Métodos de Aproximação Quântica: História, Formalismo e Exemplos Numéricos Detalhados

Samuel Keullen Sales

October 12, 2025

1 Introdução

Este documento apresenta três métodos centrais de aproximação em mecânica quântica: teoria de perturbação, método variacional e aproximação WKB. Para cada método, são fornecidas notas históricas, definições formais e fórmulas (com legendas), aplicações práticas e exemplos resolvidos com cálculos numéricos detalhados passo a passo.

2 Convenções e constantes

Salvo indicação contrária, são usadas unidades SI. Constantes principais:

$$\hbar = 1.054571817 \times 10^{-34} \text{ J·s}, \qquad m_e = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

$$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}, \qquad \varepsilon_0 = 8.8541878128 \times 10^{-12} \text{ F/m},$$

definindo

$$k \equiv \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \approx 8.9875517923 \times 10^{9} \text{ N·m}^2/\text{C}^2.$$

3 Teoria de Perturbação

3.1 História

Desenvolvida e formalizada entre 1926–1927 por Schrödinger e Dirac. Essencial para correções pequenas em sistemas cujos Hamiltonianos são exatamente solúveis.

3.2 Formalismo

Dado $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$, onde $\hat{H}_0$ é solúvel, expande-se energia e estado:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots,$$

$$|\psi_n\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \cdots.$$

Correções de primeira e segunda ordem:

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \right| \hat{H}' \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle, \qquad E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_m^{(0)} \right| \hat{H}' \left| \psi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

3.3 Legenda

- $\hat{H}_0$: Hamiltoniano não perturbado
- $\hat{H}'$: operador de perturbação
- λ : parâmetro formal (ajustado a 1 no fim)
- $E_n^{(k)}$: correção de k-ésima ordem para o nível n
- $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$: autoestado não perturbado

3.4 Exemplo 1: Oscilador harmônico com perturbação cúbica

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{x}^3, \qquad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2.$$

Calcular $E_0^{(1)}$ e $E_0^{(2)}$ e estimar numericamente para $\lambda = 0.01$.

3.4.1 Base não perturbada

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right), \qquad \hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\,(a + a^\dagger).$$

Logo:

$$\hat{x}^3 = \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\right)^3 (a + a^\dagger)^3.$$

3.4.2 Expansão

$$(a + a^\dagger)^3 = a^3 + 3a^2a^\dagger + 3a(a^\dagger)^2 + (a^\dagger)^3.$$

Aplicando em $|0\rangle$:

$$(a^\dagger)^2|0\rangle = \sqrt{2}\,|2\rangle, \quad (a^\dagger)^3|0\rangle = \sqrt{6}\,|3\rangle, \quad a(a^\dagger)^2|0\rangle = 2\,|1\rangle.$$

Portanto:

$$\hat{x}^3|0\rangle = \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\right)^3 (6\,|1\rangle + \sqrt{6}\,|3\rangle).$$

Primeira ordem:

$$E_0^{(1)} = 0.$$

Segunda ordem:

$$E_0^{(2)} = \lambda^2\left[\frac{36\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3}{-\hbar\omega} + \frac{6\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3}{-3\hbar\omega}\right] = -38\,\lambda^2\,\frac{\hbar^2}{8\,m^3\omega^4}.$$

3.4.3 Exemplo numérico

Usando $\hbar = 1$, $m = 1$, $\omega = 1$, $\lambda = 0.01$:

$$E_0^{(2)} = -38(0.01)^2 = -0.0038, \qquad E_0 \approx 0.5 - 0.0038 = 0.4962.$$

3.4.4 Exemplo físico

Usando valores reais:

$$m = m_e,\ \omega = 1 \times 10^{15} \text{ rad/s}.$$

$$\frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{1.054571817 \times 10^{-34}}{1.821876712 \times 10^{-15}} \approx 5.788 \times 10^{-20}.$$

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \approx (5.788 \times 10^{-20})^3 = 1.93898 \times 10^{-58}.$$

$$\frac{\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3}{\hbar\omega} = \frac{1.93898 \times 10^{-58}}{1.054571817 \times 10^{-19}} \approx 1.8387 \times 10^{-39}.$$

Logo:

$$E_0^{(2)} = -38\lambda^2 \times 1.8387 \times 10^{-39} = -6.988 \times 10^{-38}\lambda^2.$$

Para $\lambda = 0.01$:

$$E_0^{(2)} = -6.988 \times 10^{-42} \text{ J} \approx -4.36 \times 10^{-23} \text{ eV}.$$

4 Método Variacional

4.1 História

Baseado no princípio de Rayleigh, aplicado à mecânica quântica por Heisenberg e Schrödinger (1926).

4.2 Formalismo

Para qualquer função de teste normalizada $\phi(\mathbf{r}; \{\alpha_i\})$:

$$E_0 \leq E[\phi] = \frac{\langle\phi|\, \hat{H}\, |\phi\rangle}{\langle\phi|\phi|\phi|\phi\rangle}.$$

Minimiza-se $E[\phi]$ em relação aos parâmetros variacionais $\{\alpha_i\}$.

4.3 Exemplo: Átomo de hidrogênio com função exponencial

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{ke^2}{r}, \quad \phi(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}.$$

$$E(\alpha) = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m_e} - ke^2\alpha.$$

Condição de mínimo:

$$\frac{dE}{d\alpha} = 0 \Rightarrow \alpha_{\text{opt}} = \frac{m_e ke^2}{\hbar^2}.$$

$$E_0 = -\frac{m_e(ke^2)^2}{2\hbar^2}.$$

4.3.1 Cálculo numérico

$$e^2 = (1.602176634 \times 10^{-19})^2 = 2.56697 \times 10^{-38},$$
$$ke^2 = 8.98755 \times 10^9 \times 2.56697 \times 10^{-38} = 2.30719 \times 10^{-28},$$
$$\hbar^2 = (1.05457 \times 10^{-34})^2 = 1.11212 \times 10^{-68},$$
$$m_e ke^2 = 9.10938 \times 10^{-31} \times 2.30719 \times 10^{-28} = 2.1012 \times 10^{-58},$$
$$\alpha_{\text{opt}} = \frac{2.1012 \times 10^{-58}}{1.11212 \times 10^{-68}} = 1.8897 \times 10^{10}\ \text{m}^{-1}.$$
$$E_0 = -\frac{4.8482 \times 10^{-86}}{2.2242 \times 10^{-68}} = -2.1799 \times 10^{-18}\ \text{J} = -13.6057\ \text{eV}.$$

5 Aproximação WKB

5.1 História

Desenvolvida independentemente por Wentzel, Kramers e Brillouin (1926). Importante em potenciais lentos e tunelamento quântico.

5.2 Formalismo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x),$$
$$\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp\left(\pm\frac{i}{\hbar}\int^x p(x')\,dx'\right), \quad p(x) = \sqrt{2m(E - V(x))}.$$

Condição de quantização:

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x)\,dx = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)\pi\hbar.$$

5.3 Exemplo: Poço infinito de largura $L = 1\,\text{nm}$

$$E_n = \frac{(n + \frac{1}{2})^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$
$$m = m_e = 9.10938 \times 10^{-31}\ \text{kg}, \quad \hbar = 1.05457 \times 10^{-34}, \quad L = 1.00 \times 10^{-9}\ \text{m}.$$

5.3.1 Nível fundamental ($n = 0$)

$$(n + \tfrac{1}{2})\pi\hbar = 0.5 \times 3.1416 \times 1.0546 \times 10^{-34} = 1.6574 \times 10^{-34}.$$
$$\sqrt{2mE} = \frac{1.6574 \times 10^{-34}}{1 \times 10^{-9}} = 1.6574 \times 10^{-25}.$$
$$E_0 = \frac{(1.6574 \times 10^{-25})^2}{2 \times 9.10938 \times 10^{-31}} = 1.507 \times 10^{-20}\ \text{J} = 0.0940\ \text{eV}.$$

5.3.2 Primeiro excitado ($n = 1$)

$$1.5\pi\hbar = 4.972 \times 10^{-34}, \quad E_1 = \frac{(4.972 \times 10^{-25})^2}{1.8219 \times 10^{-30}} = 1.357 \times 10^{-19}\ \text{J} = 0.846\ \text{eV}.$$

6 Tabela comparativa

Método	Aplicação típica	Vantagens / Limitações
Teoria de perturbação	Correções pequenas a sistemas conhecidos (campos externos, anarmonicidades)	Expansão sistemática; falha se a perturbação não for pequena
Método variacional	Estimativas do estado fundamental (moléculas, muitos corpos)	Dá limite superior da energia; depende da função de teste
WKB	Quantização semiclassical e tunelamento	Intuitivo; falha em potenciais abruptos ou baixos n

7 Conclusões

Os exemplos apresentados demonstram os métodos perturbativo, variacional e WKB com derivação algébrica e cálculo numérico detalhado. Recomenda-se repetir os cálculos variando parâmetros (L, ω, λ) para observar o comportamento escalar e fixar os conceitos.