

Soluções exatas *versus* soluções aproximadas de poços quânticos: diferenças e convergências entre os métodos

Bruno César da Silva Alves¹ , Sérgio de Lemos Campello² & Augusto César Lima Moreira^{2,3}

- (1) Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo de Formação Docente, Avenida Campina Grande, Nova Caruaru 55014-900, Caruaru, Pernambuco, Brasil. E-mail: bruno.csalves@ufpe.br
- (2) Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e Inovação Tecnológica, Avenida Campina Grande, Nova Caruaru 55014-900, Caruaru, Pernambuco, Brasil. E-mail: sergio.campello@ufpe.br
- (3) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Rua Dom Manuel de Medeiros, Dois Irmãos 52171-900, Recife, Pernambuco, Brasil. E-mail: augusto.moreira@ufpe.br

Alves B.C.S., Campello S.L. & Moreira A.C.L. (2026) Soluções exatas *versus* soluções aproximadas de poços quânticos: diferenças e convergências entre os métodos. *Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza*, 10(2026): e0248. <https://doi.org/10.5281/zenodo.21340248>

Editor acadêmico: Guilherme Leocardio L. dos Santos. **Recebido:** 18 fevereiro 2026. **Aceito:** 16 junho 2026. **Publicado:** 13 julho 2026.

Resumo: A inserção de tópicos de Mecânica Quântica no ensino de Física exige uma transposição didática que capacite os estudantes a compreenderem não apenas os conceitos fundamentais envolvendo soluções exatas em poços quânticos, mas também de métodos aproximados que utilizem ferramentas computacionais utilizadas na modelagem de novos materiais, como o IDE GNU Octave (Matlab) e Wxmaxima. Este trabalho apresenta uma proposta didática centrada na resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo, ferramenta fundamental para descrever o comportamento ondulatório de elétrons confinados em nanoestruturas. Exploramos dois sistemas unidimensionais que funcionam como modelos simplificados para dispositivos reais: (I) o Oscilador Harmônico sob potencial linear, que simula o confinamento em Pontos Quânticos (Quantum Dots) submetidos a campos elétricos externos, e (II) um poço de potencial infinito com um potencial delta de Dirac no centro. Mostraremos duas formas distintas de se resolver cada problema bem como a equivalência entre elas: a solução direta da equação diferencial e a solução na forma matricial. Fundamentado na teoria de aproximações e -métodos numéricos, o estudo compara as soluções analíticas exatas para os dois sistemas envolvendo poços infinitos, obtidas via equações transcendentais e completamento de quadrados, com a diagonalização numérica de matrizes Hamiltonianas. Os resultados demonstram a rápida convergência do método matricial, oferecendo um modelo acessível para discutir em sala de aula como a engenharia de estados quânticos é operada na prática da nanociência.

Palavras chave: Equação de Schrödinger, nanotecnologia, poços quânticos, método variacional.

Exact solutions *versus* approximate solutions of quantum wells: differences and convergences between the methods

Abstract: The inclusion of Quantum Mechanics topics in Physics education requires a didactic approach that enables students to understand not only the fundamental concepts of quantum confinement, but also the computational tools used in modeling new materials, such as the GNU Octave IDE (Matlab) and Wxmaxima. This work presents a didactic proposal focused on solving the time-independent Schrödinger equation, a fundamental tool for describing the wave-like behavior of electrons confined in nanostructures. We explore two one-dimensional systems that function as simplified models for real devices: (I) the harmonic oscillator under linear potential, which simulates confinement in Quantum Dots subjected to external electric fields, and (II) an infinite potential well with a Dirac delta potential

at the center. We will show two distinct ways to solve each problem, as well as the equivalence between them: the direct solution of the differential equation and the solution in matrix form. Based on approximation theory and numerical methods, the study compares the exact analytical solutions for the two systems involving infinite wells, obtained via transcendental equations and completing the square, with the numerical diagonalization of Hamiltonian matrices. The results demonstrate the rapid convergence of the matrix method, offering an accessible model to discuss in the classroom how quantum state engineering is applied in nanoscience practice.

Key words: Schrödinger equation, nanotechnology, quantum wells, matrix method, didactic modeling.

Introdução

A Física Contemporânea e, em particular, a Nanotecnologia, representam um campo de estudo essencial para o avanço científico e tecnológico do século XXI. A compreensão do comportamento da matéria na escala nanométrica, onde as leis da Mecânica Quântica se tornam dominantes, é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos eletrônicos. Todavia, grande parte dos trabalhos que envolvem simulações de materiais em escala nanométrica se utilizam de métodos que envolvem o formalismo matricial onde a solução da equação de Schrödinger se dá de forma aproximada, através de cálculos numéricos dos autovalores e autovetores dessas matrizes (Kopf & Saalfrank 2004; Oliveira *et al.* 2009; Cattena *et al.* 2014; Mathew & Fang 2018; Dos Santos *et al.* 2024; Moreira *et al.* 2025). Contudo, vemos que os cursos de física moderna (Tipler & Llewellyn 2013) e introdutórios de mecânica quântica (Griffiths 1995; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005; Alcácer 2012), nas aplicações da equação de Schrödinger prevalecem soluções analíticas de partículas confinadas em poços quânticos, sem que a versão matricial dessas soluções e, consequentemente, uma comparação entre os métodos seja abordada. Acreditamos que a ausência de exemplos, que comparem e discutam a relação entre os diferentes métodos de solução da equação de Schrödinger envolvendo um mesmo sistema, constitui uma lacuna na transposição didática dos manuais didáticos. Tal discussão não apenas é necessária, mas crucial para formar professores capazes de levar modelos simplificados que discutam o comportamento de materiais em escala nanométrica através de modelos para além dos analiticamente solúveis.

Grosso modo, a base teórica para a descrição do estado estacionário de um elétron confinado em uma nanoestrutura (por exemplo, um poço quântico) unidimensional, é a famosa equação de Schrödinger independente do tempo, amplamente discutida nos manuais didáticos (Griffiths 1995; Pilar 2001; Alcácer 2012; Tipler & Llewellyn 2013), definida como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (1)$$

Na eq. (1), a quantidade E é interpretada como sendo a energia total da partícula no estado $\psi(x)$, $V(x)$ descreve o potencial a que a partícula está sujeita, m é massa da partícula, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e o primeiro termo envolvendo a derivada de segunda ordem em x está relacionado com a energia cinética da partícula. Embora a eq. (1) tenha solução analítica exata amplamente discutida nos manuais didáticos para alguns casos ideais como, por exemplo, o poço de potencial infinito e o oscilador harmônico simples, a inserção de termos na eq. (1) com o intuito de modelar sistemas quânticos menos simplificados tais como, partículas confinadas na presença campos externos, presença de impurezas na região de confinamento ou interações elétron-elétron, inviabiliza soluções analíticas exatas da Eq. (1). A bem da verdade, casos em que soluções analíticas exatas da Eq. (1) são possíveis, correspondem à casos excepcionais sendo que, via de regra, a maioria dos cenários demandam técnicas para soluções aproximadas da equação de Schrödinger (Pilar 2001; Levine 2014; Novaes & Studart 2016).

Muitos livros introdutórios de mecânica quântica (Griffiths 1995; Pilar 2001; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005) dedicam capítulos inteiros aos diferentes métodos de aproximação estando a teoria de perturbação, a aproximação WKB, as teorias de campo médio e o método

variacional, como os mais comuns. No entanto, o desafio didático reside em demonstrar ao estudante a validade e a eficácia desses métodos aproximados, comparando-os com soluções exatas, quando ambas forem possíveis. Dito de outra forma, é preciso estabelecer uma ponte clara entre soluções analíticas exatas com as técnicas de aproximação comumente utilizadas.

Neste artigo, propomos a utilização de dois modelos didáticos envolvendo poços quânticos unidimensionais, cujas soluções analíticas são conhecidas (Griffiths 1995; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005; Lim *et al.* 2022), permitindo uma comparação direta entre as soluções exatas e as soluções aproximadas. O primeiro sistema é o Oscilador Harmônico Simples unidimensional com o potencial harmônico ‘perturbado’ por um termo linear. Um termo linear no oscilador harmônico 1-D, modela um campo elétrico externo neste sistema. Assim, mediante manipulações algébricas, veremos que o oscilador harmônico com um termo linear adicional, pode ser resolvido analiticamente. O segundo modelo é o Poço de Potencial Infinito Simétrico unidimensional com um potencial delta de Dirac no seu centro (em $x = 0$). Neste caso, o potencial delta modela o efeito de uma impureza ‘pontual’ (dopagem) localizada no centro do poço.

Apesar de ambos os sistemas descritos no parágrafo anterior admitirem soluções exatas (Griffiths 1995; Lim *et al.* 2022), valendo-se do método variacional, eles também admitem soluções aproximadas que convergem para as soluções exatas sob determinadas circunstâncias. Neste último caso, mostraremos que o Hamiltoniano do sistema pode ser representado por uma matriz mediante a definição de um conjunto de funções de base finita, convenientemente escolhida (Pilar 2001; Levine 2014). Pode-se fazer uma comparação explícita entre os autovalores de energia exatos e os autovalores aproximados obtidos através do método variacional, variando-se o número de elementos que compõem essa base, ou seja, variando a dimensão da matriz que descreve o Hamiltoniano do sistema. Mostraremos adiante que para um determinado valor N de elementos da base, os primeiros autovalores da solução aproximada convergem para os autovalores da solução exata ficando independentes de N .

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho consiste, portanto, em detalhar dois modelos didáticos, que podem ser resolvidos de forma exata e de forma aproximada, de forma a correlacionar a utilização do método de diagonalização de matrizes como uma técnica poderosa e acessível, fundamental para o ensino de Tópicos de Nanotecnologia e para capacitar o futuro professor na aplicação da Física Computacional. Enquanto objetivos específicos busca-se:

- (I) Resolver de forma exata e de forma aproximada (matricialmente) os sistemas do Oscilador Harmônico ‘Perturbado’ e do Poço com Potencial Delta de Dirac;
- (II) Validar a precisão do método variacional, analisando e comparando a convergência dos autovalores com as soluções exatas de modo a estruturar um modelo didático para a introdução de técnicas numéricas essenciais à modelagem numérica de nanoestruturas.

No que segue, para cada modelo proposto, faremos a solução exata e, na sequência, detalharemos a solução aproximada, comparando os autovalores e as funções de onda obtidas por meio dos dois métodos. O trabalho parte do pressuposto que o leitor já tenha familiaridade com as soluções da equação de Schrödinger em uma dimensão, tanto para o oscilador harmônico quanto para o poço de potencial infinito na sua forma simétrica. Além disso, salientamos aqui que como o método variacional é amplamente discutido em diversos manuais didáticos (Griffiths 1995; Pilar 2001; Alcácer 2012; Novaes & Studart 2016), colocaremos no apêndice A, apenas uma discussão sucinta dos principais resultados deste método que serão utilizados no decorrer do trabalho. Para o leitor interessado em se aprofundar, recomendamos a leitura das referências Refs. (Griffiths 1995; Pilar 2001; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005; Levine 2014).

Dois poços quânticos: solução exata e aproximada

Nesta seção, apresentaremos nossos dois sistemas devidamente acompanhados de suas soluções exata e aproximada, ambas de forma detalhada. No que tange à solução aproximada, está será estruturada de forma a permitir a comparação entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos com o objetivo de comparar as técnicas utilizadas.

Sistema I: Oscilador Harmônico Simétrico unidimensional na presença de um termo linear

Solução Exata do problema.

Neste primeiro sistema consideramos um oscilador harmônico unidimensional (coordenada x) sujeito à ação de um campo externo uniforme, representado por um termo potencial linear proporcional a x , ou seja, $\hat{H}' = \alpha \hat{x}$. A interpretação física usual para este termo adicional remete, por exemplo, a presença de um campo elétrico constante atuando sobre uma partícula carregada, quebrando a simetria do potencial parabólico (V_p), ou seja: $V_p(x) = m\omega x^2/2$. A **Figura 1** ilustra essa modificação: começamos com o poço harmônico simétrico (curva azul) e, ao introduzir o termo linear $\hat{H}' = \alpha \hat{x}$, o potencial deixa de ser centrado na origem e passa a apresentar um mínimo deslocado para a esquerda (curva vermelha) para $\alpha > 0$. Note que o mínimo da curva deslocada (curva vermelha) é menor que o da curva simétrica (curva azul).

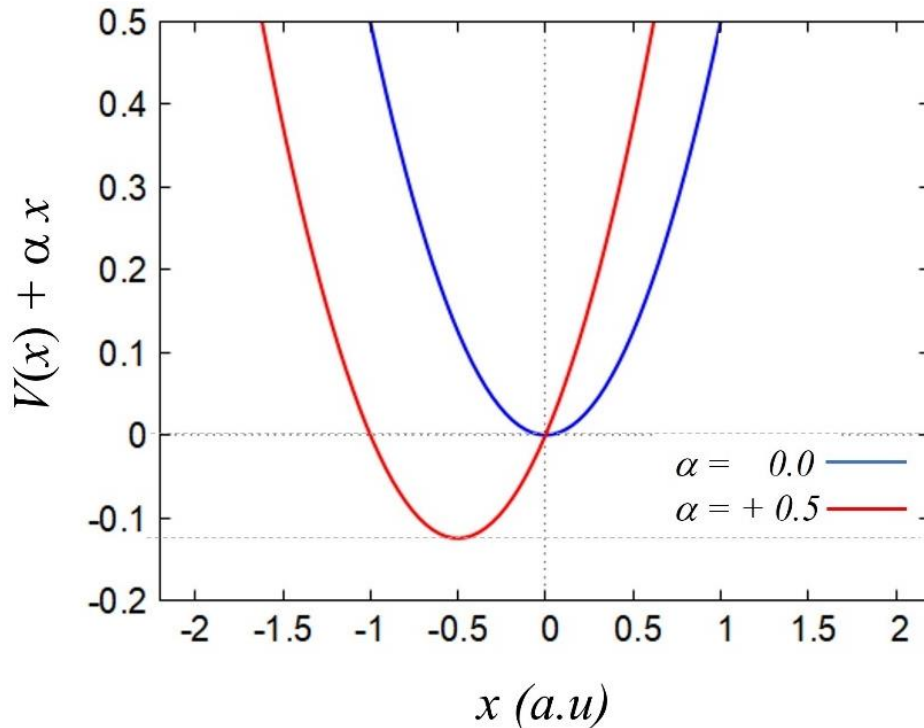


Figura 1. Sistemas a serem resolvidos de forma exata e de forma aproximada neste trabalho. Em (a) o oscilador harmônico com termo linear e em (b) o poço infinito com potencial delta de Dirac em $x = 0$.

Com a inserção do termo linear $\hat{H}' = \alpha \hat{x}$, o operador (o ‘chapéu’ indica que estamos lidando com operadores) potencial total fica:

$$\hat{V}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 + \alpha \hat{x} \quad , \quad (2)$$

de modo que o operador Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \hat{x}^2 + \alpha \hat{x} \quad . \quad (3)$$

A **Figura 1** sugere que com uma ‘translação’ no potencial total $\hat{V}(x)$ podemos recuperar a versão simétrica do potencial harmônico de modo que, neste caso, as soluções já seriam conhecidas. Para tal, vamos definir um parâmetro constante d , como sendo o ‘**deslocamento do centro do potencial harmônico**’ devido ao termo $\hat{H}' = \alpha\hat{x}$, dado por $d = \alpha(m\omega^2)^{-1}$ de modo que o potencial total e o Hamiltoniano podem ser reescritos, respectivamente, como:

$$\hat{V}(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x} + d)^2 - \frac{\alpha^2}{2m\omega^2} , \quad (4)$$

$$\hat{H} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x} + d)^2 \right] - \frac{\alpha^2}{2m\omega^2} . \quad (5)$$

Fazendo a mudança de ‘variável’ $\hat{\xi} = \hat{x} + d$, o termo entre colchetes é exatamente o Hamiltoniano do oscilador harmônico na forma usual (que denominaremos por $\hat{H}_{\xi}$), reescrito em termos dos operadores $\hat{\xi}$ e $\hat{p}$, ou seja:

$$\hat{H}_{\xi} = \hat{H} + \frac{\alpha^2}{2m\omega^2} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{\xi}^2 . \quad (6)$$

A equação (6) é idêntica à equação usual do oscilador harmônico simétrico de modo que os autovalores do operador modificado $\hat{H}_{\xi}$ têm a mesma forma do usual, ou seja, uma dependência com o número natural n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) do oscilador harmônico sem o termo linear. Contudo, neste caso temos uma correção envolvendo um termo constante negativo, de modo que a expressão da energia na presença do termo linear pode ser escrita como:

$$E_n^{(exato)} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\alpha^2}{2m\omega^2} . \quad (7)$$

Note que o termo constante $C = -\frac{\alpha^2}{2m\omega^2}$ desloca (reduz), de uma mesma quantidade, os valores das energias dos níveis, de modo que a variação de energia entre dois níveis consecutivos permanece inalterada quando comparada com a solução sem o termo linear no Hamiltoniano, ou seja, $\Delta E = \hbar\omega$. Assim, dado que este termo usualmente modela um campo elétrico externo, vemos que no caso unidimensional, o efeito de um campo aplicado consiste em ‘deslocar’ os autovalores e transladar o comportamento da função de onda, em relação ao sistema original onde ($\alpha = \alpha_1 = 0$). A **Tabela 1** mostra os valores de energia (em unidades arbitrárias – u.a.) para o número inteiro n indo de $n = 0$ até $n = 9$, para os valores $m = 1$, $\hbar = 1$ e $\omega = 1$, na ausência do termo linear ($\alpha = \alpha_1 = 0$) e na presença deste termo ($\alpha = \alpha_2 = 1/2$).

Tabela 1. Valores de energia (em unidades arbitrárias – u.a.) para diferentes valores do parâmetro α .

	$\alpha_1 = 0$	$\alpha_2 = 1/2$
n	$E_n(\alpha_1)$	$E_n(\alpha_2)$
0	0,5000	0,3750
1	1,5000	1,3750
2	2,5000	2,3750
3	3,5000	3,3750
4	4,5000	4,3750
5	5,5000	5,3750
6	6,5000	6,3750
7	7,5000	7,3750
8	8,5000	8,3750
9	9,5000	9,3750

Por fim, uma vez que a mudança de variável recupera a forma usual do Hamiltoniano do oscilador harmônico, vemos que as autofunções do sistema com o termo linear, são as autofunções do oscilador harmônico usual na variável ξ . Contudo, como $\hat{\xi} = \hat{x} + d$, essas autofunções estarão deslocadas para esquerda de uma distância d , uma vez que $\psi_n(\xi) = \psi_n(x + d)$ permanecendo normalizadas, mesmo com o termo d . A **Figura 2a-d**, mostram as funções de onda $\psi_n(\xi) = \psi_n(x + d)$ para sistema sem o termo linear (onde $\alpha = 0$, logo $d = 0$) e para $\alpha = \frac{1}{2}$ onde $d = \alpha / (m\omega^2)$, novamente com: $m = 1$, $\hbar = 1$ e $\omega = 1$, com x em unidades arbitrárias (u.a.) de comprimento.

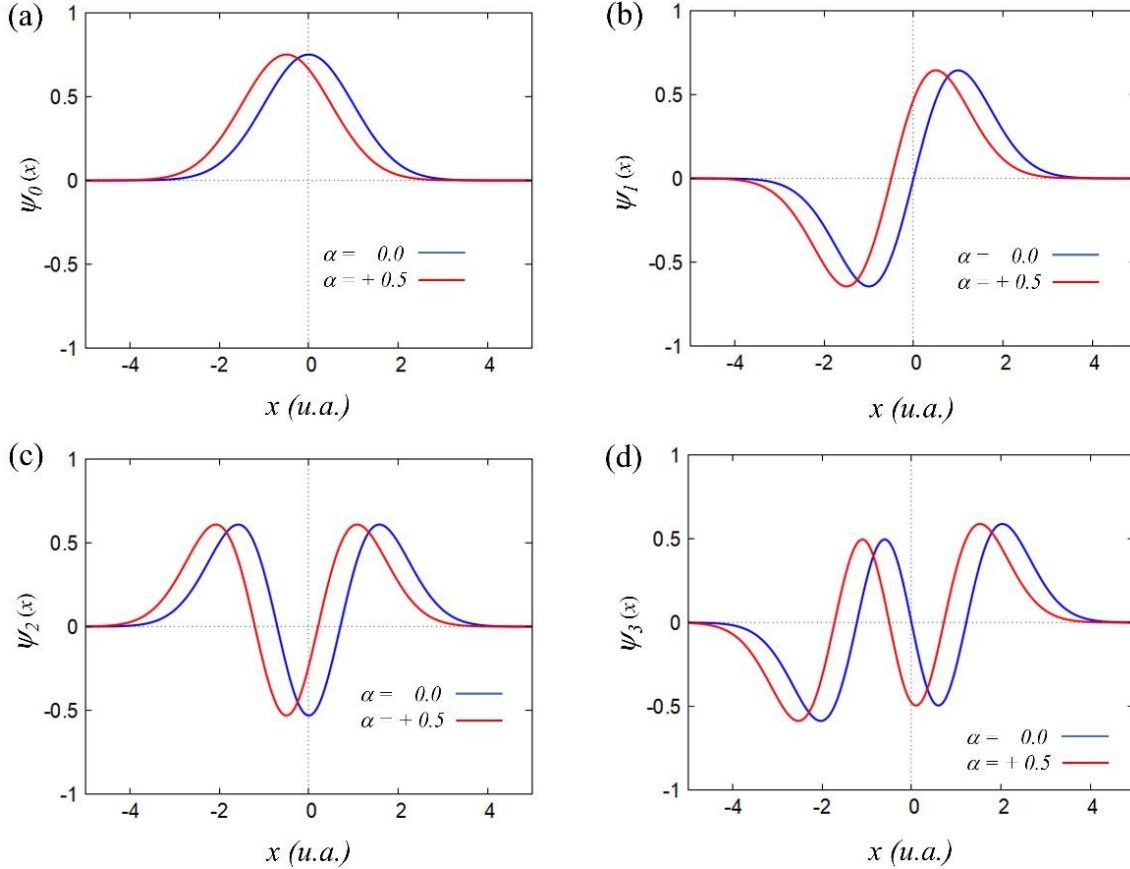


Figura 2. Funções de onda com $\alpha = 0$ e $\alpha = 1/2$ para: (a) $n=0$, (b) $n=1$, (c) $n=2$ e (d) $n=3$.

Solução Aproximada do Problema: Abordagem Variacional

Para a solução aproximada do oscilador harmônico com termo linear, nos valeremos do princípio variacional que, juntamente com uma função tentativa do tipo combinação linear de bases atômicas – também conhecido como LCAO (do inglês – *Linear Combination of Atomic Orbitals*) – recai em métodos numéricos envolvendo matrizes. Conforme dito anteriormente, poucas são as formas do termo de energia potencial que permitem uma solução exata da equação de Schrödinger, de modo que grande parte dos problemas de interesse demandam soluções aproximadas, sendo o método variacional um caminho possível para estas soluções.

De forma bem simplória, podemos dizer que o método variacional consiste em escolher de forma conveniente uma função de onda (normalizada) tentativa (φ_{ten}) que satisfaz as necessárias condições aos limites associados do problema (Griffiths 1995; Pilar 2001; Novaes & Studart 2016) que se quer tratar, e usá-la para obter, ainda que de forma superestimada, a energia do estado fundamental do sistema. Por exemplo, no caso do nosso oscilador harmônico com termo linear, essa função de onda tentativa (φ_{ten}) deverá, necessariamente, convergir quando $x \rightarrow \pm\infty$ enquanto que no caso de um poço de potencial infinito simétrico de comprimento L , a função de onda tentativa deve ser nula em $x = \pm L/2$. Importante ressaltar que

esse método não se aplica a outros observáveis, mas apenas para cálculo de energia do estado fundamental, garantindo um limite superior para a mesma. A questão que se coloca agora é: como escolher de forma conveniente uma função de onda (normalizada) tentativa (φ_{ten}) de forma que a estimativa da energia do estado fundamental seja a mais próxima possível da energia exata? Uma possível resposta para a questão anterior, consiste em adotar o seguinte protocolo:

- i) Remover o termo que impede (ou complica bastante) a solução exata da equação de Schrödinger e resolver esta versão simplificada da equação de modo a obter as i -ésimas autofunções $\phi_i(x)$ dessa versão simplificada, certificando-se que essas funções satisfazem as necessárias condições aos limites associados do problema que se quer resolver;
- ii) Utilizar como função tentativa (φ_{ten}) uma combinação linear das autofunções $\phi_i(x)$ (função *LCAO*) do sistema simplificado que servirão de base, ou seja, $\varphi_{ten}(x) = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i(x)$.
- iii) Obter as energias do sistema valendo-se do formato de $\varphi_{ten}(x)$ conforme definida no item anterior.

Note que, de acordo com o protocolo anterior, nossa solução aproximada para o oscilador harmônico com o termo linear que ‘complica’ a obtenção da solução exata, envolve, primeiramente, a solução do oscilador sem o termo $\hat{H}' = \alpha \hat{x}$ para que, posteriormente, possamos utilizar N dessas autofunções da solução simplificada como funções de base (de dimensão N) para criar nossa função tentativa $\varphi_{ten}(x)$. Ao proceder dessa forma, o princípio variacional (veja detalhes no apêndice A) nos fornece, para o i -ésimo índice do elemento H_{ij} , a seguinte equação:

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij} - E \delta_{ij}) C_j = 0 \quad , \quad (8a)$$

a qual, levando-se em consideração todos os i -ésimos índices, pode ser escrita na forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & \cdots & H_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} . \quad (8b)$$

Na equação (8a), δ_{ij} é a delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$) e o termo H_{ij} corresponde ao elemento da i -ésima linha e j -ésima coluna de uma matriz, definido como:

$$H_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) \hat{H} \phi_j(x) dx \quad . \quad (9)$$

Note que, se todos os coeficientes C_j forem nulos, as equações 8a e 8b são satisfeitas. Contudo, essa solução *trivial*, apesar de matematicamente válida, resultaria em $\varphi_{ten}(x)=0$, que é fisicamente não aceitável uma vez que na interpretação de Copenhague (Alcácer 2012; Novaes & Studart 2016) o módulo quadrado da função onda $|\varphi_{ten}(x)|^2$ corresponde à uma densidade de probabilidade que, integrada em todo o espaço, deve resultar na unidade. Assim, devemos vetar a possibilidade da solução (não física) *trivial*. Dito de outra forma, devemos impedir que a matriz da equação 8b possua inversa. Este veto (da matriz inversa) pode ser feito impondo que o determinante da matriz na Eq. 8b seja nulo (Alcácer 2012; Levine 2014). Essa imposição restringe tanto os valores de energia E possíveis (autovalores), quanto dos coeficientes C_j (autovetores).

Temos então todas as ferramentas necessárias para seguir o protocolo previamente discutido de implementação da nossa solução aproximada: obtenção das funções de base, cálculo dos elementos de matriz com estas funções de base, cálculo dos autovalores (energias aproximadas) e autovetores (funções de onda aproximadas). Seguindo o item (i) do nosso protocolo, vemos que eliminar o operador linear $\hat{H}' = \alpha \hat{x}$ no Hamiltoniano total, resulta no operador Hamiltoniano usual do oscilador harmônico simples unidimensional. Assim, por se tratar de um problema amplamente discutido em manuais didáticos (Griffiths 1995; Alcácer 2012; Tipler & Llewellyn 2013), apresentaremos apenas a forma geral das autofunções normalizadas, que servirão de funções de base ($\phi_i(x)$) para se construir a função tentativa ($\varphi_{ten}(x) = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i(x)$), a saber:

$$\phi_n(x) = \left(\frac{\sqrt{\beta}}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{2}} P_n(x) e^{\left(\frac{-\beta x^2}{2} \right)}, \quad (10a)$$

onde $\beta = m\omega/\hbar$ e $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ e $P_n(x)$ são os polinômios de Hermite, que podem ser obtidos por meio das derivadas de uma função geratriz, a saber:

$$P_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}. \quad (10b)$$

Na equação (11) temos que $z = x\sqrt{\beta}$. No apêndice B dispomos as dez primeiras funções de onda que compõem a nossa base. Os elementos de matriz H_{ij} podem ser obtidos com essas funções mediante a seguinte relação entre as funções: $2zP_j(z) = P_{j+1}(z) + 2jP_{j-1}(z)$, juntamente com o fato delas serem ortonormais, ou seja: $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{i,j}$, com a delta de Kronecker definida como: $\delta_{ij} = 1$ se $i=j$, e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$. Dessa forma temos que:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= E_i \delta_{i,j} + \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) x \phi_j(x) dx = E_i \delta_{i,j} + \frac{\alpha}{\sqrt{2\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) [\sqrt{j+1} \phi_{j+1}(x) + \sqrt{j} \phi_{j-1}(x)] dx \\ &= E_i \delta_{i,j} + \frac{\alpha}{\sqrt{2\beta}} (\sqrt{j+1} \delta_{i,j+1} + \sqrt{j} \delta_{i,j-1}). \end{aligned} \quad (11)$$

Como E_i dado por: $E_i = \omega \hbar (i+1/2)$. Ressaltamos aqui que, como iremos comparar ambos os métodos, para o caso aproximado, os mesmos valores de parâmetros usados no cálculo exato foram utilizados: $\alpha = 1/2$, $m = 1$, $\hbar = 1$ e $\omega = 1$, de modo que tanto a energia quanto a posição estarão em unidades arbitrárias (u.a.). No que segue, apresentamos na **Tabela 2** os valores de energia obtidos com a solução exata na segunda coluna, bem como os autovalores calculados de forma aproximada em função do tamanho da base N nas demais colunas, com $2 \leq N \leq 10$.

Tabela 2. Comparação entre os valores exatos e aproximados das energias (em unidades arbitrárias - u.a.) do oscilador harmônico com termo linear. No caso aproximado, variamos o número de elementos da base de $N=2$ até $N=10$.

$E_n(\text{exato})$	$N=2$	$N=3$	$N=4$	$N=5$	$N=6$	$N=7$	$N=8$	$N=9$	$N=10$
$n=0$	0,3750	0,3876	0,3758	0,3750	0,3750	0,3750	0,3750	0,3750	0,3750
$n=1$	1,3750	1,6124	1,4085	1,3779	1,3752	1,3750	1,3750	1,3750	1,3750
$n=2$	2,3750	-	2,7157	2,4351	2,3816	2,3754	2,3760	2,3750	2,3750
$n=3$	3,3750	-	-	3,8120	3,4655	3,3871	3,3760	3,3751	3,3750
$n=4$	4,3750	-	-	-	4,9027	4,4987	4,3943	4,3768	4,3750
$n=5$	5,3750	-	-	-	-	5,9888	5,5338	5,4031	5,3752
$n=6$	6,3750	-	-	-	-	-	7,0710	6,5702	6,4136
$n=7$	7,3750	-	-	-	-	-	-	8,1498	7,6076
$n=8$	8,3750	-	-	-	-	-	-	-	9,2257
$n=9$	9,3750	-	-	-	-	-	-	-	10,2990

Vemos na **Tabela 2** que, de fato, o princípio variacional superestima os valores de energia dos níveis. Temos assim que para todo n , $E_{n(\text{exato})} \leq E_{n(\text{aprox})}$, resultado este que está no cerne do próprio princípio variacional, conforme discutido no apêndice A. Contudo, percebe-se que, conforme a quantidade N de funções de base (e, portanto, a dimensão N da matriz) aumenta, os autovalores mais baixos se aproximam cada vez mais da solução exata e, a partir de um determinado valor de N , alguns autovalores tornam-se independentes do tamanho da base. Assim, para que tenhamos uma boa aproximação dos n -ésimos valores mais baixos de energia pelo método variacional (Novaes & Studart 2016), é necessário um conjunto de base com N elementos tal que o valor do n -ésimo nível seja praticamente independente de N . Em tese (Szabo & Ostlund 2012; Levine 2014; Novaes & Studart 2016), para $N \rightarrow \infty$ as soluções aproximadas e exatas seriam idênticas, algo que na prática, torna-se inviável. O processo de delimitar a quantidade N de elementos na base chama-se truncamento. É importante frisar que a taxa de convergência entre os valores de energia obtidos pelo método variacional para os valores exatos de energia, depende não apenas do valor de N , mas também do parâmetro α . Assim, para $\alpha = 1/2$, vemos na **Tabela 2** que a cada dois elementos (duas funções) adicionados na base, um autovalor converge para o valor exato com precisão de 4 casas decimais. Contudo, deixamos como exercício para o leitor, mostrar que essa taxa de convergência dependerá do valor adotado para o parâmetro α .

Por fim, na **Figura 3**, mostramos as funções de onda exata para o nível $n = 1$, juntamente com as funções aproximadas dadas pela combinação linear: $\varphi_{\text{ten}}(x) = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i(x)$, com $N = 2$ (duas funções compondo a base) e $N = 5$ (cinco funções compondo a base). Os coeficientes (C_i) da expansão são mostrados no apêndice C. Repare que diferentemente dos valores de energia, a função de onda aproximada não converge para a solução exata de forma tão rápida, mostrando que o cálculo das funções de onda aproximadas é menos próximo da solução exata do que os cálculos de energias, mas, ainda sim, confiáveis. Note que, apesar da convergência mais lenta para as funções de onda, para $N = 5$, por exemplo, as funções exata e aproximada tornam-se praticamente idênticas.

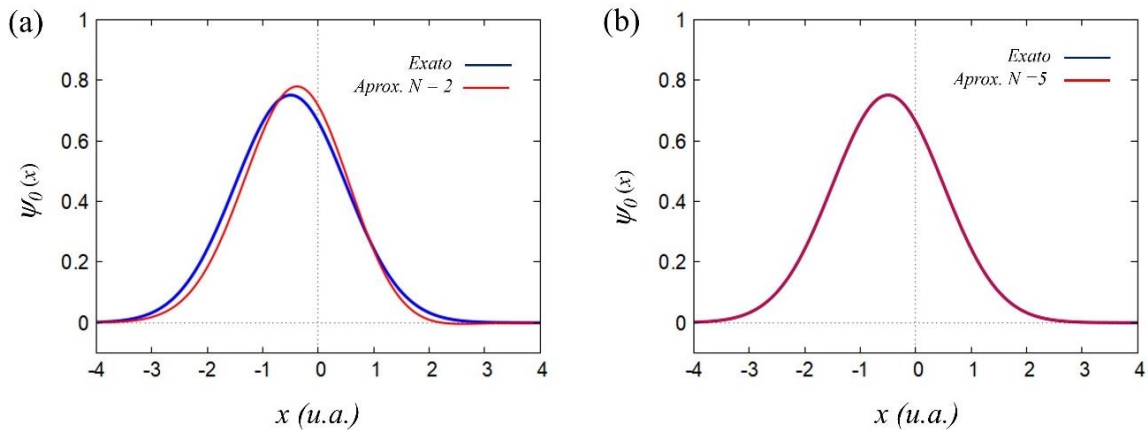


Figura 3. Funções de onda exata e aproximada com $\alpha = 1/2$ para o nível de energia $n=0$. Em (a), com duas funções na base ($N=2$) e, em (b) com cinco funções na base ($N=5$).

No que segue, passemos para o próximo sistema: um poço de potencial simétrico infinito com um potencial delta de Dirac no centro, ou seja, em $x = 0$. Como no caso do oscilador, faremos primeiramente a solução exata e, em seguida, a solução aproximada valendo da combinação linear de uma base como função tentativa e valendo-se do método variacional para obtermos os autovalores e os autovetores do sistema afim de compará-los com a solução exata. Salientamos aqui que, apesar de alguns manuais didáticos (Griffiths 1995; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005; Lim *et al.* 2022) realizarem essa solução, devido à simetria do sistema, todos consideram *a priori* a existência de soluções pares e ímpares, o que torna as soluções mais econômicas, do ponto de vista algébrico. Contudo, neste trabalho, achamos instrutivo não levar em conta a

paridade das soluções *a priori*, mas mostrar que soluções pares e ímpares surgem de forma natural no processo de resolução, mesmo pagando um ‘preço’ algébrico para tal.

Sistema II: Poço de Potencial Infinito Simétrico com uma ‘impureza’ do tipo Delta de Dirac no centro (em $x = 0$)

Solução Exata do problema

Para o poço infinito simétrico de comprimento L , disposto de forma simétrica, com um potencial delta de Dirac centrado na origem, a equação de Schrödinger é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + [V(x) + \Gamma \cdot \delta(x - 0)]\psi(x) = E\psi(x), \quad (12)$$

onde $V(x) = \pm\infty$ se $|x| > L/2$ e $V(x) = 0$ se $-L/2 \leq x \leq L/2$, e Γ é um parâmetro com dimensão de (energia)×(comprimento) visto que a dimensão do delta de Dirac, corresponde à dimensão do inverso do argumento, no caso, (comprimento)⁻¹. O potencial de delta de Dirac posicionado no centro de um poço de potencial quadrado infinito é um modelo ‘clássico’ para se estudar partículas confinadas em uma nanoestrutura (unidimensional) com impurezas inseridas, exatamente, no meio dessa nanoestrutura. Por exemplo, uma nanofita de grafeno cuja largura é reduzida ao ponto de causar o confinamento quântico transversal dos elétrons, com átomos adsorvidos (impurezas) no centro da rede de carbonos, pode ser modelada como um poço unidimensional infinito (a nanofita) com o potencial delta de Dirac modelando a impureza no centro desta nanofita. A **Figura 4** mostra uma representação desse sistema, separando as regiões em R-I à esquerda do potencial delta onde $x < 0$, e a região R-II à direita do potencial delta onde $x > 0$.

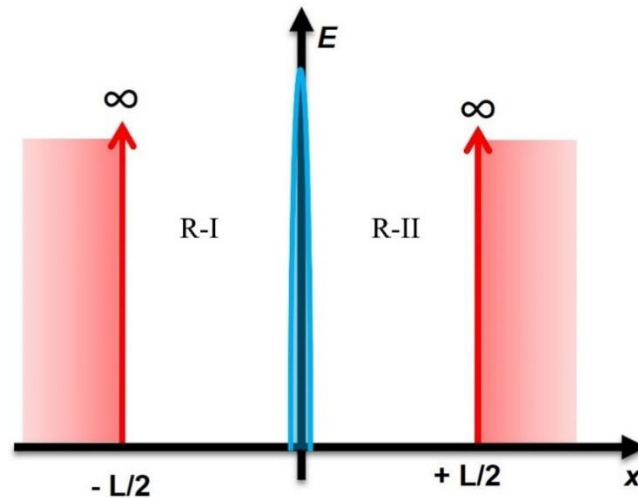


Figura 4. Representação do poço de potencial infinito simétrico com um potencial delta de Dirac (representado em azul) no centro.

Como de praxe (Griffiths 1995; Tipler & Llewellyn 2013), teremos soluções para as regiões R-I ($\psi_I(x)$) e R-II ($\psi_{II}(x)$) onde teremos que aplicar as condições de contorno nas fronteiras (em $x = \pm L/2$) e, por se tratar de um potencial delta, teremos a continuidade da função em $x = 0$ e uma descontinuidade de ‘salto’ na primeira derivada (Griffiths 1995; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005) em $x = 0$. Com isso em mente, as funções nas regiões R-I e R-II são:

$$\psi_I(x) = A_I \sin(Kx) + B_I \cos(Kx) \quad , \quad (13a)$$

$$\psi_{II}(x) = A_{II} \sin(Kx) + B_{II} \cos(Kx) \quad , \quad (13b)$$

onde $K(E) = K = \hbar^{-1}\sqrt{2mE}$, ou seja, o termo K depende da energia E , mas omitiremos essa dependência para não sobrecarregar as equações mais adiante. Por fim, a função de onda total pode ser escrita em termos da função degrau de Heaviside, definida como $\theta(x-x_0) = 0$ se $x < x_0$ e $\theta(x-x_0) = 1$ se $x > x_0$ ou ainda, $\theta(x-x_0) = 1$ quando o argumento for positivo ($x-x_0 > 0$) e $\theta(x-x_0) = 0$ quando o argumento for negativo ($x-x_0 < 0$). Dessa forma a função de onda total é dada por:

$$\psi_T(x) = \psi_I(x)\theta(0-x) + \psi_{II}(x)\theta(x-0). \quad (13c)$$

Aplicando as condições nas fronteiras (em $x = \pm L/2$), temos, respectivamente, que:

$$\psi_I\left(-\frac{L}{2}\right) = 0 = -A_I \sin\left(\frac{KL}{2}\right) + B_I \cos\left(\frac{KL}{2}\right), \quad (14a)$$

$$\psi_{II}\left(+\frac{L}{2}\right) = 0 = A_{II} \sin\left(\frac{KL}{2}\right) + B_{II} \cos\left(\frac{KL}{2}\right), \quad (14b)$$

A partir das condições de contorno, com a eq. 14a vemos que $B_I = A_I \tan(KL/2)$ e, com a eq. 14b temos que $-B_{II} = A_{II} \tan(KL/2)$. Dividindo B_I por B_{II} vemos que: $B_I A_{II} = -A_I B_{II}$, sendo que essa relação nos leva a dois casos distintos:

$$i) \quad -A_I = A_{II} = A \text{ e } B_I = B_{II} = B$$

$$ii) \quad A_I = A_{II} = A \text{ e } -B_I = B_{II} = B$$

A tabela abaixo mostra como ficariam as funções de onda nas regiões R-I e R-II em ambos os casos.

Tabela 3. Funções de onda com os casos possíveis dos coeficientes: A_I , A_{II} , B_I e B_{II} .

Região	R-I ($x < 0$)	R-II ($x > 0$)
Caso (i)	$\psi_I(x) = -A \sin(Kx) + B \cos(Kx)$	$\psi_{II}(x) = A \sin(Kx) + B \cos(Kx)$
Caso (ii)	$\psi_I(x) = A \sin(Kx) - B \cos(Kx)$	$\psi_{II}(x) = A \sin(Kx) + B \cos(Kx)$

Note que, enquanto no caso (i) temos que $\psi_T(+x) = \psi_T(-x)$, no caso (ii) temos que $\psi_T(-x) = -\psi_T(x)$. Dito de outra forma, no caso (i) temos uma função *par* e no caso (ii) uma função *ímpar*. Portanto, assim como no caso do poço de potencial infinito simétrico na ausência do potencial delta de Dirac em $x = 0$, podemos separar as soluções nos casos pares e ímpares. Note, contudo, que essa separação decorre de forma natural e não de forma apriorística. Dando continuidade à solução, temos para o caso (i), que a continuidade da função em $x = 0$ ($\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$) resulta em $B_I = B_{II} = B$ e, portanto, nenhuma informação nova. Já a descontinuidade de $\frac{d\psi_T(x)}{dx}$ em $x = 0$ resulta em:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \Gamma \tan\left(\frac{KL}{2}\right) = -2K. \quad (15)$$

Note que, como $K = K(E) = \hbar^{-1}\sqrt{2mE}$, podemos através da equação (15) calcular os valores possíveis de energia. Contudo, dado que a equação (15) é uma equação transcendental, não é possível isolar o parâmetro E , explicitamente e obtermos uma expressão fechada para os valores de energia. Ao invés disso temos que resolver numericamente (para o conjunto de valores: $m = 1$, $\hbar = 1$, $\Gamma = 2$ e $L = \sqrt{20}$), procurando os pontos de intersecção entre as curvas $F(E) =$

$-K(E)$ (lado direito da equação (15)) e $G(E) = (m/\hbar)\Gamma \tan(K(E) \cdot L/2)$ (lado esquerdo da equação (15)), conforme mostrado na **Figura 5**.

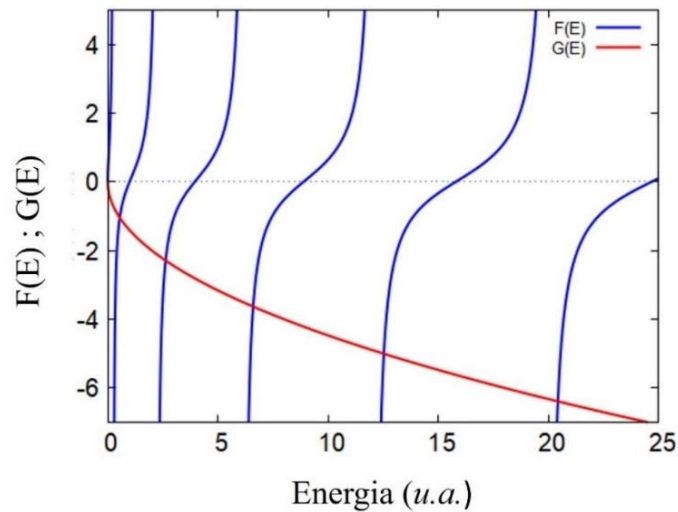


Figura 5. Gráficos das funções $F(E)$ e $G(E)$ para a solução da equação transcendental. Os pontos onde as curvas vermelha e azul se cruzam, são os valores permitidos de energia para o caso (i).

Para o caso (ii), a descontinuidade da primeira derivada em $x = 0$ resulta em: $A.K - A.K = 2.B\Gamma.(m/\hbar) = 0$ e, portanto, não temos nenhuma informação nova. Já a condição de continuidade em $x = 0$ implica que $B = -B$, que só é possível se $B = 0$ resultando, em $\tan\left(\frac{KL}{2}\right) = 0$, que também pode ser escrito como: $\sin\left(\frac{KL}{2}\right) = 0$. Diferentemente do caso (i), o caso (ii) permite obter uma expressão fechada para os valores de energia E e calculá-las explicitamente. Para tal, basta lembrar que a função *seno* é nula quando o seu argumento for um múltiplo inteiro (que denotaremos por k) não nulo (visto que ψ_T não pode ser nulo) de π , ou seja, quando $KL/2 = k\pi$, com $k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N$. Lembrando que $K = K(E) = \hbar^{-1}\sqrt{2mE}$, temos que para as funções ímpares (caso (ii)) a energia é dada por:

$$E_n = \frac{(2k)^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (16)$$

Note que na expressão acima, fizemos $n = 2k$ de modo que n é, necessariamente, um número par. Para o conjunto de valores: $m = 1$, $\hbar = 1$, $\Gamma = 2$ e $L = \sqrt{20}$, a **Tabela 4** mostra os valores exatos (em unidades arbitrárias, *u.a.*) dos dez primeiros níveis de energia para esse sistema.

Tabela 4. Valores exatos de energia em unidades arbitrárias (*u.a.*) para o poço infinito com potencial delta em $x = 0$.

n	$E_n(exato)$
1	0,5636
2	0,9870
3	2,6610
4	3,9478
5	6,5977
6	8,8826
7	12,5278
8	15,7914
9	20,4272
10	24,6740

Repare que, enquanto as funções ímpares (caso (ii)) envolvem valores pares de n , colocando as energias em ordem crescente, as funções pares ‘correspondem’ aos valores ímpares de n . Contudo, salientamos aqui que, como não há explicitamente o parâmetro (número inteiro) n na equação transcendental, atribuir valores ímpares neste caso (caso (i)) corresponde meramente à uma enumeração. No que segue, faremos esse problema de forma aproximada, novamente valendo-se do método variacional com uma função tentativa do tipo LCAO, ou seja, $\varphi_{ten}(x) = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i(x)$.

Solução Aproximada do Problema: Abordagem Variacional

Para a solução aproximada do poço de potencial infinito simétrico com potencial delta no centro nos valeremos novamente do princípio variacional com uma função tentativa do tipo LCAO e, portanto, à utilização de matrizes. Ressaltamos aqui que, como já detalhamos no primeiro exemplo o protocolo envolvendo a solução aproximada iremos proceder de forma mais sucinta neste segundo exemplo. Para este caso, como as funções do poço de potencial infinito sem a presença do potencial delta satisfazem as condições nos limites associados ao problema em $x = \pm L/2$, as mesmas serão utilizadas como funções de base:

$$\phi_n^I(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad , \quad (n = 2, 4, 6, \dots) \quad (17a)$$

$$\phi_n^P(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad , \quad (n = 1, 3, 5, \dots) \quad (17b)$$

Note que as funções das Eqs. 17a-b, se anulam nas paredes do poço, ou seja, $\phi_n^P\left(\pm \frac{L}{2}\right) = 0 = \phi_n^I\left(\pm \frac{L}{2}\right)$, comportamento esperado para o sistema com o potencial delta em $x = 0$. De posse de um conjunto de base, a i -ésima linha e j -ésima coluna dos elementos de matriz H_{ij} , podem ser facilmente calculados, dada a ‘peculiaridade’ da função delta de Dirac para cálculo de integrais a saber: $\int_{-A}^{+A} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0)$, quando x_0 estiver no intervalo $-A \leq x_0 \leq +A$ e $\int_{-A}^{+A} \delta(x - x_0) f(x) dx = 0$, caso contrário. Assim, uma vez que no nosso caso $x_0 = 0$ e as funções de base são senos e cossenos, os elementos de matriz H_{ij} são dados por:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= E_i \delta_{i,j} + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) \Gamma \delta(x - 0) \phi_j(x) dx = E_i \delta_{i,j} + \Gamma \phi_i^*(0) \phi_j(0) \\ &= \begin{cases} E_i \delta_{i,j} + \frac{2\Gamma}{L} & , \text{ se } i = \text{ímpar} \quad \text{e} \quad j = \text{ímpar} \\ \text{ou} \\ E_i \delta_{i,j} + 0 & , \text{ se } i = \text{par} \quad \text{e/ou} \quad j = \text{par} \end{cases} \quad (18) \end{aligned}$$

onde E_i é dado pela eq. (16), com $n=i$. Por fim, para o caso aproximado, os mesmos valores de parâmetros usados no cálculo exato foram utilizados ($m = 1$, $\hbar = 1$, $\Gamma = 2$ e $L = \sqrt{20}$) visto que iremos, mais uma vez, comparar a solução exata com a solução aproximada. No que segue, apresentamos na **Tabela 5** os valores de energia obtidos com a solução exata na segunda coluna, bem como os autovalores calculados de forma aproximada em função do tamanho da base N nas demais colunas, com $2 \leq N \leq 10$.

Tabela 5. comparação entre os valores exatos e aproximados das energias do poço de potencial infinito com potencial delta de Dirac em $x = 0$. No caso aproximado, variamos o número de elementos da base de $N=2$ até $N=10$.

	$E_n^{(exato)}$	$N=2$	$N=3$	$N=4$	$N=5$	$N=6$	$N=7$	$N=8$	$N=9$	$N=10$
$n=1$	0,5636	0,6940	0,5974	0,5974	0,5775	0,5775	0,5686	0,5686	0,5636	0,5636
$n=2$	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870	0,9870
$n=3$	2,6610	--	2,7645	2,7645	2,6934	2,6934	2,6719	2,6719	2,6610	2,6610
$n=4$	3,9478	--	--	3,9478	3,9478	3,9478	3,9478	3,9478	3,9478	3,9478
$n=5$	6,5977	--	--	--	6,7066	6,7066	6,6590	6,6590	6,6420	6,6420
$n=6$	8,8826	--	--	--	--	8,8826	8,8826	8,8826	8,8826	8,8826
$n=7$	12,5278	--	--	--	--	--	12,6155	12,6155	12,5810	12,5810
$n=8$	15,7914	--	--	--	--	--	--	15,7914	15,7914	15,7914
$n=9$	20,4272	--	--	--	--	--	--	--	20,5005	20,5005
$n=10$	24,6740	--	--	--	--	--	--	--	--	24,6740

A **Tabela 5** possui alguns fatos curiosos que diferenciam esse sistema do oscilador harmônico discutido no caso anterior. Se para os valores ímpares de n (portanto, para as funções pares $\phi_n^P(x)$) o comportamento dos autovalores aproximados do poço segue o padrão do oscilador harmônico – quanto maior a base, mais próximo do valor exato os autovalores ficam – para os valores pares de n , os autovalores obtidos através da solução aproximada são sempre idênticos e completamente independentes do tamanho da base utilizada. A causa desse comportamento ‘estranho’ reside em dois fatores: a paridade bem definida das funções de base juntamente com a forma e local do potencial delta de Dirac. Como o potencial delta, por definição, só existe no ponto $x = 0$, vemos que a densidade de probabilidade das funções ímpares ($n = \text{par}$) neste ponto ($x = 0$) é nula. Como consequência, partículas descritas por funções ímpares, por terem probabilidade nula de serem encontradas em $x = 0$, ‘não sentem’ a presença do potencial. Assim, a solução para os estados descritos por funções ímpares ($n = \text{par}$) são as mesmas do poço infinito simétrico sem a presença do potencial delta, conforme mostra a Eq. (16).

Já para as funções pares ($n = \text{ímpar}$) temos um comportamento análogo ao exemplo anterior: quanto maior o número de elementos na base, mais próximo os autovalores ficam dos valores calculados de forma exata. Note que a convergência dos autovalores é mais lenta do que no caso do oscilador, visto que as funções ímpares não contribuem de forma efetiva para a correção das energias. Tal fato pode ser visto nas colunas da **Tabela 5**: quando adicionamos uma função ímpar no conjunto de base, a correção do autovalor é nula, pelo fato de que a função ímpar não ‘sente’ a presença do potencial delta em $x = 0$. É importante frisar que, assim como no caso do oscilador harmônico, a taxa de convergência dos valores de energia obtidos pelo método variacional para os valores exatos de energia, depende dos valores adotados para parâmetro Γ , e não apenas do valor de N . Novamente, deixamos como exercício para o leitor, verificar este fato.

O comportamento para as funções de onda segue o mesmo raciocínio do comportamento dos autovalores: funções ímpares permanecem idênticas às funções do poço na ausência do potencial delta, enquanto que as funções pares apresentam o mesmo padrão discutido no oscilador harmônico: diferentemente dos valores de energia, a função de onda aproximada não converge para a solução exata de forma tão rápida. Note que, como $-A_I = A_{II} = A$ e $B_I = B_{II} = B$ e, além disso que: $B_I = A_I \tan(KL/2)$ e $-B_{II} = A_{II} \tan(KL/2)$, então, podemos obter para $n = 5$ a função exata na forma fechada (veja Eq. 13(c)), com:

$$\psi_I(x) = -A \left[\sin(K_{(E_5)} \cdot x) + \tan\left(K_{(E_5)} \cdot \frac{L}{2}\right) \cos(K_{(E_5)} \cdot x) \right] \quad (19a)$$

e

$$\psi_{II}(x) = +A \left[\sin(K_{(E_5)} \cdot x) - \tan\left(K_{(E_5)} \cdot \frac{L}{2}\right) \cos(K_{(E_5)} \cdot x) \right], \quad (19b)$$

com $K(E_5) = \hbar^{-1} \sqrt{2mE_5}$ ($E_5 = 6.5977$ u.a.) com A sendo a constante de normalização que para $n = 5$ vale $A = 0.17477$. A **Figura 6a-b**, mostra a função de onda exata para o nível $n = 5$, juntamente com as funções tentativas ($\varphi_{ten}(x) = \sum_{i=1}^N C_i \phi_i(x)$), com $N = 5$ (**Figura 6a**) e $N = 10$ (**Figura 6b**). Os coeficientes da expansão são mostrados no apêndice C.

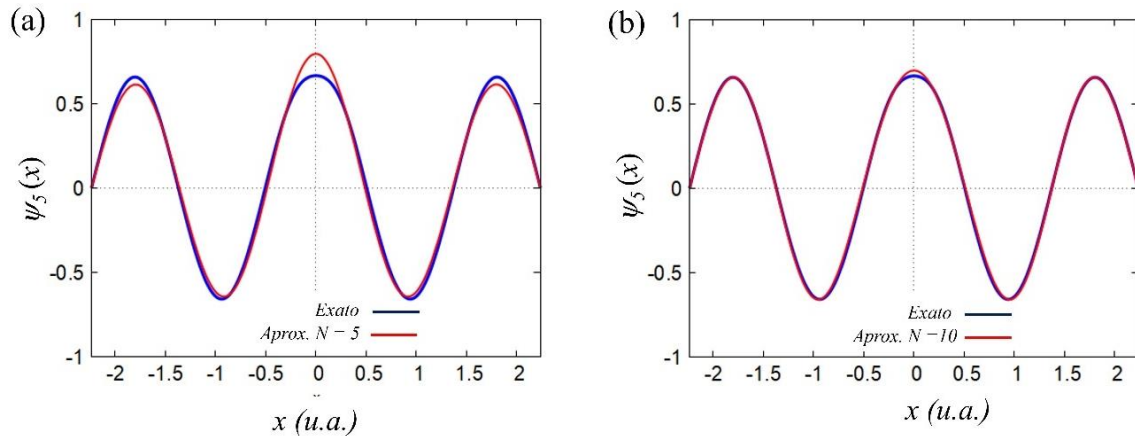


Figura 6. Funções de onda exata e aproximada para o nível de energia $n=5$. Em (a) solução exata (curva azul) e aproximada (curva vermelha) com cinco funções na base ($N = 5$). Em (b) solução exata (curva azul) e aproximada (curva vermelha) com dez funções na base ($N = 10$).

Resultados: breve discussão geral

Nos dois exemplos discutidos nas seções 2.1 e 2.2, mostramos como o princípio variacional pode ser utilizado para se abordar a equação de Schrödinger contendo termos adicionais no Hamiltoniano os quais, em princípio, ‘complicam’ a obtenção de soluções exatas. Note que, para efeitos de comparação, escolhemos poços unidimensionais com termos extras no Hamiltoniano de modo que rearranjos algébricos (para o oscilador harmônico) ou considerações de contornos adicionais (para o poço infinito simétrico), viabilizam as soluções exatas desses problemas. Apesar dos manuais didáticos abordarem esses poços – com e sem esses termos adicionais – de forma analítica e, possuírem seções sobre o método variacional (Griffiths 1995; Pilar 2001; Cohen-Tannoudji *et al.* 2005; Alcácer 2012; Levine 2014), não há uma comparação explícita entre essas duas formas de se resolver o problema. Tal fato tende a gerar a sensação de que há duas formulações desconexas da mecânica quântica: a matricial e a equação diferencial de Schrödinger. Nesse sentido, consideramos que o presente trabalho traz uma contribuição didática necessária: soluções na forma exata, na forma aproximada bem como a conexão entre ambas.

Ressalta-se aqui que a conexão não é direta, mas envolve conceitos como o de truncamento e completude. Dito de outra forma, para que uma expansão variacional represente perfeitamente a função de onda exata, o conjunto de funções de base deve ser completo, ou seja, possuir um conjunto infinito de funções. Se a base for completa, os autovalores calculados pelo princípio variacional convergirão, exatamente, para os autovalores obtidos por meio do cálculo exato. Todavia, na prática computacional, é impossível trabalhar com uma base infinita. Logo, temos que selecionar apenas um subconjunto finito contendo N elementos dessa base, ou seja, realizar um truncamento. A consequência imediata de se ignorar os termos da base de $N+1$ em diante, será a obtenção de autovalores com energia maior ou igual aos da solução exata com uma taxa de convergência que depende, também, dos parâmetros α e Γ .

Considerações finais

Neste trabalho apresentamos uma proposta didática voltada à discussão da Equação de Schrödinger independente do tempo a partir da comparação entre soluções analíticas exatas e soluções aproximadas pelo ‘método matricial’, que por sua vez, decorre do princípio variacional. Para tal, foram explorados dois poços quânticos unidimensionais, a saber: o oscilador harmônico

submetido a um termo linear e o poço de potencial infinito dopado por uma impureza do tipo delta de Dirac no centro.

Como resultados, evidencia-se a eficácia do método variacional, onde por meio da diagonalização de matrizes, foram obtidos autovalores de energia que convergem para as soluções exatas na medida em que se aumenta a dimensão N da base utilizada. Observamos que, mesmo para um conjunto de bases de dimensões relativamente pequenas – com apenas dez elementos – os níveis de energia mais baixos já apresentam excelente concordância com os valores exatos, corroborando a robustez do método numérico. No caso das funções de onda, embora a convergência para a função exata seja mais lenta, os resultados são fisicamente consistentes. Consideramos que os modelos discutidos aqui, além de adequados para discussões qualitativas e quantitativas em sala de aula. Nesse sentido, mostramos que uma abordagem da mecânica quântica, via equação diferencial de Schrödinger e via abordagem matricial, longe de serem indissociáveis, além de apresentarem resultados equivalentes – ou até mesmo iguais em determinadas circunstâncias – podem atuar de forma complementar para se resolver (ainda que de forma aproximada) problemas de maior complexidade. Nesse sentido, acreditamos que a discussão aqui apresentada, pode suprir uma lacuna evidenciada em diversos manuais didáticos, a saber, uma comparação direta entre esses métodos.

Por fim, destacamos a importância do uso desses modelos como instrumentos didáticos para o ensino de Mecânica Quântica e tópicos introdutórios de Nanotecnologia. A abordagem proposta trouxe considerações e diversas contribuições para a aproximação do estudante das práticas reais da Física Computacional, favorecendo a compreensão de técnicas amplamente utilizadas na modelagem de sistemas quânticos contemporâneos. Desta forma, este trabalho reforçou o papel dos modelos matemáticos e computacionais, como mediadores essenciais no processo de ensino aprendizagem, especialmente na formação de futuros profissionais de Física, seja em ensino ou pesquisa.

Além do mais, a articulação entre soluções exatas e numericamente aproximadas, permite ao estudante compreender que os modelos analíticos, apesar de fundamentais do ponto de vista conceitual, representam casos ideais e limitados. Em contrapartida, métodos numéricos aproximados como método variacional, por exemplo, constituem a principal ferramenta para o estudo de sistemas quânticos mais realistas que não admitem soluções exatas. Portanto, consideramos que o presente trabalho contribui para desmistificar a ideia, construída de forma inconsciente pelos estudantes por meio de manuais didáticos, de que a Mecânica Quântica se restringe a soluções estritamente fechadas, promovendo uma visão mais integrada entre teoria, modelagem e computação, elementos essenciais para a compreensão da Física na fronteira do conhecimento científico e tecnológico.

Referências

- Alcácer L. (2012) Introdução a mecânica quântica com aplicações à química computacional moderna. São Paulo: LF Editorial. 336 p.
- Cattena C.J., Fernández-Alcázar L.J., Bustos-Marún R.A., Nozaki D. & Pastawski H.M. (2014) Generalized multi-terminal decoherent transport: recursive algorithms and applications to SASER and giant magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(34): 345304. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/34/345304>
- Cohen-Tannoudji C., Diu B. & Laloë F. (2005) Quantum mechanics. New York: Wiley. 879 p.
- Dos Santos M.S., Silva J.M., Barbieri M.B., Filho S.A. & Backx B.P. (2024) Bionanotechnology and its applications: The plurality of science is fundamental for the search for solutions. *Plant Nano Biology*, 7: 100060. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2024.100060>
- Griffiths D.J. (1995) Introduction to quantum mechanics. New Jersey: Prentice Hall. 394 p.
- Kopf A. & Saalfrank P. (2004) Electron transport through molecules treated by LCAO-MO Green's functions with absorbing boundaries. *Chemical Physics Letters*, 386: 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.118>

- Levine I.N. (2014) Quantum Chemistry: Pearson advanced chemistry series. 7° edition. Boston/ New York/Amsterdam: Pearson. 700 p.
- Lim S.C., Lai C.H. & Kwek L.C. (2022) Problems and solutions on quantum mechanics. 2° edition. New Jersey London Singapore: World Scientific Publishing Company. 700 p.
- Mathew P.T. & Fang F. (2018) Advances in Molecular Electronics: A Brief Review. *Engineering*, 4(6): 760–771. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.001>
- Moreira A.C.L., Nascimento J.V., Dias R.P. & Da Silva J.C.S. (2025) Aharonov-Bohm effect in a biphenyl system: relations between torsion angle, magnetic flux and electrical current. *Physica B: Condensed Matter*, 714: 417471. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417471>
- Novaes M. & Studart N. (2016) Mecânica quântica. São Paulo: Editora Livraria da Física. 157 p.
- Oliveira A.F., Seifert G., Heine T. & Duarte H.A. (2009) Density-Functional Based Tight-Binding: an Approximate DFT Method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(7): 1193–1205.
- Pilar F.L. (2001) Elementary Quantum Chemistry. North Chelmsford: Courier Corporation. 599 p.
- Szabo A. & Ostlund N.S. (2012) Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover Publications. 480 p.
- Tipler P.A. & Llewellyn R.A. (2013) Física moderna. Rio de Janeiro: Elsevier. 640 p.

Apêndice A – Breve digressão sobre o método variacional.

O princípio variacional, envolve o seguinte teorema:

Teorema

Consideremos um sistema descrito pelo hamiltoniano completo H e uma qualquer função de onda ‘tentativa’ $\psi_{\text{ten}}(\vec{r})$, que satisfaz as necessárias condições aos limites associados com o problema de interesse seguinte. Verifica-se que:

$$W[\psi_{\text{ten}}] \equiv \frac{\int \psi_{\text{ten}}^*(\vec{r}) \hat{H} \psi_{\text{ten}}(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \psi_{\text{ten}}^*(\vec{r}) \psi_{\text{ten}}(\vec{r}) d\vec{r}} = E_0. \quad \text{A1}$$

em que $W[\psi_{\text{ten}}]$ é o funcional de $\psi_{\text{ten}}(\vec{r})$ definido na eq. 19 e E_0 é a verdadeira energia do estado fundamental do sistema, tal que $H\psi_0(\vec{r}) = E_0\psi_0(\vec{r})$.

O problema da minimização da energia (pelo método variacional) consiste em encontrar o mínimo do funcional $W[\psi]$, sendo $\psi(\vec{r})$ uma combinação linear, $\psi(\vec{r}) = \sum_i^n C_i \phi_i(\vec{r})$, cujos coeficientes C_i são os parâmetros variacionais. No nosso caso, devemos minimizar $\int \psi^*(\vec{r}) \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r}$ com a restrição $\int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} - 1 = 0$, ou seja:

$$\mathcal{L}(\psi) = \int \psi^*(\vec{r}) \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} - \varepsilon \left(\int \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right). \quad \text{A2}$$

Substituindo $\psi(\vec{r}) = \sum_i^n C_i \phi_i(\vec{r})$ na eq. 22 vem

$$\mathcal{L} = \sum_{i,j} C_i^* C_j \int \phi_i^*(\vec{r}) \hat{H} \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} - \varepsilon \left(\sum_{i,j} C_i^* C_j \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} - 1 \right). \quad \text{A3}$$

Fazendo $\int \phi_i^*(\vec{r}) \hat{H} \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = H_{ij}$ e $\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = S_{ij}$, temos que:

$$\mathcal{L} = \sum_{i,j} C_i^* C_j H_{ij} - \varepsilon \left(\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij} - 1 \right). \quad \text{A4}$$

Se agora fizermos $\delta \mathcal{L} = 0$, temos que:

$$\sum_{i,j} \delta C_i^* C_j H_{ij} + \sum_{i,j} C_i^* \delta C_j H_{ij} - \varepsilon \sum_{i,j} \delta C_i^* C_j S_{ij} - \varepsilon \sum_{i,j} C_i^* \delta C_j S_{ij} = 0. \quad \text{A5}$$

Ou seja:

$$\sum_i \delta C_i^* \left[\sum_j C_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) \right] + \sum_j \delta C_j \left[\sum_i C_i^* (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) \right] = 0, \quad \text{A6}$$

em que se usou a condição $H_{ij} = H_{ji}$ e $S_{ij} = S_{ji}$. Uma vez que o C_i são arbitrários, os colchetes terão que ser nulos, isto é:

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) C_j = 0. \quad \text{A7}$$

Obtém-se, assim, uma equação secular cujas soluções não triviais podem obtidas resolvendo a equação:

$$\text{Det}(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) = 0 .$$

A8

Uma vez obtidos os valores possíveis de ε podem obter-se os coeficientes c_i substituindo cada um dos valores de ε no sistema e recorrendo à condição de normaçoão $\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{ij} = 1$. Quando as funções $\phi_j(\vec{r})$ com ($j = 1, 2, 3, \dots$) são ortonormais, temos que $S_{ij} = \delta_{ij}$ de modo que a condição de normalização fica: $\sum_{i,j} C_i^* C_j \delta_{ij} = \sum_i |C_i|^2 = 1$.

Apêndice B – Matrizes utilizadas para os cálculos numéricos.

Abaixo apresentam as matrizes utilizadas nos cálculos das **Tabelas 2 e 5**, cada uma com dez funções de base. Para bases menores do que dez, basta truncar a matriz na dimensão desejada.

B1: Hamiltoniano do Oscilador Harmônico (H_{OH}) com Termo linear com: $\alpha = 1/2$, $m = 1$, $\hbar = 1$ e $\omega = 1$.

$$H_{OH} = \begin{bmatrix} 0.5000 & 0.3536 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.3536 & 1.5000 & 0.5000 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.5000 & 2.5000 & 0.6124 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.6124 & 3.5000 & 0.7071 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.7071 & 4.5000 & 0.7906 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.7906 & 5.5000 & 0.8660 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.8660 & 6.5000 & 0.9354 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.9354 & 7.5000 & 1.0000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.0000 & 8.5000 & 1.0607 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.0607 & 9.5000 \end{bmatrix}$$

B2: Hamiltoniano do Poço de Potencial Infinito com a Delta de Dirac em $x = 0$ (H_{PD}) com Termo linear com: $\Gamma = 2$, $m = 1$, $\hbar = 1$ e $L = \sqrt{20}$.

$$H_{PD} = \begin{bmatrix} 0.6940 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 \\ 0 & 0.9870 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.4472 & 0 & 2.6679 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3.9478 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 6.6157 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8.8826 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 12.5375 & 0 & 0.4472 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 15.7914 & 0 & 0 \\ 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 0.4472 & 0 & 20.4332 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 24.6740 \end{bmatrix}$$

Apêndice C – Tabela com os coeficientes das funções (LCAO) aproximadas.

Tabela C. Coeficientes da expansão das funções LCAO com N elementos na base.

Oscilador Harmônico com Termo Linear		Poço de Potencial com delta de Dirac	
N = 2	N = 5	N = 5	N = 10
$C_0 = + 0.9530$	$C_0 = + 0.9394$	$C_1 = + 0.0824$	$C_1 = + 0.0731$
$C_1 = - 0.3029$	$C_1 = - 0.3321$	$C_2 = 0.0000$	$C_2 = 0.0000$
	$C_2 = + 0.0830$	$C_3 = + 0.1187$	$C_3 = + 0.1057$
	$C_3 = - 0.0169$	$C_4 = 0.0000$	$C_4 = 0.0000$
	$C_4 = + 0.0029$	$C_5 = + 0.9895$	$C_5 = + 0.9874$
			$C_6 = 0.0000$
			$C_7 = - 0.0858$
			$C_8 = 0.0000$
			$C_9 = - 0.0350$
			$C_{10} = 0.0000$