MECÂNICA QUÂNTICA I

LEFT – 3º ANO, 1º Sem (P1). (2021/2022)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

$$\Delta x_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

SUMÁRIO:

- Equação de Schrödinger (Griff. 1.1, Gas. 2-4)
- Valores esperados e momento em MQ, incertezas (Griff. 1.5, Gas, 2-7)
- O espaço dos momentos (Gas. 2.2)
- Equação de Schrödinger independente do tempo, estados estacionários (Griff. 2.1, Gas. 2.5)
- Postulados da MQ
- Exemplos práticos

DF
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TÉCNICO LISBOA

Filipe Rafael Joaquim

Centro de Física Teórica de Partículas (CFTP) – DF -IST

filipe.joaquim@tecnico.ulisboa.pt , Ext: 3704 , Gab. 4-8.3

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – Motivação

Second Series *December, 1926* *Vol. 28, No. 6*

THE

PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLECULES

BY E. SCHRÖDINGER

ABSTRACT

The paper gives an account of the author's work on a new form of quantum theory. §1. The Hamiltonian analogy between mechanics and optics. §2. The analogy is to be extended to include real "physical" or "undulatory" mechanics instead of mere geometrical mechanics. §3. The significance of wave-length; macro-mechanical and micro-mechanical problems. §4. The wave-equation and its application to the hydrogen atom. §5. The intrinsic reason for the appearance of discrete characteristic frequencies. §6. Other problems; intensity of emitted light. §7. The wave-equation derived from a Hamiltonian variation-principle; generalization to an arbitrary conservative system. §8. The wave-function physically means and determines a continuous distribution of electricity in space, the fluctuations of which determine the radiation by the laws of ordinary electrodynamics. §9. Non-conservative systems. Theory of dispersion and scattering and of the "transitions" between the "stationary states." §10. The question of relativity and the action of a magnetic field. Incompleteness of that part of the theory.

1. The theory which is reported in the following pages is based on the very interesting and fundamental researches of L. de Broglie[1] on what he called "phase-waves" ("ondes de phase") and thought to be associated with the motion of material points, especially with the motion of an electron or proton. The point of view taken here, which was first published in a series of German papers,[2] is rather that material points consist of, or are nothing but, wave-systems. This extreme conception may be wrong, indeed it does not offer as yet the slightest explanation of why only such wave-systems seem to be realized in nature as correspond to mass-points of definite mass and charge. On the other hand the opposite point of view, which neglects altogether the waves discovered by L. de Broglie and treats only the motion of material points, has led to such grave difficulties in the theory of atomic mechanics

[1] L. de Broglie, Ann. de Physique **3**, 22 (1925).
[2] E. Schrödinger, Ann. d. Physik **79**, 361, 489, 734; **80**, 437 **81**, 109 (1926); Die Naturwissenschaften **14**, 664 (1926).

1049

FÍSICA CLÁSSICA: trajetórias determinadas pelas leis da mecânica clássica.

$$V(\vec{r})\,,\vec{r}_0 \xrightarrow{\text{Leis de Newton}} \vec{r}(t)$$

MECÂNICA QUÂNTICA: os sistemas são descritos pela função de onda

$$V(\vec{r}),\ \psi_0 \xrightarrow{\ ?\ } \psi(\vec{r},t)$$

? = Equacão de Schrödinger

A uma dimensão:

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

Schrödinger propôs a equação baseado em princípios de mecânica ondulatória e mecânica analítica usando como objeto crucial a função de onda.

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – Estrutura

$$E = \hbar\omega \ , \ p = \hbar k \xrightarrow{\text{Pacotes de onda}} \psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp$$

PARTÍCULA LIVRE: $E(p) = \dfrac{p^2}{2m}$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) E(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \frac{p^2}{2m} e^{i(px-Et)/\hbar} dp$$

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) p^2 e^{i(px-Et)/\hbar} dp$$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2}}$$

Olhando para a estrutura da função de onda motivada pela dualida onda-partícula, conseguimos chegar à equação de Schrödinger

É fácil de ver que esta equação faz sentido se identificarmos:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to E \ , \ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \to p$$

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – Estrutura

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{p^2}{2m}\psi(x,t) \xrightarrow[\text{potencial V(x,t)}]{\text{Na presença de um}} \frac{p^2}{2m} \to \frac{p^2}{2m} + V(x,t)$$

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA UMA PARTÍCULA SUJEITA A UM POTENCIAL GERAL (1-D)

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]}_{\hat{H}\text{ - Hamiltoniano do sistema}}\psi(x,t) \longrightarrow i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x,t)$$

GENERALIZAÇÃO PARA 3D: $x \to \vec{r}\ \ ,\ \ p_x \to \vec{p} = (p_x, p_y, p_z) = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = i\hbar\vec{\nabla}$

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t)\ \ ,\ \ \nabla^2 = \vec{\nabla}.\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

∇^2 – laplaciano. Por vezes $\nabla^2 \equiv \Delta$

Uma propriedade importante das funções de onda é: $\int \rho(\vec{r},t)\,d\vec{r} = \int |\psi(\vec{r},t)|^2\,d\vec{r} = 1$

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – de volta à normalização

Vamos supor que começamos com uma função de onda normalizada. Será que permanece normalizada com o tempo?

Usando o facto de a evolução no tempo da função de onda ser controlada pela ES, pode-se facilmente mostrar que:

Griff. 1.4 $\longrightarrow$

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x,t)|^2\, dx = 0$$

Logo, se $\psi(x,0)$ estiver normalizada, em qualquer instante $\psi(x,t)$ a função de onda **permanece normalizada.**

Isto é verdade se o potencial $V(x,t)$ for real. Se considerarmos o caso em que $V(x,t)$ é complexo pode haver surpresas…

NÓS SÓ VAMOS TRABALHAR COM POTENCIAIS REAIS. LOGO NÃO IREMOS TER PROBLEMAS COM A NORMALIZAÇÃO. ONCE NORMALIZED, FOREVER NORMALIZED…

EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – Eq. da continuidade

$$\frac{d}{dt}\int |\Psi(\vec{r},t)|^2\, d\vec{r} = 0 \longrightarrow$$ Probabilidade total conserva-se. Mas localmente o que acontece?

A densidade $\rho(\vec{r},t)$ pode variar com o tempo…

E.S. para Ψ: $i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$ (1)

E.S. para Ψ^*: $-i\hbar\frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t)$ (2)

$(1)\times\Psi^*(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\times(2)$:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)\right] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\Psi^*(\vec{r},t)\nabla^2\Psi(\vec{r},t) - \Psi\nabla^2\Psi^*\right] \longrightarrow$$

Eq. da continuidade

$$\boxed{\frac{\partial\rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = 0}$$

$\rho(\vec{r},t) = \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)$ - densidade de probabilidade

$\vec{J}(\vec{r},t) = \frac{i\hbar}{2m}\left(\Psi\vec{\nabla}\Psi^* - \Psi^*\vec{\nabla}\Psi\right)$ - corrente de probabilidade (ou fluxo de probabilidade)

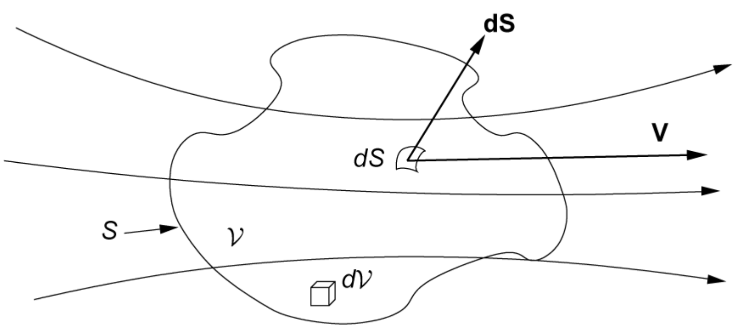
EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER – Eq. da continuidade

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \longrightarrow$$

Lei de conservação análoga à encontrada na electrodinâmica clássica ou na mecânica dos fluidos

Integrando num volume V: $$\int_V \left[\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}.\vec{J} \right] d\vec{r} = 0$$

$$\int_V \frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} d\vec{r} = -\int_V \vec{\nabla}.\vec{J}\, d\vec{r} = 0 \xrightarrow[\text{divergência}]{\text{Teorema da}} \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\int_V \rho(\vec{r},t)d\vec{r} = \oiint_{S_V} \vec{J}.d\vec{S}}$$



Vamos agora supor que o volume V é todo o espaço.

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\text{All space}} \rho(\vec{r},t)d\vec{r} = \oiint_{S_\infty} \vec{J}.d\vec{S} = 0$$

$\vec{J}\left(\Psi, \vec{\nabla}\Psi\right)\Big|_{S_\infty} = 0$ - porque em MQ trabalhamos com funções de onda de quadrado integrável que vão rapidamente a zero no infinito (assim como as suas derivadas).

VALORES ESPERADOS E MOMENTO EM MQ

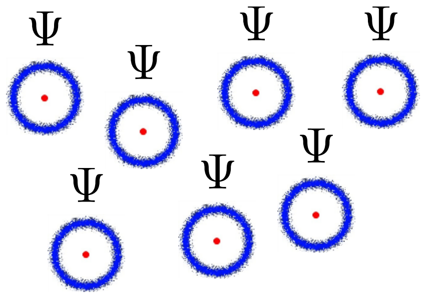
Suponhamos que temos um conjunto de partículas preparado de tal modo que **todas** estão num estado descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r},t)$. Estamos interessados num determinado observável $A(\vec{r},t)$ (por ex. posição, momento, etc...) associado a um operador $\hat{A}$. Se efetuarmos **uma medida** de A para cada partícula num instante t , o valor médio será dado por:

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{A}(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}$$

Exemplo: Valor médio de x em função do tempo correspondente a um estado $\Psi(x,t)$ é dado por:

$$\langle \hat{x} \rangle_t = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\, x\, \Psi(x,t)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, \rho(x,t)dx$$

Exemplo: Valor médio de $\vec{r}$ do eletrão correspondente ao estado do átomo de H descrito pela função de $\Psi(\vec{r},t)$ é dado por:



$$\langle \hat{\vec{r}} \rangle_t = \int \Psi^*(\vec{r},t)\, \vec{r}\, \Psi(\vec{r},t)d\vec{r}$$

Vai obviamente depender do estado em que os átomos estão. Vamos aprender mais tarde a calcular estas quantidades...

E se A for função das derivadas?

? ? ?

$$\langle \hat{A} \rangle_t = \int \hat{A}(\vec{\nabla},t)\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}\,, \int \Psi^*(\vec{r},t)\hat{A}(\vec{\nabla},t)\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}\,, \int \Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)\hat{A}(\vec{\nabla},t)d\vec{r}$$

O operador momento:

$$p = m\frac{dx}{dt} \rightarrow \langle p \rangle = m\frac{d\langle x \rangle}{dt} \xrightarrow{\text{Gasio. 2-7; Griff. 1.5}} \langle p \rangle_t = \int \Psi^*(x,t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x,t)dx$$

Isto sugere que o momento em MQ se represente por um operador:

$$\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \xrightarrow{\text{3D}} \hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$$

Se quisermos calcular o valor médio de uma função do momento, por ex. $\langle p^2 \rangle$

$$\langle p^2 \rangle_t = \int \Psi^*(x,t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\Psi(x,t)dx$$

HAMILTONIANO: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r},t) \xrightarrow{\text{E.S.}} i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r},t)$

VALORES ESPERADOS E MOMENTO EM MQ

De um modo mais geral: $\langle f(\vec{r},\vec{p})\rangle_t = \int \Psi^*(\vec{r},t) f\left(\vec{r}, -i\hbar\vec{\nabla}\right)\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}$

Exemplo: De novo o átomo de H

Energia potencial e cinética: $V(r) = -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\ ,\ T = \dfrac{p^2}{2m}$

Valor médio da energia potencial: $\langle V\rangle_t = -\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \dfrac{1}{r}\Psi^*(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}$

Valor médio da energia cinética: $\langle T\rangle_t = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\int \Psi^*(\vec{r},t)\nabla^2\Psi(\vec{r},t)d\vec{r}$

Pode-se também mostrar que: $\langle p\rangle - \langle p\rangle^* = 0$ o que implica que o operador momento linear é um **operador Hermítico**

Um **operador Hermítico** é aquele que tem valores expectáveis reais para qualquer função de onda admissível.

Em probabilidades, o **desvio padrão** ou **desvio padrão populacional** é uma medida de dispersão em torno da média populacional de uma variável aleatória X.

$$\Delta X = \sqrt{\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2}$$

Qual a **incerteza** associada a um observável quando o estado de um sistema é descrito pela função de onda Ψ?

$$\langle \hat{X}^2 \rangle = \int \Psi(\vec{r},t)^* \hat{X}^2 \Psi(\vec{r},t)\, d\vec{r} \ \ , \ \ \langle \hat{X} \rangle = \int \Psi(\vec{r},t)^* X \Psi(\vec{r},t)\, d\vec{r}$$

Se quisermos calcular a incerteza associada à medição de x ou p (vamos considerar a 1-D)

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\, \Psi(x,t)^* \Psi(x,t)\, dx \ \ , \ \ \langle \hat{x} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x\, \Psi(x,t)^* \Psi(x,t)\, dx$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \Psi(x,t)\, dx \ \ , \ \ \langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \Psi(x,t)\, dx$$

EXEMPLO

Consideremos a seguinte função de onda: $\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$$

Formulário

$$\boxed{\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2}\, dx = \frac{1.3.5...(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}}$$

$= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1$ A função de onda está normalizada.

$$\langle \hat{x}^{2n} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n}\, \psi^*(x)\psi(x)dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n}\, e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}\right)^{2n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\langle \hat{x}^{2n+1} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1}\, \psi^*(x)\psi(x)dx = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1}\, e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

Formulário

$$\boxed{\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2}\, dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}}$$

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = 1/\sqrt{2\alpha}$$

EXEMPLO

$$\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi(x) dx = -i\hbar \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} \frac{\partial e^{-\alpha x^2/2}}{\partial x} dx \propto \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

$$\langle \hat{p}^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi(x) dx = -\hbar^2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} \frac{\partial^2 e^{-\alpha x^2/2}}{\partial x^2} dx = \sqrt{2} \alpha \hbar^2$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2} = 2^{1/4} \sqrt{\alpha} \hbar \longrightarrow \Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2^{1/4}} > \frac{\hbar}{2}$$

Como seria de esperar …

EVOLUÇÃO TEMPORAL DE VALORES ESPERADOS

Vamos considerar um operador $\hat{A}$ o mais geral possível. Queremos saber como varia o valor médio de $\hat{A}$ para um estado quântico descrito por uma função de onda $\Psi(\vec{r},t)$.

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\int \Psi(\vec{r},t)^*\hat{A}\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r}\right]$$

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Comutador de dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \int \frac{\partial\Psi(\vec{r},t)^*}{\partial t}\hat{A}\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r} + \int \Psi(\vec{r},t)^*\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r} + \int \Psi(\vec{r},t)^*\hat{A}\,\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}\,d\vec{r}$$

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}\,d\vec{r} = \hat{H}\,\Psi(\vec{r},t) \longrightarrow \frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\,\hat{H}\,\Psi(\vec{r},t)$$

($\hat{H}$ é um operador Hermítico)

$$\left[i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\,\Psi(\vec{r},t)\right]^\dagger \longrightarrow \frac{\partial\Psi^*(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar}\Psi^*(\vec{r},t)\,\hat{H}$$

$$\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar}\int \Psi(\vec{r},t)^*(\hat{H}\,\hat{A} - \hat{A}\,\hat{H})\,\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r} + \int \Psi(\vec{r},t)^*\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r}$$

$$\boxed{\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\hat{A}]\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle} \longrightarrow \boxed{\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H},\hat{A}] + \frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\quad \textbf{Eq. de Heisenberg}}$$

EVOLUÇÃO TEMPORAL DE VALORES ESPERADOS

Vamos agora supor que $\hat{A}$ é independente do tempo

$$\frac{d\hat{A}}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}] + \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \xrightarrow[\frac{\partial \hat{A}}{\partial t} = 0]{} \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}]$$

Se $[\hat{H}, \hat{A}] = 0 \longrightarrow \dfrac{d\hat{A}}{dt} = 0$

Se o operador $\hat{A}$ comuta com o Hamiltoniano do sistema, então $\hat{A}$ conserva-se, tal como o observável físico a ele associado.
$\hat{A}$ é uma constante de movimento.

Exemplo: Sistema descrito pelo Hamiltoniano mais geral $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, t)$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{\vec{r}} \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar}\left\langle [\hat{H}, \hat{\vec{r}}] \right\rangle \longrightarrow \frac{d\langle \hat{\vec{r}} \rangle}{dt} = \frac{1}{m}\left\langle \hat{\vec{p}} \right\rangle \\ \frac{d\langle \hat{\vec{p}} \rangle}{dt} &= \frac{i}{\hbar}\left\langle [\hat{H}, \hat{\vec{p}}] \right\rangle \longrightarrow \frac{d\langle \hat{\vec{p}} \rangle}{dt} = -\left\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}, t) \right\rangle \end{aligned}\right\}$$

Equações de Ehrenfest
Griff. - Problema 4.1

Classicamente: $\dfrac{d\vec{r}}{dt} = \dfrac{\vec{p}}{m}$, $\dfrac{d\vec{p}}{dt} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}, t) \longrightarrow$ **Em MQ os valores médios obedecem às leis da mecânica clássica.**

O ESPAÇO DOS MOMENTOS

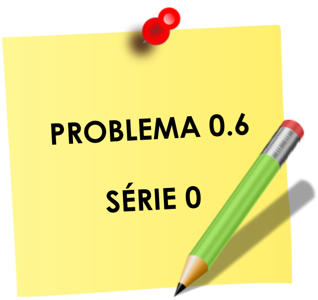
Vimos que (slide 2) os pacotes de onda obedecem à ES.

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{i(px-Et)/\hbar} dp$$

Queremos extrair a função de onda no **espaço dos momentos** $\phi(p)$

$$t = 0 \rightarrow \psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp \quad \left[\times e^{-ip'x/\hbar} \, , \int_{-\infty}^{+\infty} dx \right]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,0) e^{-ip'x/\hbar} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p) \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx \right]}_{2\pi\hbar\delta(p-p')} dp$$



$$= \sqrt{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p)\delta(p-p')dp = \sqrt{2\pi\hbar}\,\phi(p') \longrightarrow \boxed{\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,0) e^{-ipx/\hbar} dx}$$

O ESPAÇO DOS MOMENTOS

Função de onda no **espaço dos momentos:** $\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,0) e^{-ipx/\hbar} dx$

- Normalização no espaço dos momentos: pode-se mostrar que (Gasio. 2-7)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p)\phi(p)dp = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x,0)\psi(x,0)dx = 1$$

Se a função de onda $\psi(x,0)$ está normalizada, então $\phi(p)$ também está. Isto é uma consequência do **teorema de Parseval** que diz que se uma função está normalizada a 1, também o estará a sua TF.

- Valor médio do momento no espaço dos momentos. Pode-se mostrar que (Gasio 2-7) que:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p\, \phi^*(p)\phi(p)dp \longrightarrow$$

Isto sugere que $\rho(p) = \phi^*(p)\phi(p)$ é a **densidade de probabilidade no espaço dos momentos**. Então, a probabilidade de a partícula ter momento entre p e $p + dp$ é $\phi^*(p)\phi(p)dp$.

- O valor médio de x no espaço dos momentos é (Gasio 2-7):

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \phi(p)dp \xrightarrow[\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}]{\text{Operador } \hat{x}} \langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p) f\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \phi(p)dp$$

VIMOS QUE A POSIÇÃO E O MOMENTO EM MQ PODEM SER VISTOS COMO OPERADORES A ATUAR NAS FUNÇÕES DE ONDA...

OS OPERADORES NEM SEMPRE COMUTAM

$$\hat{p}\,\hat{x}\,\psi(x) = \text{ ou } \neq \hat{x}\,\hat{p}\,\psi(x)\,???$$

$$\Leftrightarrow [\hat{p},\hat{x}] = \text{ ou } \neq 0\,???$$

$$\longrightarrow \quad \hat{p}\,\hat{x}\,\psi(x,t) = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)[x\psi(x,t)] = -i\hbar\left[\psi(x,t) + x\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}\right] \quad (1)$$

$$\longrightarrow \quad \hat{x}\,\hat{p}\,\psi(x,t) = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x,t) = -i\hbar x\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} \quad (2)$$

(2)-(1) $\longrightarrow \quad [\hat{p},\hat{x}]\psi(x,t) = -i\hbar\psi(x,t) \longrightarrow$

Relação de comutação para $\hat{x}$ e $\hat{p}$.

$$\boxed{[\hat{p},\hat{x}] = -i\hbar}$$

Estas relações surgem em MQ porque os observáveis físicos estão associados a operadores que podem não comutar, ao contrário do que acontece na mecânica clássica. Como iremos ver mais à frente estas relações estão no origem do princípio da incerteza de Heisenberg.

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

EM MQI IREMOS TRATAR SISTEMAS EM QUE OS POTENCIAIS SÃO **INDEPENDENTES DO TEMPO**, i.e.

$$V(\vec{r},t) = V(\vec{r})$$

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)}$$

O Hamiltoniano é independente do tempo. Quando isso acontece, a solução da ES é separável, i.e.

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t)$$

Substituindo $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t)$ na E.S. e dividindo por $\psi(\vec{r})f(t)$

$$\underbrace{i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{df(t)}{dt}}_{\text{Só depende de t}} = \underbrace{\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r})\right]}_{\text{Só depende de } \vec{r}}$$

Então ambos os lados têm que ser iguais a uma constante E

$$\boxed{i\hbar\frac{df(t)}{dt} = Ef(t), \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})}$$

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

Equação de Schrödinger independente do tempo $\longrightarrow$ $$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r})$$

Para a parte temporal: $i\hbar\dfrac{df(t)}{dt} = Ef(t)$ $\longrightarrow$ $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$

Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t)$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})f(t) = \psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$$

ESTA FUNÇÃO DE ONDA DESCREVE UM ESTADO ESTACIONÁRIO. PORQUÊ?

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 = |\psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}|^2 = |\psi(\vec{r})|^2$$

É um estado estacionário porque a densidade de probabilidade não varia com o tempo. Ou seja, a probabilidade de encontrar o sistema num determinado estado não varia com o tempo. Logo, é **estacionário**.

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

Vamos trabalhar com potenciais cujas soluções da E.S. é um conjunto discreto de funções

$$\psi_n(\vec{r}) \longrightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi_n(\vec{r}) = \hat{H}\,\psi_n(\vec{r}) = E_n\,\psi_n(\vec{r})$$

E_n - espectro de energias do sistema

$$\Psi_n(\vec{r},t) = \psi_n(\vec{r})f_n(t) = e^{-iE_nt/\hbar}\psi_n(\vec{r})$$

$$\hat{H}\,\psi_n(\vec{r}) = E_n\,\psi_n(\vec{r}) \longrightarrow$$

$\psi_n(\vec{r})$ são **auto-funções** (ou funções próprias) do sistema descrito pela Hamiltoniano $\hat{H}$.

iv) Mostre que os vetores próprios de uma matriz hermítica correspondentes a valores próprios diferentes são ortogonais.

$$\int \psi(\vec{r})^*_m \psi_n(\vec{r})\, d\vec{r} = \delta_{mn} \longrightarrow$$

as autofunções formam uma base ortonormal

PROBLEMA 0.3

SÉRIE 0

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

A **solução mais geral** para a equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right)$$

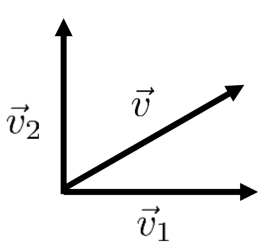
Os coeficientes c_n são números complexos que têm que obedecer a uma propriedade importante…

$$\int \Psi(\vec{r},t)^* \Psi(\vec{r},t)\, d\vec{r} = 1 \longrightarrow \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{-i(E_n - E_m)t/\hbar} \underbrace{\int \psi_m^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})\, d\vec{r}}_{\delta_{mn}}$$

$$\longrightarrow \int \Psi(\vec{r},t)^* \Psi(\vec{r},t)\, d\vec{r} = \sum_n |c_n|^2 = 1$$

$$\boxed{\Psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad , \quad \sum_n |c_n|^2 = 1}$$

Qual o significado de cada $|c_k|^2$?



$$\vec{v} = c_1\vec{v}_1 + c_2\vec{v}_2 \;,\; |\vec{v}| = 1 \to |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \;,\; c_1 = \vec{v}.\vec{v}_1 \;,\; c_2 = \vec{v}.\vec{v}_2$$

Os coeficientes c_n são as projeções do vetor nos elementos da base.

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

ANALOGIA: $\vec{v}_n \longrightarrow \psi_n(\vec{r})$, $\vec{v} \longrightarrow \psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r})$

Projeção de ψ_k em ψ: $\int \psi_k(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_n c_n \underbrace{\int \psi_k(\vec{r})^* \psi_n(\vec{r}) d\vec{r}}_{\delta_{nk}} = c_k$

DECOMPOSIÇÃO: $\boxed{\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \longrightarrow c_n = \int \psi_n(\vec{r})^* \psi(\vec{r}) d\vec{r}}$

- Se o sistema estiver num estado ψ então c_n diz-nos "quanto de cada estado ψ_n há em ψ ". Ou seja, os c_n são os coeficientes da expansão de ψ na base dos estados próprios do sistema.
- A soma de todos os $|c_n|^2$ é 1.

A PROBABILIDADE DE ENCONTRAR O SISTEMA NO ESTADO PRÓPRIO ψ_n É DADA POR $|c_n|^2$

E.S. INDEPENDENTE DO TEMPO E ESTADOS ESTACIONÁRIOS

- Vamos supor que um sistema é descrito por $\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r})$. As funções ψ_n são auto-funções (descrevem os estados próprios) de um operador $\hat{A}$ associado a um observável A, i.e.

$$\hat{A}\,\psi_n = a_n\,\psi_n$$

Como calculamos o valor médio de A?

$$\boxed{\langle \hat{A} \rangle = \int \Psi(\vec{r})^* \hat{A}\,\Psi(\vec{r})\,d\vec{r} = \sum_{k,n} a_n\,c_k^* c_n \int \psi_k^*(\vec{r})\psi_n(\vec{r})\,d\vec{r} = \sum_n a_n |c_n|^2}$$

Se A for a energia, então $\hat{A} \equiv \hat{H}$?

$$\hat{H}\,\psi_n = E_n\,\psi_n \longrightarrow \bar{E} = \langle \hat{H} \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2$$

🤔 **ESTE RESULTADO FAZ SENTIDO?**

Muitos dos resultados obtidos foram expressos considereando o caso mais geral de sistemas a 3-D. No entanto, a passagem a 1-D (e vice-versa) é trivial.

$$\psi(\vec{r},t) \leftrightarrow \psi(x,t)\ ,\ \vec{\nabla} \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial x}\ ,\ V(\vec{r},t) \leftrightarrow V(x,t)$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t) \longleftrightarrow i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\psi(x,t)$$

$$\int[\ldots]\,d\vec{r} \equiv \int[\ldots]\,dV \longleftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty}[\ldots]\,dx$$

Valores esperados de vetores: $\langle\vec{A}\rangle = \langle A_x\rangle\,\vec{u}_x + \langle A_y\rangle\,\vec{u}_y + \langle A_z\rangle\,\vec{u}_z$

$$\langle A_j\rangle = \int \Psi(\vec{r},t)^*\,A_j\,\Psi(\vec{r},t)\,d\vec{r}$$

- **ESTADO DE UM SISTEMA QUÂNTICO:** O estado de um sistema quântico é descrito pela função de onda $\Psi(\vec{r},t)$ que contém toda a informação sobre o sistema.

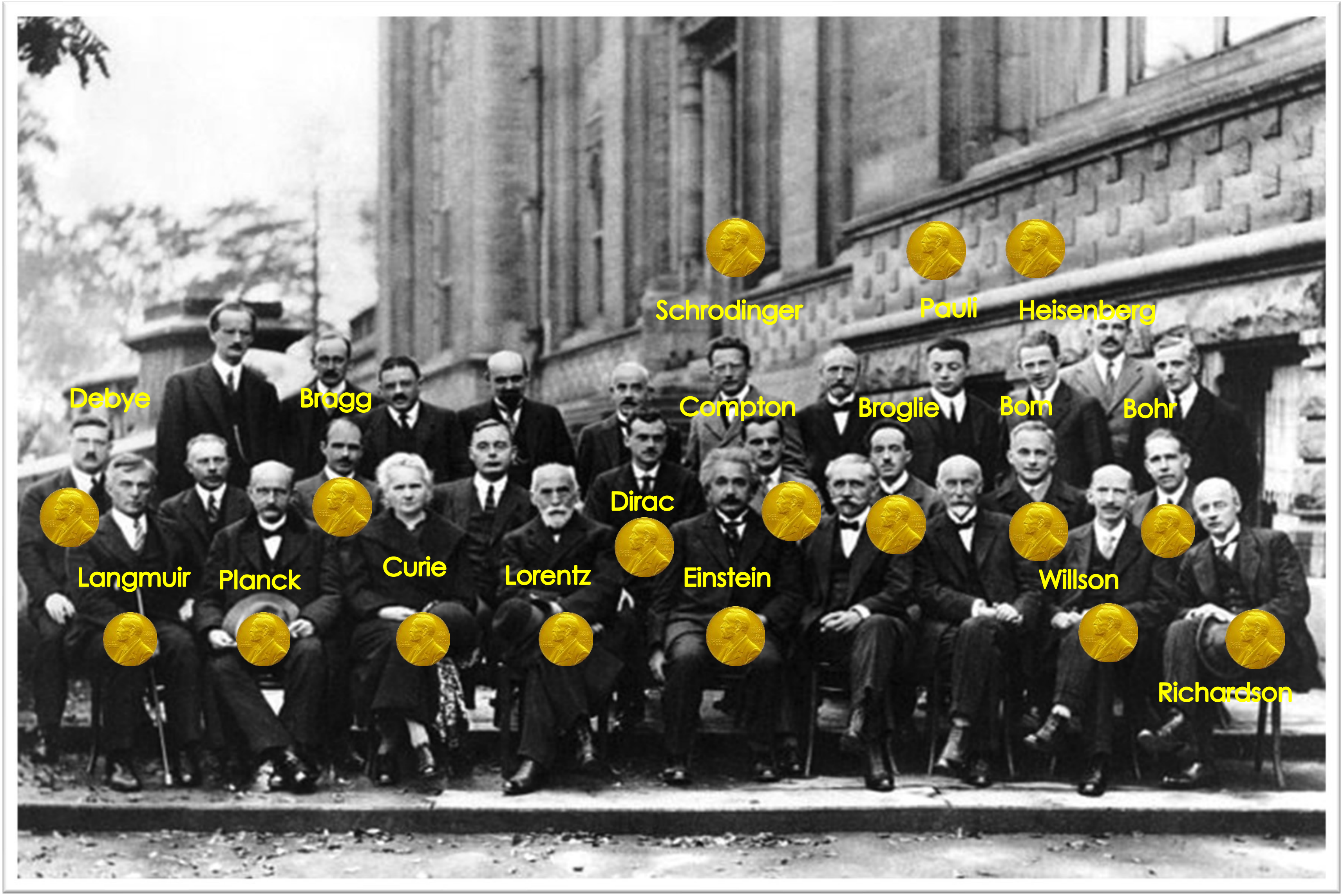
- **OBSERVÁVEIS:** A cada observável A em mecânica clássica, corresponde um operador hermítico $\hat{A}$ em MQ cujas funções próprias formam uma base completa. Ao realizar uma medida de A apenas se podem obter valores pertencentes ao espectro de $\hat{A}$. Se ao realizar uma medida de A se obtiver um determinado valor a_n, então imediatamente após a medição o estado do sistema passa a ser o estado próprio correspondente a a_n.

- **SOBREPOSIÇÃO:** Qualquer sobreposição de estados próprios do sistema é um estado possível do sistema. Logo, qualquer estado possível do sistema pode ser descrito como uma sobreposição de estados próprios.

- **PROBABILIDADE:** a probabilidade de o resultado de a medida de um observável A ser a_n, é igual a $P_n = |c_n|^2$, onde c_n é o coeficiente associado ao estado próprio correspondente na expansão do estado do sistema em termos dos estados próprios de $\hat{A}$.

- **EVOLUÇÃO TEMPORAL:** o estado de um sistema quântico evolui no tempo de acordo com a equação de Schrödinger.

POSTULADOS DA MECÂNICA QUÂNTICA



Fifth conference participants, 1927. Institut International de Physique Solvay in Leopold Park.

EXEMPLO

Vamos considerar um sistema (a uma dimensão) descrito por um Hamiltoniano independente do tempo tal que as funções próprias são $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$ a que correspondem as energias $E_1, E_2, \dots$. Em t=0, o estado do sistema é descrito por:

$$\psi_0(x) = \frac{i}{\sqrt{2}}\psi_1(x) + \frac{e^{i\pi/3}}{\sqrt{3}}\psi_2(x) + c_3\psi_3(x)$$

a) Determinar c_3 sabendo que é real e positivo

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \longrightarrow |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 = 1 \to |c_3|^2 = 1 - 1/2 - 1/3 \to |c_3|^2 = 1/6$$

$$\longrightarrow c_3 = e^{i\theta}/\sqrt{6} \to c_3 = 1/\sqrt{6}$$

$$\boxed{\psi_0(x) = \frac{i}{\sqrt{2}}\psi_1(x) + \frac{e^{i\pi/3}}{\sqrt{3}}\psi_2(x) + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_3(x)}$$

b) Determinar $\Psi(x,t)$

$$\Psi(x,t) = \frac{i}{\sqrt{2}}\psi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + \frac{e^{i\pi/3}}{\sqrt{3}}\psi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar} + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_3(x)e^{-iE_3t/\hbar}$$

EXEMPLO

c) Determinar a probabilidade de ao fazer uma medida da energia obter o valor E_2

Isto é o mesmo que perguntar qual a probabilidade de o sistema estar no estado próprio ψ_2

$$P_2 = |c_2|^2 = \left| \frac{e^{i\pi/3}}{\sqrt{3}} \right|^2 = 1/3$$

d) O valor médio da energia

$$\bar{E} = \langle \hat{H} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t)^* \hat{H} \Psi(x,t)\, dx = \sum_n |c_n|^2 E_n = E_1/2 + E_2/3 + E_3/6$$

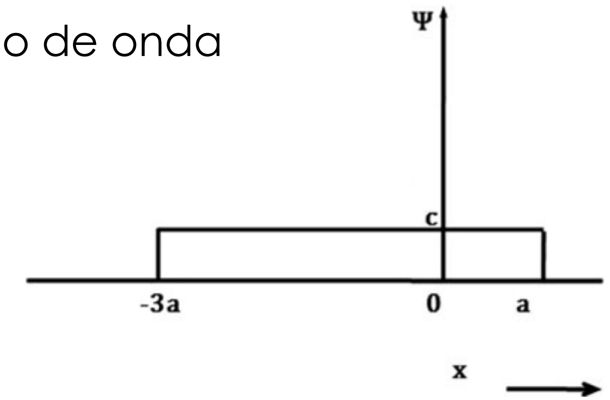
e) Em $t = t_1$ fez-se uma medida da energia e obteve-se E_2 . Qual a probabilidade de numa medida feita em $t_2 > t_1$ se obter E_3?

Após a medição (observação) o sistema transita para o estado próprio $\psi_2(x)$ devido à ação externa do observador. Ou seja, **a função de onda colapsou.** Logo, dado que $\psi_2(x)$ é um estado estacionário, o sistema permanece nesse estado para qualquer $t_2 > t_1$. Então, $P_3(t_2 > t_1) = 0$.

PROBLEMA

O estado de uma partícula livre é descrito pela função de onda $\Psi(x)$ representada ao lado.

$$\psi(x) = 0 \;, \; x < -3a$$
$$= c \;, \; -3a < x < a$$
$$= 0 \;, \; x > a$$



a) Determinar a constante c.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 \mathrm{d}x = \int_{-3a}^{a} |c|^2 \mathrm{d}x = 1 = 4a|c|^2 \longrightarrow c = \frac{1}{2\sqrt{a}}$$

b) Qual a probabilidade de encontrar a partícula entre 0 e a.

$$P(0 < x < a) = \int_0^a |\psi(x)|^2 \, dx = \int_0^a |c|^2 \, dx = 1/4$$

c) Determine $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$ e σ_x^2.

$$< x >= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \, x \, \psi \; \mathrm{d}x = \int_{-3a}^{a} x \frac{\mathrm{d}x}{4a} = -a$$

$$<x^2>=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^* x^2\,\psi\,\mathrm{d}x=\int_{-3a}^{a}(1/4a)\,x^2\mathrm{d}x=\left(\frac{7}{3}\right)a^2$$

$$\sigma^2=<x^2>-<x>^2=\left(\frac{7}{3}\right)a^2-(-a)^2=\frac{4}{3}a^2$$

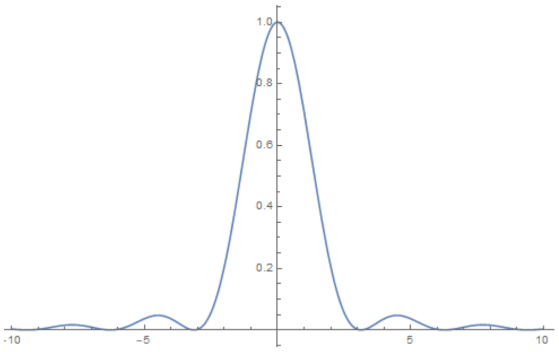
d) Determine a densidade de probabilidade no espaço dos momentos.

$$\varphi(p)=(2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}x\,\psi(x)e^{-ipx/\hbar}=(2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-3a}^{a}\mathrm{d}x\,c\,e^{-ipx/\hbar}$$

$$=\left(\frac{ic}{p}\right)\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^{1/2}\left[e^{-\frac{ipa}{\hbar}}-e^{\frac{3ipa}{\hbar}}\right]=\left(-\frac{ic}{p}\right)\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^{1/2}e^{ipa/\hbar}\left[e^{\frac{2ipa}{\hbar}}-e^{\frac{-2ipa}{\hbar}}\right]$$

$$=\left(\frac{2c}{p}\right)\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}e^{\frac{ipa}{\hbar}}\sin\left(\frac{2pa}{\hbar}\right)$$

$$\longrightarrow\quad|\varphi(p)|^2=\frac{\hbar}{2\pi\,ap^2}\sin^2\left(\frac{2pa}{\hbar}\right)$$



PROBLEMA

Uma partícula está sujeita a um potencial $V(x)$ cujos auto-estados são descritos pelas funções de onda $\psi_n(x)$ com energias próprias E_n. Em $t = 0$ a partícula está confinada a uma região $-a < x < a$ com uma função de onda constante. Escreva a função de onda para $t > 0$.

$$\Psi(x,0) = A\,,\; -a < x < a\,;\;\; \Psi(x,0) = 0\,,\, |x| > a$$

Normalização

$$\int_{-a}^{a} |\Psi(x,0)|^2\, dx = |A|^2 \int_{-a}^{a} dx = 2a|A|^2 = 1 \rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

Vamos escrever $\Psi(x,0)$ como uma expansão na base das funções próprias $\psi_n(x)$

$$\Psi(x,0) = \sum_n c_n \psi_n(x) \longrightarrow c_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^*(x)\, \Psi(x,0)\, dx = \frac{1}{\sqrt{2a}} \int_{-a}^{+a} \psi_k^*(x)\, dx$$

$$\Psi(\vec{r},t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i E_n t}{\hbar}\right) \longrightarrow \Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \psi_n(x) \int_{-a}^{+a} \psi_n^*(x)\, dx$$

NOTA: SOBRE A CONTINUIDADE DA DERIVADA

Vamos considerar de novo a E.S. independente do tempo:

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x)-E]\psi(x) \xrightarrow{\text{Integramos agora a função}} \int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2}dx = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}[V(x)-E]\psi(x)dx$$

à volta de um ponto com $x = a$, i.e. entre $a-\epsilon$ e $a+\epsilon$.

$$\boxed{\left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^+} - \left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^-} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}[V(x)-E]\psi(x)dx\ ,\quad a^{\pm} = x\pm\epsilon}$$

$$\xrightarrow{\lim_{\epsilon\to 0}} \left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^+} - \left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^-} = \frac{2m}{\hbar^2}\lim_{\epsilon\to 0}\left[\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}V(x)\psi(x)dx\right]\ ,\quad a^{\pm} = x\pm\epsilon$$

- Se $V(x)$ é finito então: $\lim_{\epsilon\to 0}\left[\left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^+} - \left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^-}\right] = 0$
- Se $V(x)$ for infinito, por ex. $V(x) = V_0\delta(x)$ então: $\lim_{\epsilon\to 0}\left[\left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^+} - \left.\frac{\partial\psi(x)}{\partial x}\right|_{x=a^-}\right] = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$

As funções de onda são descontínuas em pontos onde o potencial é infinito.