



## Trabalho III

**Questão 01:** Considere o átomo de hélio e utilize o método variacional para estimar a energia do primeiro estado excitado.

*Solução:* Para aplicar o método variacional, devemos propor uma função de onda teste. Nesse caso, para o primeiro estado excitado, ela deve ser ortogonal ao estado fundamental. Para isso, vamos usar uma combinação dos orbitais 1s e 2s, como:

$$\psi_Z = \psi_Z(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{1,0,0}^Z(r_1)\psi_{2,0,0}^Z(r_2) + \psi_{1,0,0}^Z(r_2)\psi_{2,0,0}^Z(r_1))$$

onde  $\psi_{1,0,0}^Z(r)$  é o orbital hidrogenoide 1s com carga efetiva  $Z$  e  $\psi_{2,0,0}^Z(r)$  é o orbital hidrogenoide 2s com carga efetiva  $Z$  (<https://sites.chemistry.unt.edu/~mschwart/chem5210/Files/Hdout-Chap-7-5210.pdf>). Temos, ainda:

$$\begin{aligned}\psi_{1,0,0}^Z(r_j) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} e^{-Zr_j/a_0} \\ \psi_{2,0,0}^Z(r_j) &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \left(2 - \frac{Zr_j}{a_0}\right) e^{-Zr_j/2a_0}\end{aligned}$$

([https://github.com/jonasmaziero/mecanica\\_quantica/blob/main/notas\\_de\\_aula/31.4\\_Hydrogen\\_Norm.ipynb](https://github.com/jonasmaziero/mecanica_quantica/blob/main/notas_de_aula/31.4_Hydrogen_Norm.ipynb)). Logo,

$$\begin{aligned}\psi_Z &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/2a_0} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0}\right) + \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-Zr_2/a_0} e^{-Zr_1/2a_0} \left(2 - \frac{Zr_1}{a_0}\right) \right) \\ &= \frac{Z^3}{8\pi a_0^3} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z}{a_0}(r_1 + r_2/2)\right) + \frac{Z^3}{8\pi a_0^3} \left(2 - \frac{Zr_1}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z}{a_0}(r_2 + r_1/2)\right) \\ &= \frac{1}{8\pi} \frac{Z^3}{a_0^3} \left[ 2e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2/2)} + 2e^{-\frac{Z}{a_0}(r_2+r_1/2)} - \frac{Z}{a_0} \left(r_2 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2/2)} + r_1 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_2+r_1/2)}\right) \right]\end{aligned}$$

Usando `Sympy`, é fácil ver que essa função é ortogonal a função teste usada no estado fundamental:

```
import sympy as sp

# Variáveis simbólicas
r1, r2, Z, a0 = sp.symbols('r1 r2 Z a0', real=True, positive=True)

# Constantes de normalização
N1s = (Z / a0)**(3/2) / sp.sqrt(sp.pi)
N2s = (Z / a0)**(3/2) / (4 * sp.sqrt(2 * sp.pi))

# Orbitais individuais
psi_1s = N1s * sp.exp(-Z * r1 / a0)
psi_2s = N2s * (2 - Z * r2 / a0) * sp.exp(-Z * r2 / (2 * a0))

# Produto simétrico psi_Z
psi_Z = (1 / sp.sqrt(2)) * (psi_1s * psi_2s + psi_1s.subs(r1, r2) * psi_2s.subs(r2, r1))

# Função teste do estado fundamental
phi_Z = (Z**3 / (sp.pi * a0**3)) * sp.exp(-Z * (r1 + r2) / a0)

# Produto escalar
integrando = psi_Z * phi_Z * r1**2 * r2**2

# Integração de 0 a infinity em r1 e r2
integral = sp.integrate(sp.integrate(integrando, (r1, 0, sp.oo)), (r2, 0, sp.oo))

sp.pprint(integral) # integral = 0
```

Agora, podemos calcular o valor médio do hamiltoniano

$$H = H_Z^1 + H_Z^2 + (Z-2)ke^2 \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \frac{ke^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|}$$

Isto é,

$$\langle H \rangle_{\psi_Z} = \langle H_Z^1 \rangle_{\psi_Z} + \langle H_Z^2 \rangle_{\psi_Z} + (Z-2)ke^2 \left[ \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_Z} + \left\langle \frac{1}{r_2} \right\rangle_{\psi_Z} \right] + \langle U_{ee} \rangle_{\psi_Z}$$

onde

$$U_{ee} = \frac{ke^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|}$$

Vamos calcular cada valor médio separadamente (denotando  $\psi_{1,0,0}^Z(r_j) = \psi_{1s}(r_j)$  e  $\psi_{2,0,0}^Z(r_j) = \psi_{2s}(r_j)$ ).

$$\begin{aligned} \langle H_Z^1 \rangle_{\psi_Z} &= \iint \psi_Z^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H_Z^1 \psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{1}{2} \iint [\psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) + \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2)] H_Z^1 [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2)] d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{1}{2} (I_1 + I_2 + I_3 + I_4) \end{aligned}$$

Podemos expandir esse produto em 4 integrais distintas:

$$\begin{aligned} I_1 &= \iint \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) H_Z^1 \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ I_2 &= \iint \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) H_Z^1 \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ I_3 &= \iint \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) H_Z^1 \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\ I_4 &= \iint \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) H_Z^1 \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \end{aligned}$$

Como  $H_Z^1$  age apenas sobre  $r_1$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} I_1 &= \underbrace{\left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right)}_{=1} \underbrace{\left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) H_Z^1 \psi_{1s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right)}_{=E_1^Z = -Z^2 |E_1|} = -Z^2 |E_1| \\ I_2 &= \underbrace{\left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right)}_{=0} \left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) H_Z^1 \psi_{2s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right) = 0 \\ I_3 &= \underbrace{\left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right)}_{=0} \left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) H_Z^1 \psi_{1s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right) = 0 \\ I_4 &= \underbrace{\left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right)}_{=1} \underbrace{\left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) H_Z^1 \psi_{2s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right)}_{=E_2^Z = -Z^2 |E_1|/4} = -\frac{Z^2 |E_1|}{4} \\ \therefore \langle H_Z^1 \rangle_{\psi_Z} &= \frac{1}{2} \left( -Z^2 |E_1| - \frac{Z^2 |E_1|}{4} \right) = -\frac{5}{8} Z^2 |E_1| \end{aligned}$$

**Obs.:** Nos cálculos das integrais, foram usados resultados obtidos na aplicação do método variacional para o estado fundamental.

$$\begin{aligned}
\langle H_Z^2 \rangle_{\psi_Z} &= \iint \psi_Z^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H_Z^2 \psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \frac{1}{2} \iint [\psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) + \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2)] H_Z^2 [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2)] d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \frac{1}{2} (I_1 + I_2 + I_3 + I_4)
\end{aligned}$$

Nesse caso, o cálculo será idêntico ao anterior, porém agora  $H_Z^2$  age apenas sobre  $r_2$ :

$$I_1 = \left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right) \left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) H_Z^2 \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right) = -\frac{Z^2 |E_1|}{4}$$

$$I_2 = I_3 = 0$$

$$I_4 = \left( \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \right) \left( \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) H_Z^2 \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \right) = -Z^2 |E_1|$$

$$\therefore \boxed{\langle H_Z^2 \rangle_{\psi_Z} = -\frac{5}{8} Z^2 |E_1|}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_Z} &= \iint \psi_Z^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_1} \psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \frac{1}{2} \iint [\psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) + \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2)] \frac{1}{r_1} [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2)] d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \frac{1}{2} (I_1 + I_2 + I_3 + I_4)
\end{aligned}$$

Novamente, obtemos integrais bastante próximas do que tínhamos antes, com a diferença para o termo  $1/r_1$ :

$$\begin{aligned}
I_1 &= \iint \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_1} \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{1s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \\
&= \frac{Z}{a_0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_2 &= \iint \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_1} \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{2s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_3 &= \iint \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_1} \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{1s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_4 &= \iint \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_1} \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \int \psi_{1s}^*(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{r}_2) d^3 r_2 \int \psi_{2s}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_1} \psi_{2s}(\vec{r}_1) d^3 r_1 \\
&= \frac{Z}{a_0 n^2} \Big|_{n=2} \\
&= \frac{Z}{4a_0}
\end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_Z} = \frac{1}{2} \left( \frac{Z}{a_0} + \frac{Z}{4a_0} \right) = \frac{5Z}{8a_0}}$$

Como a função  $\psi_Z$  é simétrica em  $r_1 \leftrightarrow r_2$ , temos:

$$\left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_Z} = \left\langle \frac{1}{r_2} \right\rangle_{\psi_Z} = \frac{5Z}{8a_0}$$

Referência: [https://github.com/jonasmaziero/mecanica\\_quantica/blob/main/notas\\_de\\_aula/34\\_Pauli\\_thm.ipynb](https://github.com/jonasmaziero/mecanica_quantica/blob/main/notas_de_aula/34_Pauli_thm.ipynb).

$$\langle U_{ee} \rangle_{\psi_Z} = \left\langle \frac{ke^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \right\rangle_{\psi_Z} = ke^2 \iint \psi_Z^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} \psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

Como  $\psi_Z^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle U_{ee} \rangle_{\psi_Z} &= \frac{ke^2}{2} \iint [\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)]^2 \cdot \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{ke^2}{2} \iint \left\{ |\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 + 2\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) \right\} \cdot \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ &= \frac{ke^2}{2} \left[ \underbrace{\iint |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{2s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{=J_1} + \underbrace{\iint |\psi_{2s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{=J_2} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \underbrace{\iint \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2s}(\vec{r}_2)\psi_{2s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{1}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} d^3 r_1 d^3 r_2}_{=K} \right] \\ &= \frac{ke^2}{2} (2J + 2K) \\ &= ke^2(J + K) \end{aligned}$$

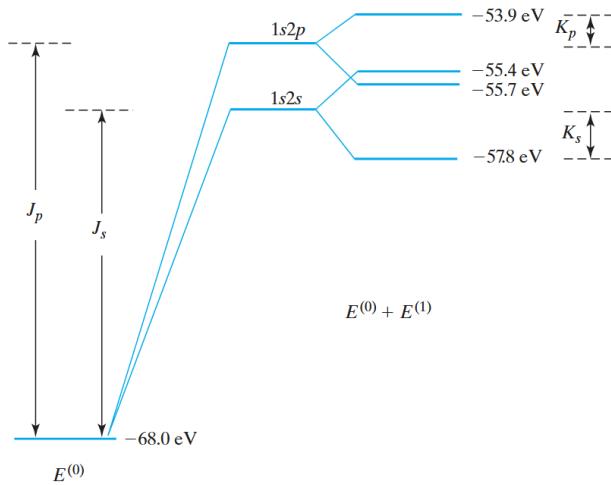
onde  $J_1, J_2$  são as chamadas **integrais de Coulomb** e  $K = K_{1s2s}$  é chamada **integral de troca**. Da Literatura, sabemos que  $J_1 = J_2 = J_{1s2s}$ . Assim, calcularemos apenas a primeira integral ( $J_1$ ).

Segundo **LEVINE, Ira N.** *Quantum Chemistry*. 7. ed. [S.I.]: Pearson, 2013. p. 254., temos:

$$J_{1s2s} = \left( \frac{17}{81} \right) \frac{kZe^2}{a_0} = 11,42 \text{ eV}$$

$$K_{1s2s} = \left( \frac{16}{729} \right) \frac{kZe^2}{a_0} = 1,19 \text{ eV}$$

onde  $Z = 2$  e  $ke^2/2a_0 = 13,606 \text{ eV}$ :



The first excited levels of the helium atom.

Vamos tentar chegar nesses resultados. Inicialmente, calculemos:

$$|\psi_{1s}(\vec{r}_j)|^2 = \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} e^{-Z\vec{r}_j/a_0} \right)^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Z\vec{r}_j/a_0}$$

$$\begin{aligned}
|\psi_{2s}(\vec{r}_j)|^2 &= \left( \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \left( 2 - \frac{Z\vec{r}_j}{a_0} \right) e^{-Z\vec{r}_j/2a_0} \right)^2 \\
&= \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left( 2 - \frac{Z\vec{r}_j}{a_0} \right)^2 e^{-Z\vec{r}_j/a_0} \\
&= \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left( 4 - \frac{4Z\vec{r}_j}{a_0} + \frac{Z^2\vec{r}_j^2}{a_0^2} \right) e^{-Z\vec{r}_j/a_0}
\end{aligned}$$

Com isso, temos:

$$\begin{aligned}
|\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{2s}(\vec{r}_2)|^2 &= \left( \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-2Zr_1/a_0} \right) \left( \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left( 4 - \frac{4Z\vec{r}_2}{a_0} + \frac{Z^2\vec{r}_2^2}{a_0^2} \right) e^{-Z\vec{r}_2/a_0} \right) \\
&= \frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} \left( 4 - \frac{4Z\vec{r}_2}{a_0} + \frac{Z^2\vec{r}_2^2}{a_0^2} \right) e^{-2Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0} \\
&= \frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} \left( 2 - \frac{Z\vec{r}_2}{a_0} \right)^2 e^{-2Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0}
\end{aligned}$$

e também

$$\begin{aligned}
|\psi_{2s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 &= \frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} \left( 2 - \frac{Z\vec{r}_1}{a_0} \right)^2 e^{-Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \\
\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) &= \underbrace{\left( \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \right)^2 e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}}_{\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2)} \underbrace{\left( \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \right)^2 \left( 2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) \left( 2 - \frac{Zr_2}{a_0} \right) e^{-Z(r_1+r_2)/(2a_0)}}_{\psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2)} \\
&= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a_0} \cdot \frac{Z^3}{32\pi a_0^3} \left( 2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) \left( 2 - \frac{Zr_2}{a_0} \right) e^{-Z(r_1+r_2)/(2a_0)} \\
&= \frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} \left( 2 - \frac{Zr_1}{a_0} \right) \left( 2 - \frac{Zr_2}{a_0} \right) e^{-\frac{3Z}{2a_0}(r_1+r_2)}
\end{aligned}$$

Usando, ainda:

$$\begin{aligned}
\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\| &= \sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \\
&= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2} \\
&= \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta)}
\end{aligned}$$

e fixando  $\vec{r}_1$  no eixo  $z$ , temos:

$$d^3 r_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\phi_1 = 4\pi r_1^2 dr_1$$

pois

$$\int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 = 4\pi$$

e

$$d^3 r_2 = r_2^2 \sin \theta dr_2 d\theta d\phi$$

com  $\theta$  sendo o ângulo entre o vetor  $\vec{r}_2$  ao eixo  $z$  (ângulo entre  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ ), temos:

$$\begin{aligned}
J_1 &= \frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} \iint \left( 4 - \frac{4Zr_2}{a_0} + \frac{Z^2r_2^2}{a_0^2} \right) \frac{e^{-2Zr_1/a_0} e^{-Zr_2/a_0}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\theta)}} d^3 r_1 d^3 r_2 \\
&= \underbrace{\frac{Z^6}{32\pi^2 a_0^6} 4\pi}_{=A_1} \underbrace{\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \left( 4 - \frac{4Zr_2}{a_0} + \frac{Z^2r_2^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr_2/a_0}}_{=A_2} \underbrace{\int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} \int_0^{2\pi} d\phi}_{=A_3}
\end{aligned}$$

Fazendo a substituição  $u = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta$ ,  $du = 2r_1 r_2 \sin \theta d\theta$ , concluimos que  $A_3$  é dado por:

$$A_3 = \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} = \frac{r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|}{r_1 r_2}$$

Assim, substituindo esse resultado em  $A_1$ , e integrando entre  $[0, r_2]$  e  $[r_2, \infty)$  a integral  $A_1$  se torna:

$$\begin{aligned} A_1 &= \int_0^\infty \frac{dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta}} = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|}{r_1 r_2} \\ &= \int_0^{r_2} dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \frac{2}{r_2} + \int_{r_2}^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \frac{2}{r_1} \\ &= \frac{2}{r_2} \int_0^{r_2} r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 + 2 \int_{r_2}^\infty r_1 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 \end{aligned}$$

Usando as identidades

$$\begin{aligned} \int xe^{-\alpha x} dx &= -\frac{1}{\alpha} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right) e^{-\alpha x} \\ \int x^2 e^{-\alpha x} dx &= -\frac{1}{\alpha} \left[ x^2 + \frac{2}{\alpha} \left( x + \frac{1}{\alpha} \right) \right] e^{-\alpha x} \end{aligned}$$

temos

$$\begin{aligned} \int_0^{r_2} r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 &= -\frac{a_0}{2Z} \left[ r_2^2 + \frac{a_0}{Z} \left( r_2 + \frac{a_0}{2Z} \right) \right] e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \\ \int_{r_2}^\infty r_1 e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 &= \frac{a_0}{2Z} \left( r_2 + \frac{a_0}{2Z} \right) e^{-2Zr_2/a_0} \end{aligned}$$

Substituindo em  $A_1$  e fazendo a substituição  $\lambda = a_0/Z$ , resulta:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{2}{r_2} \left( -\frac{a_0}{2Z} \left[ r_2^2 + \frac{a_0}{Z} \left( r_2 + \frac{a_0}{2Z} \right) \right] e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{1}{4} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \right) + 2 \frac{a_0}{2Z} \left( r_2 + \frac{a_0}{2Z} \right) e^{-2Zr_2/a_0} \\ &= \frac{2}{r_2} \left( -\frac{\lambda}{2} \left[ r_2^2 + \lambda \left( r_2 + \frac{\lambda}{2} \right) \right] e^{-2r_2/\lambda} + \frac{1}{4} \lambda^3 \right) + \lambda \left( r_2 + \frac{\lambda}{2} \right) e^{-2r_2/\lambda} \\ &= \frac{2}{r_2} \left( -\frac{\lambda}{2} r_2^2 e^{-2r_2/\lambda} - \frac{\lambda^2}{2} r_2 e^{-2r_2/\lambda} - \frac{\lambda^3}{4} e^{-2r_2/\lambda} + \frac{\lambda^3}{4} \right) + \lambda r_2 e^{-2r_2/\lambda} + \frac{\lambda^2}{2} e^{-2r_2/\lambda} \\ &= -\lambda r_2 e^{-2r_2/\lambda} - \lambda^2 e^{-2r_2/\lambda} - \frac{\lambda^3}{2r_2} e^{-2r_2/\lambda} + \frac{\lambda^3}{2r_2} + \lambda r_2 e^{-2r_2/\lambda} + \frac{\lambda^2}{2} e^{-2r_2/\lambda} \\ &= -\frac{\lambda^2}{2} e^{-2r_2/\lambda} - \frac{\lambda^3}{2r_2} e^{-2r_2/\lambda} + \frac{\lambda^3}{2r_2} \\ &= -\frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 e^{-2Zr_2/a_0} - \frac{1}{2r_2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{1}{2r_2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \end{aligned}$$

Substituindo esse resultado em  $A_2$ :

$$A_2 = \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \left( 4 - \frac{4Zr_2}{a_0} + \frac{Z^2 r_2^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr_2/a_0} \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 e^{-2Zr_2/a_0} - \frac{1}{2r_2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 e^{-2Zr_2/a_0} + \frac{1}{2r_2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \right]$$

Fazendo a mudança de variáveis:

$$\begin{aligned} u &= \frac{Zr_2}{a_0} \Rightarrow r_2 = \frac{a_0 u}{Z} \\ dr_2 &= \frac{a_0}{Z} du \\ A_2 &= \int_0^\infty \left( \frac{a_0 u}{Z} \right)^2 (4 - 4u + u^2) e^{-u} \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 e^{-2u} - \frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \frac{1}{\frac{a_0 u}{Z}} e^{-2u} + \frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^3 \frac{1}{\frac{a_0 u}{Z}} \right] \cdot \frac{a_0}{Z} du \\ &= \left( \frac{a_0^3}{Z^3} \right) \int_0^\infty u^2 (4 - 4u + u^2) e^{-u} \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 e^{-2u} - \frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 \frac{1}{u} e^{-2u} + \frac{1}{2} \left( \frac{a_0}{Z} \right)^2 \frac{1}{u} \right] du \\ &= \left( \frac{a_0^5}{Z^5} \right) \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty u^2 (4 - 4u + u^2) \left[ -e^{-3u} - \frac{1}{u} e^{-3u} + \frac{1}{u} e^{-u} \right] du \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{a_0^5}{Z^5} \right) \left[ - \int_0^\infty u^2 (4 - 4u + u^2) e^{-3u} du - \int_0^\infty u (4 - 4u + u^2) e^{-3u} du + \int_0^\infty u (4 - 4u + u^2) e^{-u} du \right] \end{aligned}$$

Notando que essas integrais são do tipo gama:

$$\int_0^\infty u^n e^{-\alpha u} du = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

Para a primeira integral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u^2(4 - 4u + u^2)e^{-3u} du &= \int_0^\infty (4u^2 - 4u^3 + u^4)e^{-3u} du \\ &= 4 \cdot \frac{2!}{3^3} - 4 \cdot \frac{3!}{3^4} + \frac{4!}{3^5} \\ &= \frac{8}{27} - \frac{24}{81} + \frac{24}{243} \\ &= \frac{24}{243} \end{aligned}$$

Para a 2ª integral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u(4 - 4u + u^2)e^{-3u} du &= \int_0^\infty (4u - 4u^2 + u^3)e^{-3u} du \\ &= 4 \cdot \frac{1!}{3^2} - 4 \cdot \frac{2!}{3^3} + \frac{3!}{3^4} \\ &= \frac{4}{9} - \frac{8}{27} + \frac{6}{81} \\ &= \frac{18}{81} \end{aligned}$$

Para a 3ª integral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (4u - 4u^2 + u^3)e^{-u} du &= 4 \cdot 1! - 4 \cdot 2! + 3! \\ &= 4 - 8 + 6 \\ &= 2 \end{aligned}$$

Juntando os resultados:

$$A_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{a_0^5}{Z^5} \right) \left[ -\frac{24}{243} - \frac{18}{81} + 2 \right] = \frac{1}{2} \left( \frac{a_0^5}{Z^5} \right) \left[ -\frac{8}{81} - \frac{18}{81} + \frac{162}{81} \right] = \frac{68}{81} \frac{a_0^5}{Z^5}$$

que é exatamente o resultado esperado.

Finalmente, retornando para  $J_1$ , obtemos:

$$J_1 = \frac{Z^6}{4a_0^6} \cdot A_2 = \frac{Z^6}{4a_0^6} \cdot \frac{68}{81} \frac{a_0^5}{Z^5} = \left( \frac{17}{81} \right) \frac{Z}{a_0}$$

É fácil notar também que  $J_1 = J_2$ , dado que  $|\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{2s}(\vec{r}_2)|^2$  diferente de  $|\psi_{2s}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{1s}(\vec{r}_2)|^2$  por uma simples troca dos índices de  $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$  (são simetricamente equivalentes).

**Obs.:** A obtenção de  $K$  é bastante análoga (resultando em cálculos bastante próximos do que foi realizado acima). Por isso, o resultado foi comprovado diretamente usando [Sympy](#), pelo código abaixo:

```
import sympy as sp

# Variáveis simbólicas
r1, r2 = sp.symbols('r1 r2', positive=True, real=True)
Z, a0 = sp.symbols('Z a0', positive=True, real=True)

# Fator pré-integral (ângulos já integrados)
prefactor = Z**6 / (32 * sp.pi**2 * a0**6) * (4 * sp.pi)**2

# Parte radial do integrando
wave_func = (2 - Z*r1/a0) * (2 - Z*r2/a0) * sp.exp(-(3*Z/(2*a0))*(r1 + r2))

# Região 1: r2 < r1, fator 1/r1
integrand_region1 = wave_func * r1**2 * r2**2 / r1
```

```

inner_int_r2 = sp.integrate(integrand_region1, (r2, 0, r1)).doit() # doit() força o cálculo
outer_int_r1 = sp.integrate(inner_int_r2, (r1, 0, sp.oo)).doit()

# Região 2: r1 < r2, fator 1/r2
integrand_region2 = wave_func * r1**2 * r2**2 / r2
inner_int_r1 = sp.integrate(integrand_region2, (r1, 0, r2)).doit()
outer_int_r2 = sp.integrate(inner_int_r1, (r2, 0, sp.oo)).doit()

# Soma dos resultados das duas regiões
total_integral = outer_int_r1 + outer_int_r2

# Resultado final com o prefator
result = prefactor * total_integral
result

```

Substituindo os valores conhecidos para  $J_1 = J_2$  e  $K$ , temos, portanto:

$$\langle U_{ee} \rangle_{\psi_Z} = ke^2(J + K) = \left(\frac{17}{81}\right) \frac{kZe^2}{a_0} + \left(\frac{16}{729}\right) \frac{kZe^2}{a_0} = 11,42 + 1,19 = 12,61 \text{ eV}$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\psi_Z} &= \langle H_Z^1 \rangle_{\psi_Z} + \langle H_Z^2 \rangle_{\psi_Z} + (Z - 2)ke^2 \left[ \left\langle \frac{1}{r_1} \right\rangle_{\psi_Z} + \left\langle \frac{1}{r_2} \right\rangle_{\psi_Z} \right] + \langle U_{ee} \rangle_{\psi_Z} \\ &= -\frac{5}{8}Z^2|E_1| - \frac{5}{8}Z^2|E_1| + (Z - 2)ke^2 \left[ \frac{5Z}{8a_0} + \frac{5Z}{8a_0} \right] + \left(\frac{17}{81}\right) \frac{kZe^2}{a_0} + \left(\frac{16}{729}\right) \frac{kZe^2}{a_0} \\ &= -\frac{5}{4} \cdot 2^2 \cdot 13,6 + 12,61 \\ &\approx -55,4 \text{ eV} \end{aligned}$$

que é exatamente o valor que se esperava obter.

Vamos, agora, fazer a otimização do parâmetro  $Z$ , calculando:

$$\frac{\partial \langle H \rangle_{\psi_Z}}{\partial Z} = 0$$

Inicialmente, vamos reescrever  $\langle H \rangle_{\psi_Z}$  usando  $|E_1| = ke^2/2a_0$ :

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_{\psi_Z} &= -\frac{10}{8}Z^2|E_1| + (Z - 2)ke^2 \left( \frac{10Z}{8a_0} \right) + \left( \frac{17}{81} + \frac{16}{729} \right) \frac{kZe^2}{a_0} \\ &= -\frac{5Z^2ke^2}{8a_0} + \frac{10Z^2ke^2}{8a_0} - \frac{20Zke^2}{8a_0} + \frac{169kZe^2}{729a_0} \\ &= \frac{5Z^2ke^2}{8a_0} - \frac{20Zke^2}{8a_0} + \frac{169kZe^2}{729a_0} \\ &= \frac{ke^2}{a_0} \left( \frac{5}{8}Z^2 + \left( \frac{169}{729} - \frac{20}{8} \right) Z \right) \\ &= \frac{ke^2}{a_0} \left( \frac{5}{8}Z^2 - \frac{3307}{1458}Z \right) \end{aligned}$$

Derivando:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H \rangle_{\psi_Z}}{\partial Z} &= \frac{ke^2}{a_0} \left( \frac{5}{8}(2Z) - \frac{3307}{1458} \right) = 0 \\ \Rightarrow \frac{5}{4}Z &= \frac{3307}{1458} \Rightarrow Z \approx 1,8146 \end{aligned}$$

Substituindo no em  $\langle H \rangle_{\psi_Z}$  e usando  $ke^2/a_0 = 2|E_1| = 2 \times 13,6 \text{ eV} = 27,2 \text{ eV}$ :

$$\langle H \rangle_{\psi_Z} = 27,2 \left[ \frac{5}{8} (1,8146)^2 - \frac{3307}{1458} (1,8146) \right] \approx -55,97 \text{ eV}$$

Ou seja, um valor bastante próximo do desejado ( $-55,4 \text{ eV}$ ).

**Questão 02:** Considerando o átomo de hélio, calcule a frequência do fóton emitido na transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental.

Solução: Considerando  $E_0 \approx -79$  eV e  $E_1 \approx -54,4$  eV, temos:

$$E = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{E}{h} = \frac{[(-54,4) - (-79)] \times 10^{-19}}{6,626 \times 10^{-34}} = \frac{3,941 \times 10^{-18}}{6,626 \times 10^{-34}} \approx 5,95 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

### Questão 03.

1. Execute o código fornecido e utilize-o para obter a melhor geometria possível da molécula de hidrogênio.

In [5]:

```
# --- Código fornecido ---

import pennylane as qml
from pennylane import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from tqdm import trange

qubits = 4 # para cada orbital 1s + suas rotações de spin

dev = qml.device("default.qubit", wires=qubits)

@qml.qnode(dev)
def Circuit(x, theta):
    symbols = ["H", "H"]

    # x = coordenadas atômicas
    H = qml.Qchem.molecular_hamiltonian(symbols, x)[0]

    electrons = 2
    hf = qml.Qchem.hf_state(electrons, qubits)

    qml.BasisState(hf, wires=range(qubits))

    # --- Parametrização ---

    num_layers = 2 # número de camadas
    for layer in range(num_layers):
        for i in range(qubits): # aplica rotações RY em cada qubits
            qml.RY(theta[layer*qubits + i], wires=i)

    # emaranhamento (linear)
    qml.CNOT(wires=[0,1])
    qml.CNOT(wires=[1,2])
    qml.CNOT(wires=[2,3])
    qml.CNOT(wires=[3,0])

    return qml.expval(H)

# função gradiente
def Grad_X(x, theta, eta, function, delta):
    dx = np.zeros(x.shape)
    f1 = function(x,theta)
    for i in range(x.shape[0]):
        for j in range(x.shape[1]):
            x1 = x.copy()
            x1[i][j] += delta
            f2 = function(x1,theta)
            dx[i][j] = (f2-f1)/delta
    return dx

np.random.seed(42)
x = np.random.random((2,3)) # Gera uma geometria inicial aleatória

num_layers = 2
# terá um total de parâmetros dado pelo (número de camadas)*(qubits em cada camada)
theta = np.random.random(num_layers * qubits, requires_grad=True)

eta = 0.5
epocas = 100
delta = 0.01

opt = qml.GradientDescentOptimizer(stepsize=eta)

energia = []
for i in trange(epocas):
    #calcula o valor medio
    energia.append(Circuit(x,theta))

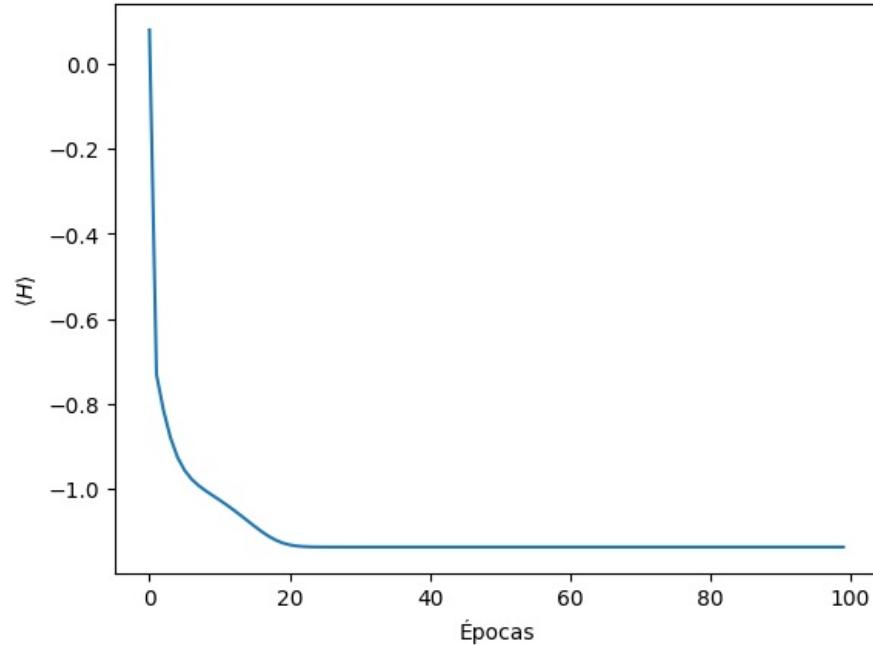
    #gradiente de x
    dx = Grad_X(x, theta, eta, Circuit, delta)

    #gradiente de theta
    theta = opt.step(lambda theta: Circuit(x,theta), theta)
```

```
# atualiza x
x = x - eta*dx

y = np.array(energia)
z = np.arange(len(y))
plt.plot(z,y)
plt.ylabel(r'$\langle H \rangle$')
plt.xlabel('Épocas')
plt.show()
```

0% | 0/100 [00:00<?, ?it/s]  
100% | 100/100 [02:35<00:00, 1.56s/it]



```
In [20]: # Energia
print(f"Energia final: {energia[-1]:.4f}")

# Geometria (coordenadas)
print(f"Geometria final: ")
print(x)

# Distância R
print(f"Distância interatômica: ")
distance = np.linalg.norm(x[0] - x[1])
print(f'{distance:.4f} Angstroms')
```

Energia final: -1.1373  
Geometria final:  
[[ 0.32856806 1.03149869 0.80523588]
 [ 0.63733007 -0.06507963 0.01108408]]  
Distância interatômica:  
1.3887 Angstroms

2. Compare a geometria obtida ao final da simulação com a melhor geometria discutida na aula 5.

- Elas são iguais ou diferentes?
- Explique a possível causa da semelhança ou diferença.

*Resposta:* As geometrias, nesse caso, são distintas, porém bastante semelhantes. No código da aula 5, foi obtido uma menor energia para uma distância aproximada de  $R \approx 1.4\text{\AA}$ , que é um valor bastante próximo do obtido acima  $R \approx 1.39\text{\AA}$ .

Em ambos os códigos, os valores convergiram para um valor comum, o que pode acontecer devido ao Ansatz usado, ou ainda, devido à convergência para um mesmo mínimo local ou global. Os Ansatzes usados podem ter sido suficientes para explorar todas as menores energias, de modo que, durante a otimização, a convergência ocorreu para ambos os casos, ou ainda, o caso inverso, onde os Ansatzes não foram capazes de explorar todas as energias, porém convergiram para um mínimo local comum. Outra explicação plausível pode ter sido a ocorrência de um planalto estéril (*barren plateau*). Isto ocorre quando o gradiente da função de custo se torna exponencialmente pequeno com o número de qubits/camadas. Se o gradiente é quase zero em uma grande região do espaço de parâmetros, o otimizador pode parar de aprender, mesmo que não esteja no mínimo.

3. Por que o estado inicial é  $|1100\rangle$ ?

*Resposta:* Nesse caso, temos um total de 4 qubits, que representam quatro spin-orbitais resultantes de dois orbitais moleculares

espaciais, cada um com dois possíveis estados de spin ( $\uparrow$  e  $\downarrow$ ). No estado de Hartree-Fock da molécula de hidrogênio, os dois orbitais de menor energia (spin-up e spin-down do primeiro orbital molecular) estão ocupados, correspondendo ao estado  $|1100\rangle$ . Os dois últimos orbitais estão vazios.

4. Qual foi o motivo da escolha da parametrização  $U$ , usada no circuito variacional?

*Resposta:* A escolha foi feita com base em gerar um número amplo de estados, usualmente feito usando portas de rotações (RY, nesse caso) e portas de emaranhamento (CNOT). Esse é um Ansatz comum, chamado de Hardware Efficient, por minimizar a profundidade do circuito e ser usualmente mais tolerante a falhas.

5. Podemos usar o seguinte estado de teste? Justifique.

$$|\psi\rangle = \alpha_0|0000\rangle + \alpha_1|0001\rangle + \alpha_2|0011\rangle + \alpha_3|0101\rangle$$

*Resposta:* Não. Esse estado teste não segue o estado de Hartree-Fock, na qual, os estados devem ser capazes de descrever o número de elétrons na molécula (nesse caso, 2 elétrons). O principalmente problema está no estado  $|0000\rangle$ , que não representa nenhum elétron e no estado  $|0001\rangle$  que representa apenas um elétron na molécula.

6. Após obter a melhor geometria, compare o valor médio  $\langle H \rangle$  com aquele obtido na aula 5.

- Os valores são iguais?
- Se forem diferentes, qual seria uma possível explicação?

*Resposta:* Nesse caso, os valores foram iguais. Na aula 5 foi obtido  $\langle H \rangle \approx -1.1373$  Ha, que é exatamente o mesmo valor aproximado obtido pelo código acima. A explicação da semelhança segue também pela mesma lógica da semelhança da geometria obtida em ambos os códigos.

Processing math: 100%