forma (13) com uma solução da forma $y = C e^{kx} + D e^{-kx}$ que é solução da equação diferencial $y'' - k^2 y = 0$.)

Mas sim existe uma grande diferença entre nossa Eq. 11 e a Eq. das oscilações harmônicas simples $d^2u/dt^2 + \omega^2 u = 0$. A variável desta equação é uma função do *tempo* e a equação tem, por isso, uma única solução que satisfaz a dois condições *iniciais*.

A variável da Eq. 11 é uma função do *espaço* e a equação não tem somente uma solução, mas sim um conjunto completo de soluções (as autofunções) que satisfazem a equação e as condições *de contorno*. Uma equação como a Eq. 11 é chamado de *equação de autovalores*.

Volvamos agora à solução da Eq. 11.

Uma vez que as "paredes" são infinitamente altas, a partícula não pode estar fora da caixa. Então, $\psi(x)$ deve ser nula fora da caixa e nas paredes. uma solução da Eq. 11 deve satisfazer as seguintes condições de contorno:

$$\psi(0) = 0 \text{ e } \psi(L) = 0 \quad (14)$$

Vamos determinar as constantes A e B da solução geral (12) usando as condições (14).

$$\psi(0) = A \cdot (1) + B \cdot (0) = A = 0$$

Com $\psi(L) = 0$ temos

$$\psi(L) = A \cdot \cos kL + B \cdot \sin kL = B \cdot \sin kL = 0$$

Não podemos pedir que $B = 0$, pois isso significaria que $\psi(x) = 0$ para $0 < x < L$, ou seja, não haveria partícula nenhuma na caixa.

$\psi(L) = 0$ requer, então, $\text{sen } kL = 0$, e isso só é possível, se kL for um múltiplo inteiro de π , isto é, se

$$k \cdot L = n \cdot \pi, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Já que $k = (2mE)^{1/2} / \hbar$, obtemos para os seguintes valores permitidos E_n da energia

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

São esses os autovalores da Eq. 11, ou seja, os níveis de energia de uma partícula numa caixa com paredes infinitamente altas. Vemos que a energia da partícula está quantizada, pois não pode ter qualquer valor.

(Só anotamos os valores positivos de n , já que os negativos dão os mesmos valores de E_n -e também de $\psi_n(x)$ - que os positivos.)

As autofunções, ou seja, as funções de onda permitidas, são dadas por

$$\psi_n(x) = A_n \text{sen} \left(\frac{n \pi x}{L} \right) \quad (16)$$

Observe que os cálculos que acabamos de fazer são bastante semelhantes a os cálculos feitos no caso da corda vibrante no capítulo 7 do curso de Mecânica. Pode-se dizer que a corda vibrante é um modelo para muitas aplicações da mecânica quântica.

No parágrafo 7.2.2 (Eq. 27) da Mecânica, determinamos também o fator A_n , pedindo que as autofunções fossem *normalizadas*, ou seja, pedimos que se cumpra a relação

$$\int_0^L |\psi_n|^2 dx = 1 \quad (17)$$

(Qualquer função de onda que satisfaça à Eq. $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$ se diz *normalizada*.)

A Eq. 17 confirma que a probabilidade de encontrar a partícula na caixa é 1. Sobre o significado de $|\psi|^2$ vamos falar no próximo capítulo.

A avaliação da Eq. 17 demonstra, que os fatores A_n devem ser iguais a $(2/L)^{1/2}$, ou seja devem ter o mesmo valor como os fatores b_n no caso da corda vibrante.

Aqui está o cálculo:

$$\begin{aligned} A_n^2 \int_{0,L} \text{sen}^2(n\pi x/L) dx &= A_n^2 [x/2 - L/4n\pi \cdot \text{sen}(2n\pi/L) \cdot x]_{0,L} \\ &= A_n^2 (L/2 - L/4n\pi \cdot \text{sen}(2n\pi)) = A_n^2 L/2 = 1 \rightarrow \mathbf{A_n = (2/L)^{1/2}} \end{aligned}$$

O número n chama-se de **número quântico**. Este número determina um valor possível da energia e , ao mesmo tempo determina a autofunção correspondente.

É muito interessante ver que uma partícula numa caixa não pode ter energia total nula, ou seja, ela nunca pode estar em repouso. Classicamente, uma partícula pode ter todos os valores positivos da energia, inclusive a energia $E = 0$.

Na mecânica quântica, o número quântico $n = 1$ determina a "**energia de ponto zero**", ou seja, a menor energia total possível. Todas as partículas ligadas (bound) têm energia de ponto zero (0-point energy).

A função de onda associada ao estado $n=1$ é $\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen} \frac{\pi x}{L}$. É isso o estado fundamental. A função de onda completa é

$$\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen} \frac{n\pi x}{L} e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}} \quad \text{para } 0 \leq x \leq L \quad (18)$$

Os níveis de energia são separados segundo o quadrado de n , pois $E_n = E_1 n^2$. Se conhecermos E_1 , podemos calcular a energia dos níveis "excitados" $E_2 = 4E_1$, $E_3 = 9 E_1$, $E_4 = 16 E_1$ etc.

A diferença da energia entre dois níveis adjacentes é

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2) (2n - 1) \quad (19)$$

Vê-se que ΔE é tanto menor quanto maior o tamanho L da caixa. Chegando a dimensões macroscópicas, ΔE será essencialmente zero. Isso significa que não haverá mais quantização e que todo valor de E será possível.

Generalizando, podemos dizer que os resultados da mecânica quântica cumprirão as expectativas da física clássica quando a micro física se acerca à macro física. Este resultado vemos também na seguinte ilustração.

Para completar os resultados obtidos nesse parágrafo, ilustramos as primeiras 4 autofunções, Eq. 16, e as funções densidade de probabilidade, $|\psi|^2$, correspondentes.

- **reset();//as 4 primeiras autofunções de uma partícula**
L:=1://numa caixa e as probabilidades correspondentes
valores_n:= [1,2,3,4]:
y:=(x,n)->sin(n*PI*x/L):
curvas_y:=plot::Scene2d(plot::Function2d(subs(y(x,n),
n=valores_n[i]),
Color=RGB::Blue,x=0..L,Mesh=3000))\$i=1..4:
valores_n:= [1,2,3,4]:
p:=(x,n)->sin(n*PI*x/L)^2:
curvas_p:=plot::Scene2d(plot::Function2d(subs(p(x,n),
n=valores_n[i]),
Color=RGB::Red,x=0..L,Mesh = 3000))\$i=1..4:
plot(curvas_y,curvas_p)

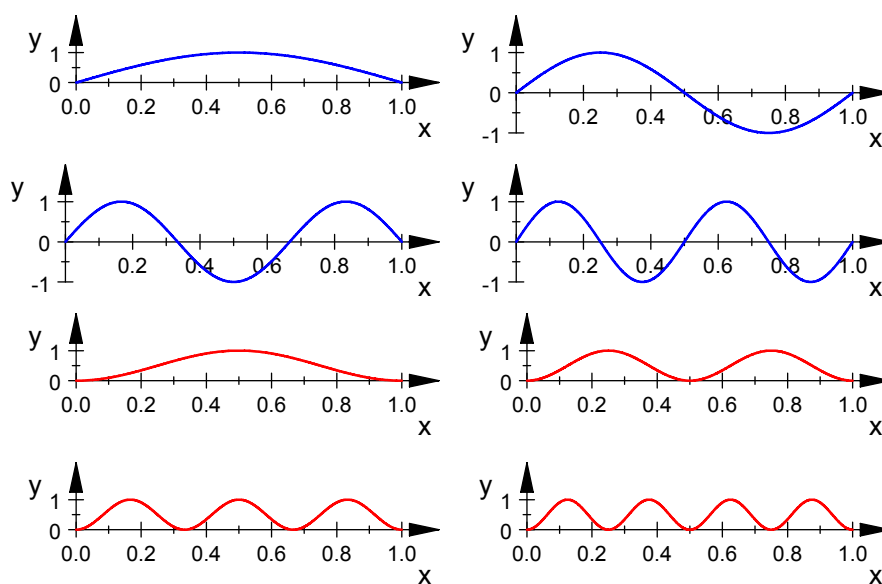


Fig. 2

Observe que o número de meios comprimentos de onda de cada autofunção é igual a seu número quântico n . O número de nós é $n+1$, se se conta também os extremos (há n ventres no estado n).

(Os gráficos das autofunções (16) se assemelham às funções que descrevem as formas possíveis tomadas por uma corda vibrante fixa em seus extremos, veja o curso de Mecânica, parágrafo 7.2.2 figura 7.2.2.

A razão disso é que os dois sistemas obedecem a equações diferenciais independentes de tempo de formas análogas, e que eles satisfazem condições análogas nos pontos extremos.)

As curvas da densidade de probabilidade quântica $|\psi|^2$ oscilam mais e mais quando n cresce. No limite em que n tende a infinito as oscilações são tão rápidas que numa experiência somente se pode medir um valor médio da densidade de probabilidade que se acerca ao valor da mecânica clássica, a reta azul na Fig. 3. Este é outro exemplo para o fato de que para $n \rightarrow \infty$ a mecânica quântica se aproxima à mecânica clássica. Este comportamento foi previsto pelo *princípio de correspondência* da antiga teoria quântica.

- `reset()://n--> infinito`
`n:=20:`
`L:=1:`
`c:= 1/L://dens. de prob. clássica`
`p:=2/L*sin(n*PI*x/L)^2://quântico`
`plotfunc2d(c,p,XRange=0..L,YRange=0..2,`
`AxisTitles=["x","Psi^2"]):`

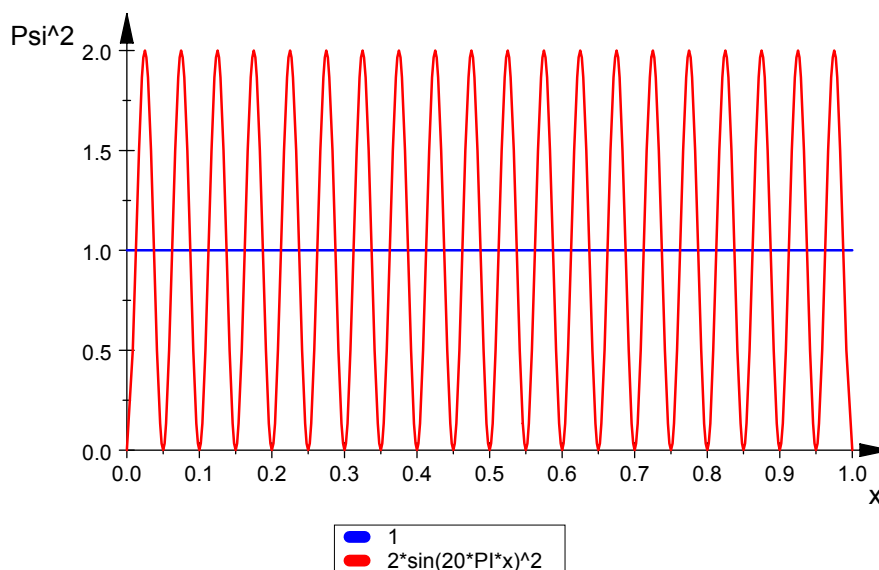


Fig. 3

No estado fundamental, $n=1$, vemos que a probabilidade de encontrar a partícula é maior na região central da caixa do que perto dos extremos. No estado $n = 2$, a probabilidade de encontrar a partícula no centro da caixa é zero, etc. Segundo a mecânica clássica, a partícula encontra-se com igual probabilidade ($=1/L$) em qualquer ponto x no interior da caixa: ela se move com velocidade constante de parede até parede, onde sofre uma reflexão perfeita. A sua distribuição de probabilidade é uma paralela ao eixo- x .

2.3 Exemplos

Para ilustrar mais o material exposto, consideraremos alguns **exemplos**.

Exemplo 1:

Usando o modelo da partícula numa caixa, calcular os três primeiros níveis de energia de um nêutron ($m = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg) confinado num núcleo que tenha $L = 2 \cdot 10^{-5}$ nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m) de diâmetro.

As diferenças entre os níveis de energia são razoáveis?

Solução

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2 L^{-2}}{2m} = \frac{[(1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \cdot \pi / 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}]^2}{2(1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J/MeV})} = \mathbf{0.12 \text{ MeV}}$$

Este valor da energia de ponto zero é comparável com as energias dos constituintes dum núcleo.

$$E_2 = 4 \cdot 0,512 \text{ MeV} = 2,05 \text{ MeV}$$

$$E_3 = 9 \cdot 0,512 \text{ MeV} = 4,61 \text{ MeV}$$

Exemplo 2:

Uma partícula alfa num núcleo pode ser imaginada como uma partícula que se move numa caixa com 10^{-14} m de largura (que é mais ou menos o diâmetro de um núcleo),

Usando este modelo, estime a energia e o momento da partícula alfa no seu estado fundamental. A massa da partícula α é $4 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

Qual é o comprimento de onda da partícula?

Solução

$$E_1 = \hbar^2 \pi^2 L^{-2}/2m = \dots = 10,97 \cdot 10^{-68} \text{ J} / [13,28 \cdot 10^{-55} \cdot 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J/MeV}] \\ = 0.516 \text{ MeV}$$

$$p = \hbar \cdot k \text{ e } k = n\pi/L \rightarrow p_n = \hbar n \pi/L \rightarrow p_1 = \hbar \pi/L = 3,31 \cdot 10^{-20} \text{ kg m/s}$$

$$\lambda = h/p = 2 \cdot 10^{-14} \text{ m}$$

Exemplo 3:

Um elétron está confinado entre duas barreiras impenetráveis, separadas por $L = 0,2 \text{ nm} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Qual o comprimento de onda do fóton que o elétron emitirá saltando do estado excitado E_3 para o estado fundamental ($n = 1$)?

Solução

Quando uma partícula eletricamente carregada faz uma transição dum estado excitado E_n para outro estado mais baixo E_m , ela vai emitir a diferença de energia entre os estados em forma de um fóton com a energia $E_n - E_m = hf$.

(No processo inverso, um fóton com a energia $h \cdot f$ pode ser absorvido e levar o elétron do estado E_m para o estado mais alto E_n .)

Usando a equação $E_n = E_1 \cdot n^2$ com $E_1 = h^2/8mL^2 = 0,1506 \cdot 10^{-17} \text{ J} = 9,4 \text{ eV}$, obteremos $E_3 = 84,6 \text{ eV} = 1,355 \cdot 10^{-17} \text{ J}$.

$$\text{Então, } h \cdot f = E_3 - E_1 = 1,205 \cdot 10^{-17} \text{ J e } f = 0,182 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}.$$

$$\lambda = c/f = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} / 0,182 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1} = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 16,5 \text{ nm}.$$

Este comprimento de onda está na região do ultravioleta remoto.

2.4 Solução do problema da caixa com funções complexas.

Como já anunciado com a Eq. 13, vamos mostrar agora o cálculo para resolver o problema da partícula numa caixa, usando a notação complexa. Muitas vezes podemos simplificar os cálculos usando números complexos. Ao final do cálculo, tomamos a parte real (ou imaginária) para obter os resultados físicos.

(Não devemos confundir estas funções complexas do cálculo com as funções $\Psi(x,t)$ de onda da Eq. de Schrödinger que são genuinamente complexas, veja Eq. 18.)

Sejam $\Psi_1(x) = e^{ikx}$ e $\Psi_2(x) = e^{-ikx}$ soluções particulares da equação (11). A solução geral é uma combinação linear destas soluções particulares:

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (20)$$

$$x = 0: \psi(0) = A + B = 0 \rightarrow B = -A$$

Substituindo isso na Eq. 20, resulta

$$\psi(x) = A (e^{ikx} - e^{-ikx}) = 2iA \operatorname{sen} kx$$

Podemos substituir $2iA$ por C :

$$\psi(x) = C \operatorname{sen} kx, \quad C = \text{complexo} \quad (21)$$

$x = L$: Sabemos que a função de onda é zero para $x > L$, e por isso devemos pedir que a função $\psi(x)$ da Eq. 21 também seja zero em $x = L$ para que a função de onda seja contínua neste ponto. A condição é

$$\psi(L) = C \cdot \operatorname{sen} kL = 0$$

C deve ser diferente de zero, pois senão, $\psi(x)$ seria identicamente (= para todos os x) zero e a partícula não existiria.

Portanto temos a equação $\operatorname{sen} kL = 0$ com as soluções $kL = n\pi$; $n = \pm 1, \pm 2, \dots$. Substituindo este resultado na Eq. 21, obteremos as seguintes funções permitidas

$$\psi_n(x) = C_n \operatorname{sen} n\pi x/L \quad (22)$$

O parâmetro C_n determinamos usando a condição de normalização

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_n(x) dx = 1 \quad (23)$$

onde ψ_n^* é o complexo conjugado de ψ_n . $|\psi|^2 = \psi_n^* \cdot \psi_n =$ quadrado do módulo de ψ .

Da Eq. 23 resulta $C_n^* C_n \int_0^L \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$. Sendo a integral igual a $L/2$,

obtemos $C_n^* C_n = \frac{2}{L}$ com a solução $C_n = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\gamma}$.

γ pode tomar qualquer valor real. O significado físico da função de onda não depende de γ , pois $|e^{i\gamma}| = 1$ e a função de onda é, então, normalizada. A função de onda $\psi(x,t)$ própria não tem significado físico por sendo complexo. Somente $|\psi|^2$ pode ser interpretado fisicamente, e o valor de $|\psi|^2$ é independente de qualquer fator junto com $\psi(x)$.

Nossa conclusão final será que os autovalores duma partícula numa caixa são

$$E_n = (nh)^2/8mL^2 = \hbar^2\pi^2/(2mL^2) \cdot n^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

As autofunções correspondentes são

$$\psi_n(x) = e^{i\gamma} \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad (24)$$

Comparando a Eq. 16 com a Eq. 24, vemos que o método complexo deixa um fator complexo sem significado físico.

2.4.1 O problema da normalização (partícula livre)

Vale a pena fazer um comentário acerca da *normalização*.

Como já vimos, não existem problemas respeito à normalização das funções de onda para *estado ligados*. Mas sim aparecem dificuldades no caso de uma *partícula livre* (uma partícula num potencial constante). Os níveis de energia duma partícula ligada formam um espectro discreto, enquanto partículas livres possuem um espectro de energia contínuo e neste caso não é possível satisfazer à equação 23.

Este problema com partículas livre é resolvido com a declaração: tais partículas não existem! Todas as partículas reais são ligadas, duma ou de outra forma!

No caso de uma **partícula livre**, a Eq. de Schrödinger independente do tempo e $U(x) = \text{const.} = 0$ toma a forma da Eq. (11) com a solução geral (13) ou (20)

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (25)$$

Não temos que considerar condições de contorno. Para interpretar a solução, consideramos o caso $B = 0$. A função de onda correspondente será

$$\psi(x,t) = A e^{-iE t/\hbar} e^{ikx} = A e^{i(kx - E t/\hbar)} \quad (26)$$

que podemos escrever na forma $\psi(x,t) = A \cos(kx - E t/\hbar) + i A \sin(kx - E t/\hbar)$. (Lembremo-nos que a função de onda de uma partícula *ligada* é $\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-i\omega t}$, com $\omega = E/\hbar$, Eq. 10)

Trata-se da equação de uma onda propagando-se no sentido de x crescente e oscilando com a frequência $\omega = E/\hbar$.

O produto $\psi(x,t)^* \psi(x,t)$ chama-se densidade de probabilidade, veja a próxima seção, e tem a forma

$$\psi(x,t)^* \psi(x,t) = A^* e^{-i(kx - E t/\hbar)} A e^{i(kx - E t/\hbar)} = A^* A \quad (27)$$

A integral sobre $\psi(x,t)^* \psi(x,t) = A^* A$ mostra o problema da normalização da qual falamos pouco antes:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx = A^* A \int_{-\infty}^{\infty} dx = 1$$

pois a última integral tem valor infinito e, a não ser que $A = 0$, não será possível de normalizar a função de onda.

Já mencionamos que o problema surge do modelo não realista que utilizamos. Uma abordagem melhor ao problema da partícula livre consta em utilizar uma função de onda mais realista, p. ex. utilizando um grande número de funções de onda da forma da Eq. 26, cada função com outro valor de k e E :

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \Psi_n(x,t) \quad (28)$$

onde $\Psi_n(x,t) = e^{-iE_n t / \hbar} \cdot e^{ik_n x}$.

Podemos, desta maneira, gerar um "pacote de ondas" que tem a aparência de uma partícula real e que proporciona em todo caso uma descrição mais realista da situação física. Num parágrafo mais adiante, vamos dedicar-nos à construção de tais grupos ou pacotes de ondas.