

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF**

WASHINGTON PANTOJA DA SILVA

**ESTADO FUNDAMENTAL DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO VIA ABORDAGENS
DE HEITLER-LONDON E DE MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL**

**JOINVILLE
22 de agosto de 2024**

Washington Pantoja da Silva

Estado fundamental da molécula de hidrogênio via abordagens de Heitler-London e de Monte Carlo quântico variacional

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim

Coorientador:

Prof. Dr. Daniel Vieira

JOINVILLE - SC

2024

Pantoja da Silva, Washington

Estado fundamental da molécula de hidrogênio via abordagens de Heitler-London e de Monte Carlo quântico variacional / Washington Pantoja da Silva. - Joinville, 22 de agosto de 2024.

69 p. : il. ; 30 cm.

Orientador: Edgard Pacheco Moreira Amorim.

Coorientador: Daniel Vieira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA , Joinville, 22 de agosto de 2024.

1. Molécula de hidrogênio. 2. Estado fundamental. 3. Orbitais atômicos. 4. Modelo de Heitler-London. 5. Monte Carlo quântico variacional. I. Pacheco Moreira Amorim, Edgard . II. Vieira, Daniel . III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA . IV. Estado fundamental da molécula de hidrogênio via abordagens de Heitler-London e de Monte Carlo quântico variacional.

WASHINGTON PANTOJA DA SILVA

**ESTADO FUNDAMENTAL DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO VIA ABORDAGENS
DE HEITLER-LONDON E DE MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Edgard Pacheco Moreira Amorim

Coorientador: Daniel Vieira

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim
CCT/UEDESC

Membros:

Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim
CCT/UEDESC

Dr. Bruno Duarte da Silva Moreira
CCT/UEDESC

Dr. Renato Pessoa Vale
IFG

Joinville, 22 de agosto de 2024

Aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio.

Aos professores Edgard e Daniel pela orientação.

Aos meus amigos do mestrado: Luiza, Jéssica, Joyce, Pedro, Eloir e Kaique.

À UDESC e CAPES, pelo financiamento da bolsa de estudos durante esse período.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos o estado fundamental da molécula de hidrogênio através do modelo analítico de Heitler e London (HL) e cálculos de Monte Carlo quântico variacional (MCQV). A partir da abordagem de HL, que descreve a função de onda como uma combinação linear de produtos de orbitais atômicos, deduzimos a energia total da molécula em função da distância entre núcleos R valendo-se do princípio variacional. Em seguida, modificamos a função de onda de HL, construindo uma função de onda tentativa cujo parâmetro variacional permite variar a dispersão dos orbitais atômicos, incorporando o efeito de blindagem eletrônica dos núcleos. A partir dessa função de onda tentativa, realizamos cálculos de MCQV para obter a energia total da molécula, otimizando a carga efetiva nuclear para cada distância R . Além disso, calculamos por ambas as abordagens, o comprimento de ligação, a energia de dissociação e a frequência de vibração fundamental do H_2 para compará-las com resultados experimentais. Obtivemos ainda um ajuste exponencial da carga efetiva em função de R via cálculos estocásticos para os estados ligantes e antiligantes. Observamos uma melhora significativa no comprimento de ligação da molécula de hidrogênio quando incluímos esse ajuste na função de onda de HL.

Palavras-chave: molécula de hidrogênio; estado fundamental; orbitais atômicos; modelo de Heitler-London; Monte Carlo quântico variacional.

ABSTRACT

In this work, we have studied the ground state of the hydrogen molecule through the Heitler and London (HL) analytical model and variational quantum Monte Carlo (VQMC) calculations. From the HL approach, which describes the wave function as a linear combination of atomic orbital products, we have derived the total energy of the molecule as a function of the distance between nuclei R using the variational principle. Next, we have modified the HL wave function, by constructing a trial wave function whose variational parameter allows varying the dispersion of the atomic orbitals, incorporating the effect of electronic screening of nuclei. From this trial wave function, we have performed VQMC calculations to obtain the total energy of the molecule by optimizing the nuclear effective charge for each distance R . Furthermore, we have carried out the bond length, the dissociation energy, and the fundamental vibration frequency of the H_2 to compare them with experimental results. We also have obtained an exponential fitting of the effective charge as a function of R via stochastic calculations for the bonding and antibonding states. We have observed a meaningful improvement in the bond length of the hydrogen molecule when including this fitting in the HL wave function.

Key-words: hydrogen molecule; ground state; atomic orbitals; Heitler-London model; variational quantum Monte Carlo.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Energia total do oscilador harmônico em função de α após a realização de 10^6 passos de Monte Carlo descartando os 10^5 primeiros passos no cálculo da média.	34
Figura 2 – Representação esquemática da molécula de hidrogênio com dois elétrons ($i = 1$ e 2) e dois prótons ($j = A$ e B). A distância elétron-próton é r_{ij} , a distância entre elétrons é r_{12} e os núcleos estão fixos a uma distância R entre eles. Os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 determinam as posições dos elétrons 1 e 2.	35
Figura 3 – Representação esquemática do átomo de hidrogênio, $e+$ corresponde a carga positiva do próton, $e-$ corresponde a carga negativa do elétron e r é a distância entre elétron e o núcleo.	44
Figura 4 – Porcentagem de acertos em função de $\Delta(\alpha)$ para $\alpha = 1$	45
Figura 5 – Energia total átomo de hidrogênio após 10^7 passos de Monte Carlo, descartando os 10^5 primeiros passos no cálculo da média.	46
Figura 6 – (a) Erro padrão da energia total otimizada $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$ em função da distância entre os núcleos para os estados ligante (símbolos vazios) e antiligante (símbolos sólidos) com amostragens de tamanhos diferentes $N_P = 10^5$ (preto), 10^6 (vermelho), 10^7 (verde) e 10^8 (azul). (b) Energia total $E_T^{(\alpha)}$ em função do parâmetro α para os estados ligante (vermelho) e antiligante (preto) para a distância próton-próton $R = 1.1a_0$ com 10^8 passos de Monte Carlo. Note que E_h corresponde a energia de um Hartree.	48
Figura 7 – Parâmetro variacional α_0 em função das distâncias entre núcleos. O ajuste exponencial é $\alpha_{0+} = k_0 + k_1 e^{-k_2 R}$ com $k_0 = 0.970(5)$, $k_1 = 0.826(13)$ e $k_2 = 1.01(3)$ para o estado ligante (curva sólida em vermelho). O ajuste exponencial para o estado antiligante (curva sólida em preto) é $\alpha_{0-} = k_0 - k_1 e^{-k_2 R}$ com $k_0 = 1.01(0)$, $k_1 = 0.473(7)$ e $k_2 = 1.30(3)$. Os pontos da curva do parâmetro variacional α_0 em função de R utilizando MCQV são representados por símbolos em vermelho para estado ligante e em preto para antiligante para $N_P = 10^8$ passos de Monte Carlo.	50

- Figura 8 – Energia total da molécula de hidrogênio em função da distância entre núcleos. As curvas sólidas representam a energia obtida utilizando a abordagem de Heitler e London sendo vermelha E_{T+}^{HL} para o estado ligante e preta E_{T-}^{HL} para o estado antiligante. Os pontos da curva da energia total em função de R utilizando MCQV são representados por símbolos em vermelho $E_{T+}^{(\alpha_0)}$ para estado ligante e em preto $E_{T-}^{(\alpha_0)}$ para antiligante após $N_P = 10^8$ passos de Monte Carlo. No detalhe, plotou-se 14 pontos da energia total do estado ligante, para valores entre $1.35 \leq R/a_0 \leq 1.48$. Além disso, a função do ajuste polinomial usada foi $E_{T+}^{(\alpha_0)}(R) = a + bR + cR^2$ com parâmetros $a = -0.760(24)$, $b = -0.536(35)$ e $c = 0.189(12)$ 51
- Figura 9 – Comportamento dos polinômios de Legendre de segundo tipo $Q_n(\xi)$ para diferentes valores de n , com $-1 \leq \xi \leq 1$ 64
- Figura 10 – Comportamento do polinômio de Legendre $P_n(\xi)$ para diferentes valores de n no intervalo $-1 \leq \xi_1 \leq 1$ 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimento de ligação molecular R_0 , energia de dissociação E_d e frequência de vibração fundamental $\nu_0(\text{cm}^{-1})$	52
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	15
2	MODELO TEÓRICO	17
2.1	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	17
2.2	UNIDADES ATÔMICAS	19
2.3	FUNÇÃO DE ONDA	20
2.4	ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	21
2.5	FUNÇÃO DE ONDA DE HEITLER-LONDON	23
2.6	PRINCÍPIO VARIACIONAL	27
2.6.1	Prova do teorema variacional	28
2.6.2	O oscilador harmônico via princípio variacional	29
2.7	MÉTODO DE MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL	31
2.7.1	Algoritmo de Metropolis	32
2.7.2	O oscilador harmônico via método de MCQV	33
3	RESULTADOS	35
3.1	ABORDAGEM DE HEITLER-LONDON PARA A MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO	35
3.2	MÉTODO DE MCQV PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO	43
3.3	MÉTODO DE MCQV PARA A MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO	46
3.4	COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO DE HEITLER-LONDON E MCQV	49
4	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE A – EXPANSÃO DE $1/r_{12}$	60

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de uma descrição exata de sistemas moleculares se justifica pelo fato de que, apesar de mais de duzentos anos de medições instrumentais, os símbolos da estrutura química e as equações de reação derivadas dessas experiências não fornecem informações suficientes para revelar todas as propriedades e os mecanismos detalhados das moléculas poliatômicas que desejamos conhecer (LÖWDIN, 1966). Quanto à molécula, este termo teve diferentes significados ao longo da história. Lavoisier, em 1789, utilizou o termo para designar a menor unidade em que uma substância pode ser dividida sem perder suas propriedades químicas (MORTIMER; MACHADO; PROJETO, 2012).

O conceito de molécula evoluiu a partir do século XIX, e aqui, vamos nos referir, em particular, à molécula de hidrogênio como formada por dois átomos de hidrogênio unidos por forças Coulombianas. Na física, isso se enquadra num problema de muitos corpos, pois cada átomo que compõe a molécula é formado por um elétron e um próton. Atualmente, soluções analíticas e simulações computacionais da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos fornecem informações valiosas sobre suas propriedades fundamentais. No entanto, essas soluções dependem de uma série de aproximações que possibilitem o tratamento analítico ou computacional.

As primeiras tentativas de resolver a equação de Schrödinger para moléculas remontam ao início do século XX. Um avanço significativo nesse sentido pode ser atribuído ao trabalho de Heitler e London (HL) em 1927 (HEITLER; LONDON, 1927). Eles propuseram que a função de onda que resolve a equação de Schrödinger é dada por uma combinação linear dos produtos dos orbitais atômicos. Essa abordagem prevê que, ao aproximar dois átomos de hidrogênio, seus orbitais atômicos se sobrepõem e compartilham elétrons $1s$ para criar estados ligantes e antiligantes. O estado molecular ligante é caracterizado por ter uma energia menor do que a dos dois átomos de hidrogênio separados. Como consequência, uma molécula estável se forma com uma forte ligação covalente. Enquanto o estado antiligante possui uma energia maior do que a dos átomos separados e, portanto, não forma uma ligação molecular. Além disso, essa função de onda deve corresponder a dois átomos de hidrogênio no estado fundamental quando os núcleos estão suficientemente separados. Por outro lado, quando os núcleos estão próximos, deve obedecer às restrições impostas pelas forças repulsivas.

Além da abordagem de Heitler e London já discutida, outro método existente utilizado para obter uma solução analítica da molécula de hidrogênio adota uma perspectiva oposta. Enquanto Heitler-London consideram os elétrons independentes e bem localizados em átomos específicos, essa segunda abordagem se baseia nas correlações eletrônicas descritas pelo modelo de Hubbard (HUBBARD, 1963). O modelo de Hubbard é amplamente aplicado para descrever sistemas com elétrons altamente correlacionados, como os encontrados em metais. No caso da molécula de hidrogênio, essa abordagem não descarta a probabilidade de tunelamento do elétron de um átomo para outro.

Os métodos analíticos que utilizam o princípio variacional são frequentemente discutidas em livros-texto de mecânica quântica, mas geralmente se restringem a casos simples de átomos, como hélio (GRIFFITHS, 2005; GASIOROWICZ, 2003), hidrogênio (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018), além de algumas aplicações ao poço infinito (SAKURAI; COMMINS, 1995) e ao oscilador harmônico. Uma limitação significativa desse método é a dificuldade em obter soluções analíticas para as integrais envolvidas, especialmente aquelas relacionadas às trocas eletrônicas. É, portanto, crucial ampliar os estudos analíticos para incluir sistemas mais complexos, como a molécula de hidrogênio, utilizando as técnicas aproximativas do princípio variacional, a fim de fortalecer a base teórica da mecânica quântica e contribuir para o avanço nos estudos de sistemas de muitos corpos.

Com o avanço da computação moderna a partir de 1936, influenciado pelo matemático Alan Turing (TURING et al., 1936), que desenvolveu em detalhes uma noção abstrata do que hoje chamamos de computador programável (NIELSEN; CHUANG, 2010), os estudos sobre sistemas moleculares foram impulsionados. Esse progresso permitiu a implementação de simulações computacionais. Entre os pioneiros no cálculo numérico da molécula de hidrogênio tem-se James e Coolidge (JAMES; COOLIDGE, 1933) que também levam em consideração as contribuições eletrônicas resultantes do acoplamento na molécula de H_2 . Eles propuseram uma função de onda que inclui as quatro distâncias entre prótons e elétrons presentes no modelo de Heitler-London, além de uma variável adicional que considera a distância entre elétrons. A energia do estado fundamental é obtida escolhendo adequadamente uma série de coeficientes que respeitam a condição de normalização da função de onda e minimizando o hamiltoniano da molécula através do princípio variacional calculado numericamente.

Além de James e Coolidge, Slater (SLATER, 1965) atribui a Mulliken os principais avanços no uso de cálculos numéricos para moléculas diatômicas (MULLIKEN; ROOTHAAN, 1959). Esses cálculos se preocupavam em resolver numericamente as integrais surgidas no cálculo variacional da energia da molécula. A resolução dessas integrais é um desafio significativo no contexto da determinação da energia mínima. No trabalho original de Heitler e London, a molécula de hidrogênio foi desenvolvida analiticamente usando a teoria de perturbação. No entanto, as integrais resultantes foram tratadas separadamente em outro artigo.

Entre as técnicas usadas para obter as integrais decorrentes do princípio variacional, destacam-se os métodos de integração propostos por Cooley (COOLEY, 1961), que foram aplicados com sucesso por Wolniewicz (WOLNIEWICZ, 1966) no estudo do estado fundamental eletrônico da molécula de hidrogênio. Além disso, o uso de recursos computacionais no estudo variacional de moléculas simples, como o H_2 , também se aplica a casos em que a molécula é sujeita a campos magnéticos fortes, como demonstrado no trabalho de Vincke (VINCKE; BAYE, 1985).

A abordagem de Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) aprimora essa técnica, utilizando o método de integração de Monte Carlo em conjunto com o algoritmo de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953) para verificar observáveis físicos a partir de uma função de

onda tentativa. Resolver a equação de Schrödinger $3N$ -dimensional que descreve a interação de N elétrons é geralmente muito desafiador, mas os métodos de Monte Carlo quântico nos proporcionam uma maneira viável de abordar esse problema (FOULKES et al., 2001), tornando-se uma ferramenta preciosa no estudo de moléculas e átomos.

A gama de problemas que podem ser abordados por meio do método de Monte Carlo Quântico é substancialmente ampla. Inclui aplicações significativas, em física médica para o cálculo da dose absorvida em tratamentos de câncer por radiação (YORIYAZ, 2009), no estudo do estado fundamental de um gás de elétrons (CEPERLEY; ALDER, 1980), na busca por soluções da equação de Schrödinger em problemas de quatro núcleos (ZABOLITZKY; KALOS, 1981), em simulações de dinâmica molecular (GROSSMAN; MITAS, 2005). Além dessas, há outras aplicações importantes em química e física, algumas destas podem ser encontradas no livro de Anderson (ANDERSON, 2007).

No estudo da molécula de hidrogênio, o método de MCQV representa uma abordagem promissora para calcular propriedades eletrônicas como a distância e energia de ligação da molécula, entre outras. No MCQV, geralmente o esquema geométrico adotado para simulações computacionais fixa os prótons ao longo do eixo z e os separa por uma distância R , conforme realizado por Colin (COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010), que também emprega o sistema de coordenadas esferoidais prolatas para facilitar manipulações algébricas da função de onda, inspirado no trabalho original de Coolidge (JAMES; COOLIDGE, 1933). Além disso, alguns estudos dentro da abordagem do MCQV confinam a molécula de hidrogênio em uma geometria específica, como nos trabalhos das Refs. (DOMA; EL-GAMMAL; AMER, 2018; COLÍN-RODRÍGUEZ; CRUZ, 2010), que utilizam uma caixa esferoidal rígida e o trabalho de Xuchui (XIAO et al., 2019) que utiliza uma caixa esférica.

Quanto às funções de onda, é importante destacar algumas variantes significativas. Além da função de onda apresentada por Coolidge e a de Slater, há aquelas que incorporam explicitamente a correlação entre elétrons, como as do tipo Jastrow, que multiplicam um fator de Jastrow ao determinante de Slater. As formas mais comuns desse fator são Padé-Jastrow (JASTROW, 1955) e Schmidt-Moskowitz (SCHMIDT; MOSKOWITZ, 1990). Outro tipo importante são as funções de onda do tipo Hylleraas, que foram as primeiras a levar ao cálculo bem-sucedido de estruturas eletrônicas com correlação explícita (HATTIG et al., 2012). Hylleraas (HYLLERAAS, 1929) aplicou essa função de onda para determinar o estado fundamental do átomo de hélio, e trabalhos posteriores, como o de Bhatia (BHATIA, 1998), utilizaram esse tipo de função para determinar o estado fundamental de H_2^+ sem recorrer à aproximação de Born-Oppenheimer. Por fim, não se pode deixar de mencionar as funções de onda gaussianas cuja bases teóricas para o uso em sistemas moleculares foi estabelecida por Boys (BOYS, 1960) e Singer (SINGER, 1960). Trabalhos como o de Lester (JR; KRAUSS, 1964) utilizaram funções de onda gaussianas para estudar sistemas de dois elétrons.

Outra abordagem amplamente utilizada atualmente para buscar soluções aproximadas da equação de Schrödinger é a Teoria do Funcional da Densidade (TFD). Diferentemente das

abordagens discutidas até agora, o foco do TFD não é a função de onda, mas sim a densidade eletrônica. Isso permite reduzir um problema com $3n$ variáveis, quando usamos a função de onda $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, para um problema de um corpo com apenas 3 variáveis, simplificando significativamente o processo algébrico e computacional. A TFD é fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). Nela, os observáveis físicos são escritos como funcionais da densidade eletrônica, e as propriedades do sistema são determinados obtendo a solução da equação de Khon-Sham (KHON; SHAM, 1965), que é resolvida usando cálculos autoconsistentes. No entanto, mesmo com as atuais abordagens usadas pelo TFD, a descrição da dissociação da molécula de hidrogênio é um problema ainda não resolvido, especialmente devido à falta de uma aproximação adequada para a energia de troca e correlação que capture corretamente essas interações quando a distância entre os átomos é grande (BAERENDS, 2001).

Recentemente, estudos sobre o estado fundamental e os estados excitados da molécula de hidrogênio foram realizados utilizando computação quântica, como demonstrado no trabalho de Colless (COLLESS et al., 2018). Além disso, pesquisas como as de Ahlbrecht (AHLBRECHT et al., 2012) expandem os recursos disponíveis para o estudo de ligações moleculares por meio de caminhadas quânticas interagentes.

Diversos trabalhos na literatura investigam o estado fundamental, frequência de vibração fundamental, comprimento de ligação e a dissociação da molécula de hidrogênio, utilizando tanto abordagens analíticas, quanto cálculos numéricos. No entanto, uma descrição precisa e completa da molécula de hidrogênio ainda não foi alcançada. Diante disso, este trabalho tem como principal objetivo fornecer uma base teórica que permita um estudo detalhado da molécula de hidrogênio, combinando abordagens analíticas, como o método de HL, com métodos numéricos como o MCQV. Espera-se, assim, obter informações sobre as propriedades da molécula de H_2 que possam ser comparadas com resultados experimentais. Como estes assuntos serão abordados ao longo da dissertação é assunto da próxima seção.

1.1 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está organizada de forma que, neste capítulo, foi apresentada uma contextualização da molécula de hidrogênio, além dos principais métodos teóricos utilizados para estudá-la, assim como alguns problemas em aberto, como a correta descrição da dissociação molecular.

No capítulo 2, será introduzida a base teórica das abordagens analítica e numérica utilizadas nesta dissertação. Entre os tópicos abordados, destaca-se a solução analítica do átomo de hidrogênio, a construção da função de onda de HL, o princípio variacional, o método de MCQV e o algoritmo de Metropolis.

No capítulo 3, serão discutidos as propriedades do estado fundamental obtidos para a molécula de hidrogênio, utilizando tanto a abordagem analítica de HL, quanto o método estocástico de MCQV. Em ambas as abordagens, serão calculados o comprimento de ligação,

a energia de dissociação e a frequência de vibração fundamental do H_2 a fim de compará-las com resultados experimentais. Neste capítulo ainda, será mostrado um ajuste exponencial da carga efetiva em função de R via cálculos estocásticos para os estados ligantes e antiligantes. Em seguida, será discutido como é possível melhorar significativamente as propriedades do estado fundamental da molécula de hidrogênio quando incluímos esse ajuste na função de onda da proposta original de HL.

Por fim, o capítulo 4 apresenta as conclusões do trabalho, destacando os pontos importantes e perspectivas futuras para pesquisas adicionais sobre a molécula de hidrogênio.

2 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo, é apresentada a base matemática que fundamenta a abordagem de Heitler-London e o método de Monte Carlo quântico variacional. Na seção 2.1 será definida a aproximação de Born-Oppenheimer, fundamental para a determinação da energia eletrônica. Na seção 2.2, será fornecida uma descrição detalhada do sistema de unidades atômicas adotada neste trabalho. Na sequência, na seção 2.3 serão apresentadas as condições necessárias para que uma função de onda possa ser utilizada como solução da equação de Schrödinger. Na seção 2.4 será deduzido a solução exata do átomo de hidrogênio. A solução da equação de Schrödinger será estudada neste trabalho por meio de duas abordagens. A primeira, na seção 2.5 proposta por Heitler e London, consiste em uma função de onda dada pela combinação linear do produto de orbitais atômicos. A segunda abordagem parte dos conceitos referentes ao princípio variacional apresentado na seção 2.6, e usa simulações computacionais utilizando o método estocástico de Monte Carlo Quântico Variacional, como detalhado na seção 2.7. Os conceitos abordados neste capítulo serão de extrema importância para a compreensão dos resultados apresentados neste trabalho.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) possibilita separar o movimento nuclear e eletrônico de sistemas moleculares. Esta técnica possui importantes aplicações em mecânica quântica (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018) e é fundamental tanto na Física da matéria condensada quanto na físico-química (SCHERRER et al., 2017).

A equação de Schrödinger independente do tempo descreve os estados e energias de um sistema quântico de muitos corpos. No caso de moléculas poliatômicas ela é

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1)$$

onde as funções de estado $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ dependem das posições dos elétrons \vec{r} e da posição dos núcleos \vec{R} e E é a energia total. \hat{H} é o hamiltoniano da molécula composta por M núcleos e N elétrons, cuja a expressão geral é dada por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_B - \vec{R}_A|} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \end{aligned} \quad (2)$$

onde $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ representa o vetor posição dos N elétrons e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ representa o vetor posição dos M núcleos e Z_A é o número atômico do núcleo. Os operadores ∇_A^2 e ∇_i^2 correspondem aos laplacianos em termos das coordenadas dos núcleos A e elétrons i respectivamente. As constantes \hbar e ϵ_0 são a constante de Planck reduzida e a constante de permissividade elétrica, m_A e m_e são as massas do núcleo e do elétron respectivamente, enquanto e é a carga elementar do elétron. Acima, temos da esquerda para direita, \hat{T}_N e \hat{T}_e são respectivamente o

operador energia cinética dos núcleos e dos elétrons, \hat{V}_{Ne} é o operador que representa o potencial coulombiano atrativo devido à interação elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{NN} são os operadores que representam respectivamente o potencial repulsivo da interação elétron-elétron e núcleo-núcleo.

A aproximação de Born-Oppenheimer considera que os núcleos se movem muito lentamente em comparação aos elétrons. A explicação física vem da grande desigualdade entre as massas de ambos, tal que as frequências envolvidas no movimento eletrônico são ordens de grandeza maiores que as frequência vibracionais dos núcleos (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018). Portanto, baseado nesta aproximação, o termo da energia cinética dos núcleos é muito menor em comparação com a energia cinética dos elétrons e outros termos do hamiltoniano já que $m_A \gg m_e$, este resultado possibilita a simplificação da Eq. (2) tomando a massa dos núcleos infinita, ou seja,

$$\begin{aligned}\hat{H}_T &= \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \\ \hat{H}_{ele} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee},\end{aligned}\quad (3)$$

onde \hat{H}_{ele} representa o hamiltoniano eletrônico, portanto, podemos resolver a parte eletrônica para posições particulares R dos núcleos. A Eq. 1 da parte eletrônica é dada por

$$\hat{H}_{ele}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}),\quad (4)$$

onde $\varepsilon_m(\vec{R})$ é autovalor do hamiltoniano eletrônico, ou seja, representa a energia eletrônica, e $\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda associada. Para determinar a energia total basta resolver a Eq. (1) e usando o hamiltoniano derivado da aproximação de Born-Oppenheimer, o resultado será

$$\hat{H}_{ele}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{NN}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = E_m\psi_m(\vec{r}, \vec{R}),\quad (5)$$

como a função de onda é um autovetor do hamiltoniano eletrônico e os núcleos são considerados fixos, a equação se simplifica para

$$\varepsilon_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{NN}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = E_m\psi_m(\vec{r}, \vec{R}),\quad (6)$$

portanto a energia total para posições particulares R dos núcleos é dada por

$$E_m = \varepsilon_m(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_B - \vec{R}_A|}.\quad (7)$$

Note que a Eq. 7 determina os níveis de energia eletrônico, e juntamente com o potencial constante de repulsão entre os núcleos obtém-se a energia total da molécula de hidrogênio (estática) em função da distância internuclear. No entanto, é necessário usar a aproximação de Born-Oppenheimer com cautela, por existirem situações em que ela não se aplica, como em casos onde a frequência dos núcleos não pode ser desprezada em relação aos elétrons, ou seja, situações nas quais os estados eletrônicos e vibracional-eletrônico são degenerados (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018). A aproximação discutida nesta seção será essencial para o desenvolvimento deste trabalho, como será evidenciado pela forma do hamiltoniano utilizado nas próximas seções.

2.2 UNIDADES ATÔMICAS

Neste trabalho será adotado o sistema de unidades atômicas de Hartree proposto em 1927 em seu trabalho sobre a mecânica ondulatória de um átomo com campo central não-coulombiano (HARTREE, 1928). As unidades atômicas possibilitam eliminar algumas constantes universais, escrevendo todas as grandezas em termos de unidades do raio de Bohr a_0 , carga elementar e e massa do elétron m_e , da seguinte forma:

1. Unidade de comprimento: $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$, raio do átomo de hidrogênio com núcleo fixo, $a_0 \approx 5,29 \times 10^{-11}$ m no SI;
2. Unidade de carga: e é o módulo da carga do elétron, $e \approx 1,60 \times 10^{-19}$ C no SI;
3. Unidade de massa: m_e é a massa do elétron, no SI $m_e \approx 9,11 \times 10^{-31}$ kg;
4. Unidade de ação ou momento angular: $\frac{\hbar}{2\pi}$ constante de Planck reduzida que no SI corresponde a $\hbar \approx 1,05 \times 10^{-34}$ J×s, onde h é a constante de Planck;
5. Unidade de energia: $E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 2hcR \approx 4,36 \times 10^{-18}$ J no SI tal que c é a velocidade da luz e R é a constante de Rydberg. Trata-se da energia potencial do átomo de hidrogênio, logo este valor é exatamente igual a duas vezes a energia de ionização do átomo de hidrogênio com núcleo fixo que equivale a 27,2 eV (SILVA; ANDRADE-NETO, 2011);
6. Unidade de tempo: $\tau_0 = \hbar/E_h$, que corresponde ao tempo necessário para um elétron percorrer um raio de Bohr, $\tau_0 \approx 2,42 \times 10^{-17}$ s no SI.

Se quatro destas constantes forem iguais à unidade, as demais também serão, em particular teremos $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$, onde ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo. Para exemplificar, considere o hamiltoniano de um átomo de hidrogênio, sua expressão em unidades do SI será como segue

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (8)$$

em unidades atômicas se reduz a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}. \quad (9)$$

Em um sistema de muitos corpos, cada termo do hamiltoniano, considerando a aproximação de

Born-Oppenheimer expressa na Eq. (3), será dado em unidades atômicas como

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_e} \nabla_i^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (10)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (11)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (12)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_B - \vec{R}_A|} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \quad (13)$$

Note que, se o hamiltoniano total for para um sistema composto por dois elétrons ($i = 1, 2$) e dois núcleos fixos (A e B) a uma distância R , a representação em unidades atômicas é

$$\hat{H}_T = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}, \quad (14)$$

onde r_{iA} e r_{iB} representam as distâncias dos elétrons $i = 1, 2$ em relação aos núcleos A e B , respectivamente.

Ao adotar o sistema de unidades atômicas, todas as grandezas são expressas como unidades das constantes mencionadas anteriormente. Neste trabalho, este sistema de unidades é particularmente útil por simplificar a forma do hamiltoniano tanto do átomo quanto da molécula de hidrogênio.

2.3 FUNÇÃO DE ONDA

Nesta seção, o principal objetivo é determinar as condições necessárias para que a função de onda seja uma solução da equação de Schrödinger.

Uma das importantes contribuições de Max Born foi sua interpretação da função $\Psi(x, t)$ como a amplitude de probabilidade de encontrar a partícula na posição x no tempo t (ZWIEBACH, 2022). Mais precisamente, de acordo com Born, a probabilidade de encontrar a partícula em um elemento de volume d^3r no instante t é proporcional ao módulo quadrado da função de onda, ou seja, $dP = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$. Essa interpretação requer que a probabilidade total de encontrar a partícula em qualquer ponto do espaço seja igual a um. Assim, a integral em todo o espaço deve ser

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1, \quad (15)$$

também conhecida como condição de normalização da função de onda. Em uma dimensão, uma consequência da condição de normalização da função de onda é observada no comportamento de $\Psi(x, t)$ quando x tende ao infinito. Para que a condição de normalização seja satisfeita, é necessário que

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Psi(x, t) = 0, \quad (16)$$

além disso, a função de onda deve satisfazer as seguintes condições:

1. A função de onda deve ser finita;
2. A função de onda deve ser contínua em todo espaço, assim como suas derivadas¹;
3. A função de onda ao quadrado deve ser integrável;
4. A função de onda deve ser antissimétrica para descrever sistemas físicos de partículas fermiônicas (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018).

A escolha de uma função de onda adequada deve considerar todas essas condições. Nas próximas seções, serão abordadas funções que satisfazem essas condições e que são soluções aproximadas ou exatas da equação de Schrödinger.

2.4 ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

O estudo do átomo de hidrogênio ganhou destaque em 1913 com a proposta inovadora de Bohr. Niels Bohr usou o modelo de átomo de Rutherford e afirmou que os átomos existem em estados discretos de energia (SHARAN, 2023). Ele descreveu o átomo de hidrogênio como um elétron orbitando em torno de um núcleo de próton (BOHR, 1913). Os estados e níveis de energia podem ser obtidos por meio da equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio, que é uma das equações mais fundamentais e bem conhecidas na física quântica. Neste sistema, ela descreve o comportamento do elétron em torno do núcleo com carga positiva. A equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, é dada da seguinte maneira

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (17)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ é a constante de Planck reduzida, Ze é a carga do próton, $-e$ é a carga do elétron, $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ é a massa reduzida sendo m_e massa do elétron e m_p massa do próton, E é a energia eletrônica e ∇^2 é o operador laplaciano em coordenadas esféricas, tal como segue

$$\nabla^2(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (18)$$

O método de separação de variáveis será usado para resolver a Eq. (17), onde a função de onda será escrita como

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (19)$$

onde $R(r)$ é função apenas da coordenada radial r , e o mesmo vale para $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$ que são funções somente dos ângulos polar θ e azimutal ϕ , respectivamente. A equação de Schrödinger será então

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) - \frac{Ze^2}{r} R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = ER(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (20)$$

¹ Considerando o potencial contínuo em todo espaço.

usando o laplaciano em coordenadas esféricas expresso na Eq. (18), obtém-se

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right) + \frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) + \frac{R(r)\Phi(\phi)}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right) \right] - \frac{Ze^2}{r} R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = ER(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (21)$$

dividindo a expressão por $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ e reagrupando os termos resulta em

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R(r)r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right) + \frac{1}{\Phi(\phi)r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) + \frac{1}{\Theta(\theta)r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right) \right] - \left(\frac{Ze^2}{r} + E \right) = 0, \quad (22)$$

ao multiplicar por $\frac{2r^2\mu}{\hbar^2}$ toda a expressão e separar a parte radial das demais coordenadas, o resultado são as seguintes equações

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{r} + E \right) = N, \quad (23)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -N, \quad (24)$$

tal que N é uma constante. Os harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são funções que satisfazem a segunda equação (MULLER, 1966), portanto

$$\frac{\Phi(\phi)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -l(l+1)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (25)$$

se torna

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\phi} \left(\sin \phi \frac{dY_{l,m}(\theta, \phi)}{d\phi} \right) + \frac{1}{\sin^2 \phi} \frac{d^2 Y_{l,m}(\theta, \phi)}{d\theta^2} = -l(l+1)Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (26)$$

usando a equação da parte radial e fazendo $N = l(l+1)$, obtém-se

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0, \quad (27)$$

A solução da equação anterior é dada em termos dos polinômios de Laguerre, para isso realiza-se uma mudança de variável para $y(r) = rR(r)$ e simplifica-se a notação para $\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$, o que reduz a equação diferencial para

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left(\frac{2\mu Ze^2}{r^2 \hbar^2} - \frac{\varepsilon^2}{4} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) y(r) = 0, \quad (28)$$

a solução em termos do raio de Bohr a_0 da parte radial normalizada será (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018)

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{na_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0}\right), \quad (29)$$

onde L_{n-l-1}^{2l+1} são polinômios associados de Laguerre que podem ser determinados por meio da fórmula

$$L_k^j(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{j+k}(x), \quad (30)$$

onde L_{j+k} são denominados polinômios de Laguerre calculados usando a fórmula de Rodrigues

$$L_\gamma(x) = e^x \frac{d^\gamma}{dx^\gamma} e^{-x} x^\gamma. \quad (31)$$

A solução da equação radial do átomo de hidrogênio no estado fundamental é obtida fazendo os números quânticos ($n = 1, l = 0$), logo o polinômio associado de Laguerre é $L_0^1\left(\frac{2r}{a_0}\right) = 1$, então

$$R_{1,0}(r) = 2\sqrt{\left(\frac{1}{a_0}\right)^3} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (32)$$

lembrando que a função de onda do átomo de hidrogênio é dado pelo seguinte produto $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ e, que os harmônicos esféricos são funções que satisfazem a parte angular da equação de Schrödinger, a função de onda que leva ao estado fundamental do átomo de hidrogênio será

$$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}, \quad (33)$$

Esta função de onda será de extrema importância na abordagem de Heitler e London para formulação de uma função de onda que nos fornece uma solução aproximada para a molécula de hidrogênio, como será demonstrado na próxima seção.

2.5 FUNÇÃO DE ONDA DE HEITLER-LONDON

Nesta seção, o foco principal será as funções de onda que são soluções aproximadas da equação de Schrödinger para a molécula de H_2 . A abordagem desenvolvida por Heitler e London em 1927 (HEITLER; LONDON, 1927) possibilita obter autovetores simétricos e antissimétricos com relação à permutação de partículas indistinguíveis (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018). Esta abordagem foi originalmente aplicada para sistemas como o átomo de hélio e H_2^+ , além da molécula de hidrogênio. Os estados e energias de sistemas como esses são determinados resolvendo a respectiva equação de Schrödinger $\hat{H}\psi(\vec{r}) = E_0\psi(\vec{r})$ para cada caso. Um aspecto crucial deste trabalho é a formulação de soluções aproximadas para $\psi(\vec{r})$, que descrevam a interação de dois átomos de hidrogênio neutros no estado fundamental.

Agora, considerando que se usa a função de onda, aqui denominada orbital atômico $\phi(r)$, dado pela Eq. (33) para representar um sistema formado por um elétron 1 ligado ao núcleo A como $\phi(r_{1A})$, a mesma representação pode ser aplicada ao sistema formado pelo elétron 2 ligado ao núcleo B , ou seja, $\phi(r_{2B})$. Heitler e London concluíram que se os dois sistemas descritos pelos

orbitais atômicos mencionados anteriormente formam um único sistema, então a função de onda deste único sistema deve ser uma combinação linear do produto das funções dos dois átomos de Hidrogênio no orbital $1s$ com os elétrons ligados (ou centrados) em diferentes núcleos.

A distribuição dos elétrons entre os núcleos possibilita representar o produto das duas funções de onda de duas formas diferentes

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \text{ com elétron 1 centrado em A e 2 em B,} \quad (34)$$

da mesma forma, também temos (HEITLER; LONDON, 1927)

$$\phi(r_{2A})\phi(r_{1B}) \text{ com elétron 2 centrado em A e 1 em B.} \quad (35)$$

Portanto, devido a interação dos dois átomos de hidrogênio a função de onda total normalizada via abordagem de Heitler e London será a combinação linear do produto dos orbitais atômicos, dada por

$$\Psi_{s,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_{\pm} [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})] |s, m\rangle. \quad (36)$$

onde A_{\pm} é a constante de normalização, o subíndice $s = s_1 + s_2$ é o momento angular de spin total dos elétrons, e $m = s_{1z} + s_{2z}$ é a soma das projeções ao longo do eixo z . Heitler e London justificam o fato de não considerar as contribuições de $\phi(r_{1A})\phi(r_{2A})$ e $\phi(r_{1A})\phi(r_{2A})$ pois a probabilidade de encontrar os dois elétrons sobre o mesmo núcleo não é muito grande, possibilitando a construção da função de onda a partir de átomos neutros no estado fundamental (SLATER, 1965).

A abordagem de Heitler e London atende uma característica essencial para sistemas multieletrônicos: a condição de antissimetria da função de onda total, conforme mencionado na seção 2.3. Isso é necessário, pois um sistema composto por n elétrons, ou seja, partículas idênticas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac, deve ser completamente antissimétrico em relação à troca de elétrons (SAKURAI; COMMINS, 1995). No trabalho de Heitler e London (HEITLER; LONDON, 1927), a função de onda de spin adotada era do tipo singleto (SLATER, 1965), garantindo a antissimetria da função de onda total desde que a parte espacial seja simétrica. Assim, quando a função de onda total da Eq. (36) tiver subíndice “+”, a configuração de spin será singleto e subíndice “-”, a configuração de spin será tripleto.

A obtenção de funções de onda antissimétricas pode ser realizada utilizando o determinante de Slater, que fornece explicitamente a forma de $|s, m\rangle$ sem violar o princípio de exclusão de Pauli. Para exemplificar, considere um sistema composto por dois elétrons com função de onda espacial simétrica. Neste caso, o produto dos orbitais atômicos é representado por determinantes de Slater. Assim, pela abordagem de Heitler-London, a função de onda total será a soma de determinantes de Slater, denotada como segue

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(r_{1A}) |\uparrow_1\rangle & \phi(r_{2B}) |\uparrow_2\rangle \\ \phi(r_{1A}) |\downarrow_1\rangle & \phi(r_{2B}) |\downarrow_2\rangle \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(r_{1B}) |\uparrow_1\rangle & \phi(r_{2A}) |\uparrow_2\rangle \\ \phi(r_{1B}) |\downarrow_1\rangle & \phi(r_{2A}) |\downarrow_2\rangle \end{vmatrix}, \quad (37)$$

Para facilitar o entendimento da forma como os spins se relacionam com elétrons, considere a mudança de notação $|\uparrow_i\rangle = \alpha(i)$ e $|\downarrow_i\rangle = \beta(i)$, portanto

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(r_{1A})\alpha(1) & \phi(r_{2B})\alpha(2) \\ \phi(r_{1A})\beta(1) & \phi(r_{2B})\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(r_{1B})\alpha(1) & \phi(r_{2A})\alpha(2) \\ \phi(r_{1B})\beta(1) & \phi(r_{2A})\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (38)$$

calculando o determinante

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B})\alpha(1)\beta(2) - \phi(r_{1A})\phi(r_{2B})\alpha(2)\beta(1) \\ &\quad + (\phi(r_{1B})\phi(r_{2A})\alpha(1)\beta(2) - \phi(r_{1B})\phi(r_{2A})\alpha(2)\beta(1))], \\ \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A})] \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (39)$$

que é uma função de onda antissimétrica. A forma geral da função de onda total em termos de $|\uparrow_i\rangle$ e $|\downarrow_i\rangle$ e a parte espacial normalizada resulta em

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_+ [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A})] \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle). \quad (40)$$

A configuração de spin obtida diretamente do determinante de Slater é idêntica a Eq. (36) que usa a representação de singleto e tripleto $|s, m\rangle$. Essa representação possibilita expandir o ket que corresponde a um estado de spin arbitrário de dois elétrons em termos dos autovetores de \hat{S}^2 e \hat{S}_z (SAKURAI; COMMINS, 1995).

Os vetores que compõem o espaço vetorial formado pelo $S_1 \otimes S_2$ são

$$|\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle, \quad |\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle, \quad |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle \quad \text{e} \quad |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle, \quad (41)$$

sendo fácil mostrar que esses vetores são autovetores do operador $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$, portanto resta determinar os autovetores do $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$. A forma² como \hat{S}_1^2 , momento angular de spin do elétron 1, atua sobre o vetor $|\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ é

$$\begin{aligned} \hat{S}_1^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle &= (\hat{S}_{1x}^2 + \hat{S}_{1y}^2 + \hat{S}_{1z}^2) |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle \\ &= \hat{S}_{1x} \left[\frac{\hbar}{2} |\downarrow_1\rangle \right] |\uparrow_2\rangle + \hat{S}_{1y} \left[\frac{i\hbar}{2} |\downarrow_1\rangle \right] |\uparrow_2\rangle + \hat{S}_{1z} \left[\frac{\hbar}{2} |\uparrow_1\rangle \right] |\uparrow_2\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle + \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle + \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle, \end{aligned} \quad (42)$$

e claro que para $\hat{S}_2^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle = \frac{3\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ pois o processo de resolução é o mesmo. Agora, $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ atuando em $|\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$, dará o mesmo resultado de $\hat{S}_2 \hat{S}_1$. Isso é uma consequência direta do comutador desses dois operadores ser $[\hat{S}_1, \hat{S}_2] = 0$. Temos que $\hat{S}_1 \hat{S}_2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ é da seguinte forma

$$\begin{aligned} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle &= (\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{4} |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + \frac{i^2\hbar^2}{4} |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle = \frac{\hbar^2}{4} |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

² Note que: $\hat{S}_{ix} = \frac{\hbar}{2} (|\uparrow_i\rangle \langle \downarrow_i| + |\downarrow_i\rangle \langle \uparrow_i|)$ e $\hat{S}_{iy} = \frac{i\hbar}{2} (-|\uparrow_i\rangle \langle \downarrow_i| + |\downarrow_i\rangle \langle \uparrow_i|)$.

Finalmente o momento angular de spin total³ $\hat{S}^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle = 2\hbar^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$, ou seja, $|\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ é autovetor de \hat{S}^2 com autovalor $2\hbar^2$. Repetindo o mesmo processo para os demais vetores da Eq. (41), temos que o operador \hat{S}^2 atua sobre os vetores do espaço formado por $\hat{S}_1 \otimes \hat{S}_2$ da seguinte forma

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle &= 2\hbar^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle, \\ \hat{S}^2 (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle) &= 2\hbar^2 (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle), \\ \hat{S}^2 (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle) &= 0, \\ \hat{S}^2 |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle &= 2\hbar^2 |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle.\end{aligned}\quad (44)$$

Note que $|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle$ e $|\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ não são autovetores de \hat{S}^2 . No entanto, a combinação linear $|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \pm |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle$ é um autovetor simultâneo de \hat{S}^2 e \hat{S}_z . Os autovalores correspondentes para \hat{S}^2 e \hat{S}_z são $s(s+1)\hbar^2$ e $m\hbar$, respectivamente. A configuração de spin antissimétrica, chamada de estado singleto, é obtida da relação dos dois conjuntos de kets de base já normalizados quando $s = 0$ e $m = 0$, ou seja,

$$|s = 0, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle), \quad (45)$$

enquanto as configurações de spin simétrica, quando $s = 1$ e $m = -1, 0$ e 1 são chamadas de estado tripleto e denotadas por

$$|s = 1, m = -1\rangle = |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle, \quad (46)$$

$$|s = 1, m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle), \quad (47)$$

$$|s = 1, m = 1\rangle = |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle. \quad (48)$$

Dessa forma, sob as mesmas condições empregadas para derivar a Eq. (40), ou seja, utilizando uma função de onda espacial simétrica e uma função de onda de spin antissimétrica, a representação baseada nos autovetores de \hat{S} e \hat{S}_z para a função de onda de Heitler e London é

$$\Psi_{0,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_+ [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})] \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle). \quad (49)$$

Se a função de onda, como definida na Eq. (36), for antissimétrica (com subíndice "-"), então a função de onda de spin deve ser simétrica, o que nos leva a três possibilidades de representação utilizando os autovetores de \hat{S} e \hat{S}_z para o estado tripleto, sendo então

$$\Psi_{1,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_- [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})] \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle + |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle), \quad (50)$$

$$\Psi_{1,1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_- [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})] |\uparrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle, \quad (51)$$

$$\Psi_{1,-1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_- [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{2A})\phi(r_{1B})] |\downarrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle. \quad (52)$$

³ Observe que: $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1$.

2.6 PRINCÍPIO VARIACIONAL

Nesta seção, serão discutidos os aspectos teóricos do princípio variacional. Este método é fundamental para obter uma solução aproximada da equação de Schrödinger de sistemas de muitos corpos, seja para a busca de soluções analíticas ou para soluções numéricas.

Suponha que se deseja determinar a energia E_0 do estado fundamental de um sistema descrito pelo hamiltoniano H cuja solução da equação de Schrödinger independente do tempo não é exata ou é desconhecida (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018; SAKURAI; COMMINS, 1995; OLIVEIRA, 2009). O método variacional consiste em tentar obter essa energia o mais próximo possível, a partir de uma função de onda tentativa $|\Psi_T(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ escolhida de maneira a representar fisicamente o mais fidedignamente possível a função de onda $|\Psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ do estado fundamental exato.

Em outras palavras, o teorema variacional afirma que independentemente do estado $|\Psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ do sistema físico descrito, o valor médio de sua energia, obedece à expressão

$$\frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \geq E_0, \quad (53)$$

tal que E_0 é a energia do estado fundamental obtida a partir de $|\Psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018). Pode-se ainda dizer que, quanto melhor a função de onda tentativa representa o sistema físico estudado, mais próximo o valor médio acima será de E_0 .

Define-se por valor esperado de um operador H qualquer em relação ao estado $|a\rangle$ (SAKURAI; COMMINS, 1995) como

$$\langle H \rangle_a \equiv \langle a | H | a \rangle. \quad (54)$$

O valor esperado da grandeza H é semelhante ao que se espera do valor médio de H . Por exemplo, considere medir N vezes H , cada medida realizada resulta num valor a_1, \dots, a_N . A média de H é $\langle H \rangle = \frac{a_1 + \dots + a_N}{N}$. Supondo que uma medida possa ser observada mais de uma vez, as N medidas podem ser representadas como $\sum_{i=1}^N b_i a_i$. Quando o número de medidas tende ao infinito, as frequências relativas $\frac{b_i}{N}$ se aproximam da probabilidade p_i de ocorrência da medida. Portanto, o valor médio de H é dado pela média ponderada $\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N p_i a_i$ (NUSSENZVEIG, 2014). Isso fica mais evidente ao multiplicar o operador identidade $\mathcal{I} = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'|$ em ambos os lados de H na Eq. (54) (SAKURAI; COMMINS, 1995), logo

$$\langle H \rangle_a = \langle a | \left(\sum_{a''} |a''\rangle \langle a''| H \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| \right) | a \rangle, \quad (55)$$

como os vetores $|a'\rangle$ são autovetores do operador H , então $H |a'\rangle = a' |a'\rangle$. consequentemente

$$\langle H \rangle_a = \sum_{a'} \sum_{a''} a' \langle a | a'' \rangle \langle a'' | a' \rangle \langle a' | a \rangle, \quad (56)$$

o produto $\langle a''|a' \rangle = \delta_{a'a''}$, será não-nulo quando $a' = a''$, daí resulta que

$$\langle H \rangle_a = \sum_{a'} a' (\langle a'|a \rangle)^* \langle a'|a \rangle = \sum_{a'} a' |\langle a'|a \rangle|^2, \quad (57)$$

onde $|\langle a'|a \rangle|^2$ pode ser interpretado como a probabilidade p_i de ocorrência da medida.

No espaço de posições, a descrição do valor esperado depende de observáveis que agora apresentam espectro contínuo. Por exemplo, considere uma partícula descrita pelo estado $\Psi(x, t)$, o valor esperado do observável H será

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) H \Psi(x, t) dx, \quad (58)$$

onde $\langle H \rangle$ é a média das medições realizadas em partículas todas no estado $\Psi(x, t)$ (GRIFFITHS; SCHROETER, 2018).

2.6.1 Prova do teorema variacional

Considere a seguinte equação de Schrödinger,

$$\hat{H} |\phi_\alpha \rangle = E_\alpha |\phi_\alpha \rangle, \quad (59)$$

sabendo que $|\phi_\alpha \rangle$ forma um conjunto completo de soluções para o hamiltoniano \hat{H} , é possível escrever qualquer vetor de estado “tentativa” $|\Psi_T \rangle$ como uma combinação linear destas soluções, ou seja,

$$|\Psi_T \rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\phi_{\alpha} \rangle, \quad (60)$$

além disso, se as soluções são ortonormais então $\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\alpha} \rangle = 1$ e $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, então usando o princípio variacional da Eq. 53 resulta em

$$E[\Psi_T] = \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \phi_{\beta} | \hat{H} | \phi_{\alpha} \rangle C_{\beta}^* C_{\alpha}, \quad (61)$$

pela ortonormalidade, a expressão se resume a

$$E[\Psi_T] = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 \langle \phi_{\alpha} | \hat{H} | \phi_{\alpha} \rangle = \sum_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 E_{\alpha}, \quad (62)$$

portanto o valor esperado do hamiltoniano \hat{H} usando um vetor de estado qualquer $|\Psi_T \rangle$ será a soma ponderada das energias E_{α} (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018), que claramente comparado ao estado fundamental fornece $E[\Psi_T] \geq E_0$, portanto o princípio variacional assume a forma de

$$E[\Psi_T] = \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \geq E_0, \quad (63)$$

tal que, uma vez que a escolha da função de onda $|\Psi_T \rangle$ corresponda a do estado fundamental, temos a condição de igualdade satisfeita. Isso nos permite avaliar o quanto a função de onda tentativa está próxima da função de onda exata, ou seja, quanto melhor ela for, mais próximo o valor esperado correspondente estará da energia do estado fundamental. Dessa forma, para sistemas de muitos corpos que não possuem solução exata, este método torna-se uma opção a ser considerada.

2.6.2 O oscilador harmônico via princípio variacional

O princípio variacional pode ser aplicado a diversos sistemas quânticos. Para ilustrar seu uso, considere o cálculo analítico do estado fundamental do oscilador harmônico unidimensional a seguir, que já possui solução exata conhecida.

O hamiltoniano do oscilador harmônico unidimensional (REIS; VITIELLO, 2006) é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 = \hat{T} + \hat{V}, \quad (64)$$

onde \hat{T} é o operador da energia cinética e \hat{V} é o da energia potencial. Sabendo que a solução exata do oscilador harmônico é uma função de onda do tipo gaussiana, a função de onda tentativa também será do mesmo tipo, tal que

$$\Psi_T(x, \alpha) = A e^{-\alpha x^2}, \quad (65)$$

onde A é a constante de normalização. A partir da Eq. 53, observa-se que é necessário calcular o valor esperado do hamiltoniano, isto é,

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle, \quad (66)$$

Ao resolver separadamente o valor esperado de cada termo do hamiltoniano, temos que o valor esperado da energia cinética é

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_T^*(x, \alpha) \frac{d^2}{dx^2} \Psi_T(x, \alpha) dx, \quad (67)$$

a derivada de primeira ordem da função de onda resulta em

$$\frac{d\Psi_T(x, \alpha)}{dx} = -2\alpha x A e^{-\alpha x^2}, \quad (68)$$

e a segunda,

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{d\Psi_T(x, \alpha)}{dx} \right] = -2A\alpha e^{-\alpha x^2} + 4A\alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2}, \quad (69)$$

e reescrevendo o valor esperado como

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{-\hbar}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} A^* e^{-\alpha x^2} (-2A\alpha e^{-\alpha x^2} + 4A\alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2}) dx, \quad (70)$$

evidenciando a constante de normalização e reescrevendo a integral como a soma de integrais resulta em

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{-\hbar}{2m} |A|^2 \left(-2 \int_{-\infty}^{\infty} \alpha e^{-2\alpha x^2} dx + 4 \int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-2\alpha x^2} dx \right), \quad (71)$$

lembrando que (HEDRICK, 1961),

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}, \quad (72)$$

portanto,

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |A|^2 \alpha \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}}. \quad (73)$$

O cálculo do valor esperado da energia potencial será semelhante, logo

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_T^*(x, \alpha) x^2 \Psi_T(x, \alpha) dx, \quad (74)$$

usando a função de onda tentativa da Eq. 65 temos que

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{m\omega^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 x^2 e^{-2\alpha x^2} dx, \quad (75)$$

e, utilizando o resultado da Eq. 72, obtemos

$$\langle \hat{V} \rangle = \frac{m\omega^2}{8\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} |A|^2. \quad (76)$$

Somando os resultados $\langle \hat{T} \rangle$ e $\langle \hat{V} \rangle$ para calcular o valor esperado do hamiltoniano, temos

$$\langle \hat{H} \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} |A|^2 \left(\alpha \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha} \right). \quad (77)$$

Usando diretamente o princípio variacional da Eq. 53, temos que a energia total do oscilador harmônico usando como função tentativa a Eq. 65 é

$$E(\alpha) = \frac{\alpha \hbar^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha}. \quad (78)$$

Agora, é preciso determinar para qual valor de α a energia total é mínima, uma vez que, pelo princípio variacional, esta energia será maior ou igual à energia do estado fundamental exata do oscilador harmônico. Para encontrar o mínimo, obtém-se a seguinte expressão

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{m\omega^2}{8\alpha^2} = 0, \quad (79)$$

resultando em,

$$\alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}, \quad (80)$$

que corresponde ao mínimo de energia do oscilador harmônico. A energia do estado fundamental será

$$E_0 = \frac{\alpha_0 \hbar^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha_0}, \quad (81)$$

e, substituindo a expressão de α_0 temos

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{m\omega}{2\hbar} + \frac{m\omega^2}{8} \frac{2\hbar}{m\omega} = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (82)$$

resultando na energia do estado fundamental do oscilador harmônico (GRIFFITHS, 2005). Portanto, o princípio variacional se mostra um método muito eficiente, principalmente quando existe um certo conhecimento sobre a forma da função de onda exata que leva ao estado fundamental do sistema estudado. É possível ainda, usar o princípio variacional associado a algum método estocástico a fim de fazer uma amostragem estatística dos valores esperados. Um dos métodos largamente utilizados é o método de Monte Carlo quântico, assunto da próxima seção.

2.7 MÉTODO DE MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL

Nesta seção, serão abordados os fundamentos e um exemplo de aplicação do método de Monte Carlo quântico variacional, que será utilizado posteriormente para calcular numericamente a energia do estado fundamental, comprimento de ligação e frequência vibracional fundamental da molécula de hidrogênio. Entre os métodos de Monte Carlo quântico mais conhecidos, além do variacional, pode-se também mencionar o Monte Carlo de difusão (KALOS, 1962; NEEDS et al., 2009) e de integral de trajetória (HERMAN; BRUSKIN; BERNE, 1982; P., 1965).

O método de Monte Carlo quântico variacional (MCQV) segue a mesma ideia do método variacional exposto na seção anterior, com a exceção de que as integrais necessárias para obter a energia do estado fundamental via princípio variacional, são substituídas por um procedimento de amostragem estatística via cálculo estocástico (SUN et al., 1989). Devido à dificuldade de resolver analiticamente as integrais para um sistema de muitos corpos, o método de Monte Carlo quântico é amplamente empregado para esse tipo de sistema.

A energia total, derivada do princípio variacional dado pela Eq. (53), pode ser expressa como

$$E_T = \frac{\int |\Psi_T(x)|^2 \left(\frac{\hat{H}\Psi_T(x)}{\Psi_T(x)} \right) dx}{\int |\Psi_T(x)|^2 dx}, \quad (83)$$

que é simplesmente a média da energia local

$$E_L(x) = \frac{\hat{H}\Psi_T(x)}{\Psi_T(x)}, \quad (84)$$

ponderada pelo peso (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018) ou densidade de probabilidade,

$$P(x) = \frac{|\Psi_T(x)|^2}{\int |\Psi_T(x)|^2 dx}. \quad (85)$$

Caso haja uma amostragem da energia local que garanta por meio de um algoritmo particular, que a frequência dos valores amostrados corresponda a densidade $P(x)$ acima, é possível via método de MCQV calcular a energia total na forma de uma média (OLIVEIRA, 2009), como denotada a seguir

$$E_T = \frac{1}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} E_L(x_i), \quad (86)$$

onde N_P é o número de pontos (amostras) e x_i são valores gerados aleatoriamente. Este resultado é naturalmente sujeito a incertezas estatísticas, portanto para mensurar a confiabilidade dos dados, é indispensável calcular a variância da energia total E_T ,

$$\sigma_{E_T}^2 = \frac{1}{N_P - 1} \sum_{i=1}^{N_P} [E_L(x_i) - E_T]^2. \quad (87)$$

e o erro padrão

$$\Delta E_T = \frac{\sigma_{E_T}}{\sqrt{N_P}}. \quad (88)$$

Portanto, o uso deste processo estocástico permite obter a energia total de sistemas complexos, não sendo mais necessário calcular diretamente o valor esperado do hamiltoniano, basta determinar E_L para muitas configurações e calcular a média, desde que um algoritmo forneça a frequência correta das amostras. Este algoritmo é o assunto da próxima subseção.

2.7.1 Algoritmo de Metropolis

A maneira pela qual a simulação computacional de Monte Carlo quântico variacional gera distribuições de estados, com amostras que refletem os pesos de probabilidade adequados, é através da utilização do algoritmo de Metropolis (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018). Este algoritmo foi apresentado inicialmente por Metropolis (METROPOLIS et al., 1953) em 1953 e aprimorado por Hastings em 1970 (HASTINGS, 1970), por esse motivo, também é conhecido na literatura como algoritmo de Metropolis-Hastings (HITCHCOCK, 2003).

A ideia do algoritmo de Metropolis é obter uma sequência de amostras aleatórias e testar cada uma delas de acordo com alguma função de distribuição de probabilidade. O resultado deste teste pode ser aceitar ou rejeitar uma nova amostra. Se uma nova amostra for aceita, ela substituirá a anterior. Caso contrário, a amostra anterior continua para a próxima tentativa. Cada amostra é usada para calcular a energia local $E_L(x)$. A frequência dos valores $E_L(x)$ que aparecem é proporcional à densidade de probabilidade $P(x)$, garantindo uma média apropriada para E_T após a amostragem. A descrição mais detalhada do procedimento usado no algoritmo de Metropolis segue as seguintes etapas:

1. Escolhe-se de forma aleatória as posições x iniciais a partir de uma distribuição uniforme de números reais aleatórios independentes entre $-0,5$ e $0,5$.
2. Calcula-se a função de onda $\Psi_T(x)$ e a densidade de probabilidade $P(x) = |\Psi_T(x)|^2$ correspondente;
3. Altera-se o valor das posições fazendo $x' = x + \Delta\xi$ tal que ξ é tomado a partir de uma distribuição uniforme entre $-0,5$ e $0,5$ e Δ é o parâmetro que regula a quantidade de configurações aceitas ou rejeitadas. O ideal é que o fator Δ seja escolhido de tal forma que durante a simulação computacional haja 50% de configurações aceitas e 50% rejeitadas (OLIVEIRA, 2009; BONFIM, 2011);

4. Calcula-se $\Psi_T(x')$ nas novas posições e a probabilidade $P(x') = |\Psi_T(x')|^2$ correspondente;
5. Calcula-se a razão $W(x, x') = \frac{P(x')}{P(x)} = \frac{|\Psi_T(x')|^2}{|\Psi_T(x)|^2}$;
6. Realiza-se o teste: se um número real aleatório $\xi' \in [0, 1] \leq \text{Min}(W(x, x'), 1)$, então a configuração é aceita;
7. Caso contrário é rejeitada, e deve-se retornar ao passo (3);
8. Faça isso até que o número de passos seja concluído.

É importante notar que vários testes preliminares devem ser feitos para avaliar qual o parâmetro Δ adequado, assim como o tamanho da amostra N_P . Também é importante estabelecer qual é o número de amostras necessárias para atingir o equilíbrio, que devem ser desconsiderados no cálculo da média da energia total. A seguir, como exemplo, aplicaremos o método de MCQV ao oscilador harmônico unidimensional.

2.7.2 O oscilador harmônico via método de MCQV

No cálculo de MCQV, parte-se da mesma função de onda tentativa dada pela Eq. (65) no cálculo analítico do estado fundamental do oscilador harmônico via princípio variacional. A principal diferença é que, com este método, a dedução do valor esperado do hamiltoniano não é mais necessária, sendo suficiente usar a Eq. (84) e tomar a média da energia total via Eq. (86). Vale lembrar que o hamiltoniano do oscilador harmônico unidimensional em unidades atômicas com $\omega = 1$ é dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} x^2. \quad (89)$$

A energia local é calculada partindo-se de uma função tentativa $\Psi_T(x, \alpha)$ do tipo gaussiana. Dessa forma, obtém-se

$$E_L^\alpha = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_T(x, \alpha) + \frac{1}{2} x^2 \Psi_T(x, \alpha) \right] \frac{1}{\Psi_T(x, \alpha)}, \quad (90)$$

lembrando que a derivada segunda que aparece na expressão acima já foi calculada em Eq. (69), então

$$E_L^\alpha = \left(\frac{1}{2} (-2A\alpha e^{-\alpha x^2} + 4A\alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2}) + \frac{1}{2} x^2 A e^{-\alpha x^2} \right) \frac{1}{A e^{-\alpha x^2}}, \quad (91)$$

evidenciando $A e^{-\alpha x^2}$, resulta em

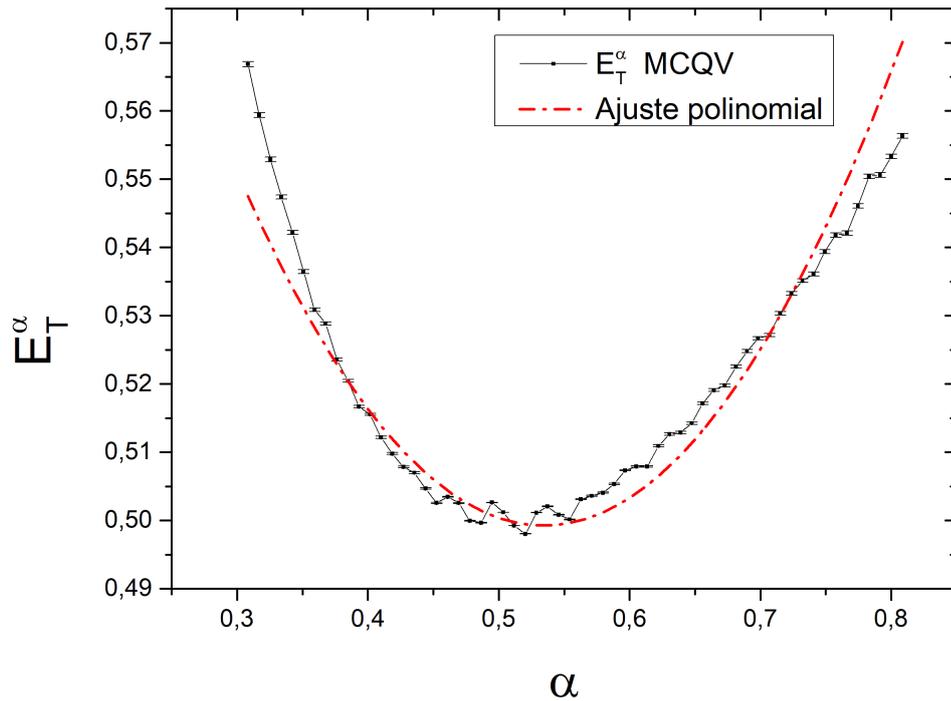
$$E_L^\alpha = \frac{A e^{-\alpha x^2}}{A e^{-\alpha x^2}} \left[\frac{1}{2} (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) + \frac{1}{2} x^2 \right], \quad (92)$$

tal que a energia local E_L^α é

$$E_L^\alpha = \alpha + x^2 \left(\frac{1}{2} - 2\alpha^2 \right). \quad (93)$$

A Figura 1 mostra a energia total E_T do oscilador harmônico unidimensional em função do parâmetro variacional α . Note que quando o parâmetro variacional está entre os intervalos ($0.45 < \alpha < 0.55$), a energia assume seu valor mínimo $E_T = 0.5[E_h]$ que corresponde a energia do estado fundamental do oscilador harmônico unidimensional (REIS; VITIELLO, 2006), como esperado, uma vez que o oscilador harmônico possui solução exata.

Figura 1 – Energia total do oscilador harmônico em função de α após a realização de 10^6 passos de Monte Carlo descartando os 10^5 primeiros passos no cálculo da média.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

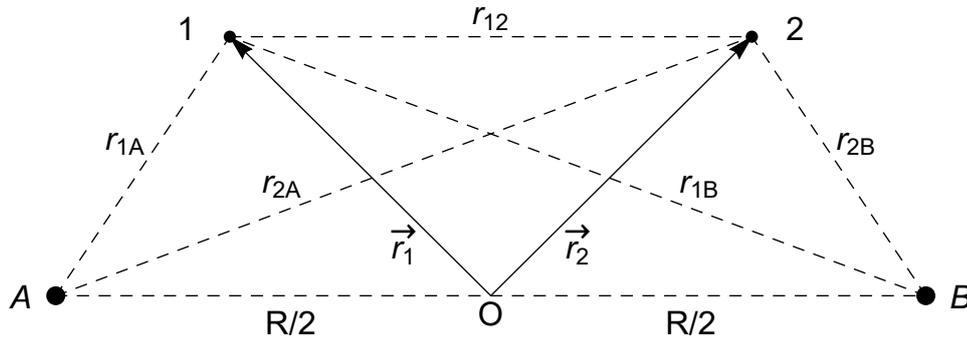
3 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados para o estado fundamental da molécula e do átomo de hidrogênio. Na seção 3.1, a energia total da molécula de hidrogênio será deduzida de forma analítica. Em seguida, na seção 3.2, o estado fundamental do átomo de hidrogênio será obtido por meio do método de MCQV. Posteriormente, na seção 3.3, este método será aplicado à molécula de hidrogênio. Por fim, na seção 3.4, será realizada uma comparação entre o método de MCQV e a abordagem de Heitler e London.

3.1 ABORDAGEM DE HEITLER-LONDON PARA A MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO

A molécula de hidrogênio é formada por dois átomos de hidrogênio, ou seja, dois núcleos de prótons A e B e dois elétrons 1 e 2. A Fig. 2 mostra a representação esquemática da molécula de hidrogênio.

Figura 2 – Representação esquemática da molécula de hidrogênio com dois elétrons ($i = 1$ e 2) e dois prótons ($j = A$ e B). A distância elétron-próton é r_{ij} , a distância entre elétrons é r_{12} e os núcleos estão fixos a uma distância R entre eles. Os vetores \vec{r}_1 e \vec{r}_2 determinam as posições dos elétrons 1 e 2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio fornece uma solução exata (COHEN-TANNOUDJI; DIU; LALOE, 2005), representada pela Eq. (33), que descreve o orbital atômico do átomo de hidrogênio em seu estado fundamental. Esta solução é crucial para a abordagem de Heitler e London. Essa abordagem propõe escrever a função de onda da molécula de H_2 como uma combinação linear do produto dos orbitais atômicos do hidrogênio no estado fundamental. Quanto à forma dessas funções, pode-se considerar não apenas os termos covalentes, como na formulação original de Heitler e London, mas também os termos iônicos. Isso resulta em quatro diferentes maneiras dos elétrons serem acomodados:

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2B}), \quad (94)$$

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) - \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2B}), \quad (95)$$

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) - \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) + \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) - \phi(r_{1B})\phi(r_{2B}), \quad (96)$$

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2A}) + \phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) - \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}) - \phi(r_{1B})\phi(r_{2B}), \quad (97)$$

onde cada $\phi(r_{ij})$ com $i = 1, 2$ e $j = A, B$ correspondem a funções de onda do tipo Slater do elétron i centrado no átomo j . No entanto, vemos que as soluções acima são dadas por uma combinação linear dos termos iônicos $\phi(r_{1A})\phi(r_{2A})$ e $\phi(r_{1B})\phi(r_{2B})$ e covalentes $\phi(r_{1A})\phi(r_{2B})$ e $\phi(r_{1B})\phi(r_{2A})$, cuja dissociação da molécula de hidrogênio nos leva a uma mistura entre átomos de hidrogênio, íons H^+ e H^- (OLIVEIRA, 2009). Para uma descrição satisfatória da energia de ligação e da dissociação da molécula, é necessário considerar apenas os termos covalentes, limitando as soluções acima as duas possibilidades,

$$\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{1B})\phi(r_{2A}). \quad (98)$$

Observe que na função de onda, o estado ligante é indicado pelo subíndice “+”, denotando uma ligação molecular estável e uma função de onda espacialmente simétrica, enquanto o estado antiligante é indicado pelo subíndice “-” e não forma uma molécula. Quanto à configuração de spin, deve ser antissimétrica para o estado ligante e simétrica para o estado antiligante, conforme discutido na seção 2.5. Considerando a função de onda espacial na forma da Eq. 98, a função de onda total é

$$\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A_{\pm} [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{1B})\phi(r_{2A})] \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow_1\rangle |\downarrow_2\rangle \pm |\downarrow_1\rangle |\uparrow_2\rangle), \quad (99)$$

primeiramente é necessário determinar a constante de normalização. Para isso, é utilizado a condição de normalização 2.3,

$$\int \int |\psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 = 1, \quad (100)$$

e como a função de onda é real,

$$|A_{\pm}|^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 [\phi(r_{1A})\phi(r_{2B}) \pm \phi(r_{1B})\phi(r_{2A})]^2 = 1, \quad (101)$$

obtem-se uma soma de produto de integrais e, ao utilizar as funções de onda do tipo Slater da Eq. 33, é obtida a expressão a seguir

$$|A_{\pm}|^2 \left[2 \pm 2 \int d^3 r_1 \phi(r_{1A})\phi(r_{1B}) \int d^3 r_2 \phi(r_{2B})\phi(r_{2A}) \right] = 1, \quad (102)$$

que resulta em

$$|A_{\pm}|^2 = \frac{1}{2(1 \pm I_s^2)}. \quad (103)$$

Onde I_s é conhecida como integral de sobreposição (*Overlap*) que descreve a região de sobreposição das amplitudes de probabilidades da função de onda em torno de diferentes prótons. A integral de sobreposição é como segue

$$I_s = \int d^3 r_i \phi(r_{ij})\phi(r_{ij'}) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 r_i e^{-(r_{ij}+r_{ij'})/a_0}. \quad (104)$$

ao fazer $r_{ij'} = r$ e $r_{ij} = \sqrt{r^2 + R^2 + 2rR \cos \theta}$, com $i = 1, 2$, $j = A, B$ e $j \neq j'$, a integral assume a forma de

$$I_s = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr d\theta d\phi r^2 \sin \theta e^{-(r+\sqrt{r^2+R^2-2rR \cos \theta})/a_0}, \quad (105)$$

a integral que depende da variável ϕ é imediata $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$. Fazendo uma substituição de variáveis onde $y = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}/a_0$, e por consequência, $\sin \theta d\theta = \frac{a_0^2 y dy}{rR}$ e também os novos intervalos de integração $|r - R|/a_0 \leq y \leq (r + R)/a_0$, resulta em

$$I_s = \frac{2}{a_0} \int_0^\infty \int_{|r-R|/a_0}^{(r+R)/a_0} dr dy \frac{ry}{R} e^{-\frac{r}{a_0} - y}, \quad (106)$$

depois de resolver por partes a integral que depende da variável y e substituir os limites de integração, o resultado será

$$I_s = \frac{2}{a_0 R} \int_0^\infty dr \left(-(r^2 + (R + a_0)r) e^{-\frac{(r+R)}{a_0}} + (r|r - R| + a_0 r) e^{-(r + \frac{|r-R|}{a_0})} \right), \quad (107)$$

resolvendo as integrais restantes em r e substituindo os limites de integração, o resultado é a seguinte expressão para integral de sobreposição

$$I_s = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0}, \quad (108)$$

Observe que, quando R/a_0 é muito grande, a integral de sobreposição tende a zero, enquanto para valores pequenos de R/a_0 , essa integral se aproxima de um. Substituindo a expressão anterior na constante de normalização, obtém-se

$$A_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 \pm \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right)^2 e^{-2R/a_0} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (109)$$

O cálculo do valor esperado do hamiltoniano da molécula de hidrogênio, conforme a Eq. (14), é dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_{\psi_\pm} = & -\left\langle \frac{1}{2} \nabla_1^2 \right\rangle_{\psi_\pm} - \left\langle \frac{1}{2} \nabla_2^2 \right\rangle_{\psi_\pm} - \left\langle \frac{1}{r_{1A}} \right\rangle_{\psi_\pm} - \left\langle \frac{1}{r_{2A}} \right\rangle_{\psi_\pm} - \left\langle \frac{1}{r_{1B}} \right\rangle_{\psi_\pm} - \left\langle \frac{1}{r_{2B}} \right\rangle_{\psi_\pm} + \\ & \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\psi_\pm} + \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\psi_\pm}. \end{aligned} \quad (110)$$

O valor esperado da energia cinética do primeiro elétron. é

$$\langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi_\pm} = \left\langle -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right\rangle_{\psi_\pm} = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_\pm^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) \psi_\pm(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (111)$$

lembrando que o operador ∇_1^2 é o Laplaciano escrito em termos das coordenadas do elétron 1. Portanto, os termos que são escritos em relação as coordenadas do elétron 2 são tratados como constantes. Além disso, somando e subtraindo as grandezas $\frac{1}{r_{1A}}$ e $\frac{1}{r_{1B}}$, temos

$$\begin{aligned} \langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi_\pm} = & \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_\pm^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) A_\pm \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1A}} \right) \phi(r_{1A}) \phi(r_{2B}) \right. \\ & \left. \pm \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{1B}} \right) \phi(r_{1B}) \phi(r_{2A}) \right], \end{aligned} \quad (112)$$

observe que o termo destacado na expressão anterior é idêntico a Eq. (17). Portanto, $\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1j}}\right)\phi(r_{1j}) = E_{1s}\phi(r_{1j})$ com $j = A$ e B , então

$$\langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi_{\pm}} = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) A_{\pm} \left\{ \left[\left(E_{1s} + \frac{1}{r_{1A}} \right) \phi(r_{1A}) \phi(r_{2B}) \right] \pm \phi(r_{2A}) \left(E_{1s} + \frac{1}{r_{1B}} \right) \phi(r_{1B}) \right\}, \quad (113)$$

usando a condição de normalização, a expressão se resume a

$$\langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi} = E_{1s} + A_{\pm} \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{\phi(r_{1A})\phi(r_{2B})}{r_{1A}} + \frac{\phi(r_{1B})\phi(r_{2A})}{r_{1B}} \right), \quad (114)$$

e, observando que $\phi(r_{ij})$ é real, podemos reduzir o número de termos acima notando que a produto de funções no integrando é par. Então, pode-se reescrever a equação anterior como

$$\langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi_{\pm}} = E_{1s} + 2A_{\pm}^2 \left[\int d^3 r_1 \frac{\phi^2(r_{1A})}{r_{1A}} \pm \int d^3 r_1 \phi(r_{1A}) \frac{1}{r_{1B}} \phi(r_{1B}) (I_s) \right]. \quad (115)$$

A primeira integral é dada por $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{a_0}$, a segunda integral denominaremos por I_T e a última é a integral de sobreposição calculada anteriormente. Substituindo a expressão da constante de normalização Eq. (109) e fazendo $E_{1s} = -\frac{1}{2a_0}$. O valor esperado da energia cinética do elétron 1, é como segue

$$\langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi} = E_{1s} \left(1 - \frac{2(1 \pm a_0 I_T I_s)}{1 \pm I_s^2} \right), \quad (116)$$

onde I_T é escrita como

$$I_T = \int d^3 r_i \frac{\phi(r_{ij})\phi(r_{ij'})}{r_{ij}} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 r_i \frac{e^{-(r_{ij}+r_{ij'})/a_0}}{r_{ij}}. \quad (117)$$

que pode ser resolvida utilizando as mesmas técnicas empregadas para obter Eq. (108). Assim, a integral I_T será

$$I_T = \frac{1}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}. \quad (118)$$

O valor esperado do potencial atrativo devido a interação elétron-núcleo será como segue

$$\langle \hat{V}_{Ne1} \rangle_{\psi_{\pm}} = \left\langle -\frac{1}{r_{1A}} \right\rangle = - \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{r_{1A}} \right) \psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (119)$$

usando a Eq. (98) e repetindo os mesmo passos usados para obter Eq. (116), o valor esperado assume a forma

$$\langle \hat{V}_{Ne1} \rangle_{\psi_{\pm}} = E_{1s} \frac{(1 \pm 2a_0 I_T I + a_0 I_D)}{(1 \pm I_s^2)}. \quad (120)$$

Os potenciais elétron-próton são todos iguais, ou seja, $\langle \hat{V}_{Ne1} \rangle_{\psi_{\pm}} = \langle \hat{V}_{Ne2} \rangle_{\psi_{\pm}}$. A expressão da integral I_D é

$$I_D = \int d^3 r_i \frac{\phi(r_{ij})^2}{r_{ij}'} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 r_i \frac{e^{-2r_{ij}/a_0}}{r_{ij}'} \quad (121)$$

ao considerar a função $\phi(r_{ij}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r_{ij}/a_0}$ e realizando uma mudança de coordenadas para o sistema de coordenadas esféricas, a seguinte equação é obtida.

$$I_D = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} dr d\theta d\phi \frac{r^2 e^{-2r/a_0} \sin \theta}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}}, \quad (122)$$

a integral imediata $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$. Além disso, a integral em $d\theta$ resulta em

$$\int_0^{\pi} \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}} = -\frac{\sqrt{R^2 - 2rR + r^2}}{rR} + \frac{\sqrt{R^2 + 2rR + r^2}}{rR}, \quad (123)$$

usando este resultado em Eq. (122) e integrando em dr , a integral I_D será

$$I_D = \frac{1}{R} - \left[\frac{1}{a_0} + \frac{1}{R} \right] e^{-2R/a_0}. \quad (124)$$

O valor esperado do potencial repulsivo da interação elétron-elétron é

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle_{\psi_{\pm}} = \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle_{\psi_{\pm}} = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (125)$$

utilizando a Eq. 98 e calculando o produto entre os termos que compõem a equação anterior, o resultado será

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{ee} \rangle_{\psi_{\pm}} = A_{\pm}^2 & \left[\int \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\phi(r_{1A})|^2 |\phi(r_{2B})|^2 \frac{1}{r_{12}} \right. \\ & + \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\phi(r_{2A})|^2 |\phi(r_{1B})|^2 \frac{1}{r_{12}} \\ & \pm \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi(r_{1A}) \phi(r_{2B}) \frac{1}{r_{12}} \phi(r_{2A}) \phi(r_{1B}) \\ & \left. \pm \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi(r_{1A}) \phi(r_{2B}) \frac{1}{r_{12}} \phi(r_{2A}) \phi(r_{1B}) \right]. \quad (126) \end{aligned}$$

Novamente, como $\phi(r_{ij})$ é real e o produto das funções no integrando é par, o valor esperado é simplificado para

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle_{\psi_{\pm}} = 2A_{\pm}^2 \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \left[\frac{\phi^2(r_{1A}) \phi^2(r_{2B})}{r_{12}} \pm \frac{\phi(r_{1A}) \phi(r_{2B}) \phi(r_{2A}) \phi(r_{1B})}{r_{12}} \right]. \quad (127)$$

Essas integrais são denominadas de integral de Coulomb I_C e integral de troca eletrônica I_X . O valor esperado da energia de interação entre elétrons passa a ser expressa em termos de I_C e I_X , como

$$\langle \hat{V}_{ee} \rangle_{\psi_{\pm}} = -2E_{1s} \frac{(a_0 I_X \pm a_0 I_C)}{1 \pm I_s^2}. \quad (128)$$

Primeiramente, será calculado I_C , dado por

$$I_C = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\phi^2(r_{1A})\phi^2(r_{2B})}{r_{12}}, \quad (129)$$

que depende das variáveis r_1 (coordenadas do elétron 1) e r_2 (coordenadas do elétron 2). Primeiramente resolve-se para r_1 , fazendo $r_{12} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta_1}$ onde θ_1 é o ângulo entre os vetores de posição \vec{r}_1 e \vec{r}_2 ,

$$I_C = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d^3 r_2 |\phi(r_{2B})|^2 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2r_1/a_0} dr_1 \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta_1}} \int_0^{2\pi} d\phi_1, \quad (130)$$

ao realizar a substituição de variáveis com $y = r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta_1$, integrando e substituindo os limites de integração, a seguinte expressão é obtida

$$I_C = \frac{2}{a_0^3} \int d^3 r_2 \frac{|\phi(r_{2B})|^2}{r_2} \int_0^\infty r_1 e^{-2r_1/a_0} dr_1 (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|), \quad (131)$$

observe que $|r_1 - r_2|$, significa que $|r_1 - r_2| = (r_1 - r_2)$, se $r_1 \geq r_2$ e $|r_1 - r_2| = (-r_1 + r_2)$, se $r_1 \leq r_2$, assim

$$I_C = \frac{2}{a_0^3} \int d^3 r_2 \frac{|\phi(r_{2B})|^2}{r_2} \left(\int_0^{r_2} r_1 e^{-2r_1/a_0} dr_1 (r_1 + r_2 + r_1 - r_2) + \int_{r_2}^\infty r_1 e^{-2r_1/a_0} dr_1 (r_1 + r_2 - r_1 + r_2) \right), \quad (132)$$

integrando e substituindo os limites de integração, o resultado é uma expressão que depende apenas de r_2 , ou seja,

$$I_C = \int d^3 r_2 \frac{|\phi(r_{2B})|^2}{r_2} \left(1 - (1 + r_2/a_0)e^{-2r_2/a_0} \right), \quad (133)$$

repetindo o mesmo processo utilizado para calcular em termos das variáveis r_1 , basta fazer para as variáveis r_2 , resultando em

$$I_C = -\frac{1}{2a_0 R} \left(\int_0^\infty \left(1 - (1 + r_2/a_0)e^{-2r_2/a_0} \right) (1 + 2(r_2 + R)/a_0) e^{-2(r_2 + R)/a_0} dr_2 - \int_0^R \left(1 - (1 + r_2/a_0)e^{-2r_2/a_0} \right) (1 + 2(R - r_2)/a_0) e^{-2(R - r_2)/a_0} dr_2 + \int_R^\infty \left(1 - (1 + r_2/a_0)e^{-2r_2/a_0} \right) (1 + 2(r_2 - R)/a_0) e^{-2(r_2 - R)/a_0} dr_2 \right), \quad (134)$$

e calcular essas integrais, o resultado para a expressão de I_C será

$$I_C = \frac{1}{R} - \frac{1}{R} \left(1 + \frac{11R}{8a_0} + \frac{3R^2}{4a_0^2} + \frac{R^3}{6a_0^3} \right) e^{-2R/a_0}. \quad (135)$$

A integral de troca eletrônica I_X demanda um cuidadoso trabalho algébrico, sendo expressa na forma

$$I_X = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\phi(r_{1A})\phi(r_{2B})\phi(r_{2A})\phi(r_{1B})}{r_{12}} \quad (136)$$

$$I_X = \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{1}{r_{12}} e^{-(r_{1A} + r_{1B} + r_{2A} + r_{2B})/a_0}, \quad (137)$$

esta integral pode ser encarada como um problema de dois centros focais, portanto a representação mais adequada é dada pelas coordenadas esferoidais prolatas. Definindo $\xi_i = \cosh \mu$ e $\eta_i = \cos \nu$, e expressando as coordenadas em termos das distâncias dos focos r_{iA} e r_{iB} , tem-se

$$\xi_i = \frac{r_{iA} + r_{iB}}{R}, \quad \eta_i = \frac{r_{iA} - r_{iB}}{R}, \quad (138)$$

onde as curvas constantes $\xi_i \in [0, \infty]$ são esferóides oblatas e as curvas constantes $\eta_i \in [-1, 1]$ são hiperboloides de revolução. Agora é possível reescrever os termos a seguir

$$-(r_{1A} + r_{1B} + r_{2A} + r_{2B})/a_0 = -\frac{R}{a_0}(\xi_1 + \xi_2), \quad (139)$$

ao fazer $\lambda = \frac{R}{a_0}$ e calcular o jacobiano, o elemento de volume infinitesimal será

$$\begin{aligned} d^3 r_1 &= -\frac{a_0^3 \lambda^3}{8} (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\xi_1 d\eta_1 d\phi_1, \\ d^3 r_2 &= -\frac{a_0^3 \lambda^3}{8} (\xi_2^2 - \eta_2^2) d\xi_2 d\eta_2 d\phi_2, \end{aligned} \quad (140)$$

para expandir $\frac{1}{r_{12}}$ em termos dos polinômios de Legendre deve-se usar a seguinte expressão (APÊNDICE A).

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{a_0 \lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+1)}{2} P_k(\xi_{<}) Q_k(\xi_{>}) P_k(\eta_1) P_k(\eta_2), \quad (141)$$

onde $P_k(\xi)$ são funções associadas de Legendre de primeiro tipo e $Q_k(\xi)$ são funções associadas de Legendre de segundo tipo, os subíndices $<$ e $>$ representam dois casos. (I) quando $(\xi_{<}, \xi_{>}) = (\xi_1, \xi_2)$ para $\xi_1 < \xi_2$ e (II) quando $(\xi_{<}, \xi_{>}) = (\xi_2, \xi_1)$ para $\xi_2 < \xi_1$. Agora, ao rescrever a integral em termos das novas coordenadas, resulta em

$$\begin{aligned} I_X &= \frac{1}{\pi^2 a_0^6} \int_1^{\infty} d\xi_1 \int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) \left(\frac{-a_0^3 \lambda^3}{8} \right) d\eta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \left[\frac{e^{-\lambda(\xi_1 + \xi_2)}}{r_{12}} \right] \\ &\quad \int_1^{\infty} d\xi_2 \int_{-1}^1 (\xi_2^2 - \eta_2^2) \left(\frac{-a_0^3 \lambda^3}{8} \right) d\eta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2, \end{aligned} \quad (142)$$

iniciando a resolução pelos termos de índice 2 e expandindo Eq. (141) até segunda ordem, para o caso em que $\xi_1 > \xi_2$, é obtido a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{2}{a_0 \lambda} \left[\frac{1}{2} P_0(\xi_2) Q_0(\xi_1) P_0(\eta_1) P_0(\eta_2) + \frac{3}{2} P_1(\xi_2) Q_1(\xi_1) P_1(\eta_1) P_1(\eta_2) + \right. \\ &\quad \left. \frac{5}{2} P_2(\xi_2) Q_2(\xi_1) P_2(\eta_1) P_2(\eta_2) \right], \end{aligned} \quad (143)$$

enquanto para $\xi_1 < \xi_2$ será

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \frac{2}{a_0 \lambda} \left[\frac{1}{2} P_0(\xi_1) Q_0(\xi_2) P_0(\eta_1) P_0(\eta_2) + \frac{3}{2} P_1(\xi_1) Q_1(\xi_2) P_1(\eta_1) P_1(\eta_2) + \right. \\ &\quad \left. \frac{5}{2} P_2(\xi_1) Q_2(\xi_2) P_2(\eta_1) P_2(\eta_2) \right], \end{aligned} \quad (144)$$

usando as expressões de $\frac{1}{r_{12}}$ na integral Eq. (142) e reagrupando os termos, não é difícil verificar que

$$\int_{-1}^1 (\xi_i^2 - \eta_i^2) P_k(\eta_i) d\eta_i = 0, \quad (145)$$

para $k = 1$ e $k > 2$, as integrais semelhantes são

$$\int_{-1}^1 (\xi_i^2 - \eta_i^2) P_0(\eta_i) d\eta_i = 2 \left(\xi_i^2 - \frac{1}{3} \right), \quad (146)$$

$$\int_{-1}^1 (\xi_i^2 - \eta_i^2) P_2(\eta_i) d\eta_i = -\frac{4}{15}, \quad (147)$$

estas integrais surgem em Eq. (142) ao substituir Eq. (141). Além disso, lembrando que os polinômios de Legendre de segundo e primeiro tipo são

$$\begin{aligned} Q_0(\xi_1) &= \log \left(\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 - 1} \right), \\ Q_2(\xi_1) &= -3\xi_1 + P_2(\xi_1) \log \left(\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 - 1} \right), \\ P_0(\xi_1) &= 1, \\ P_0(\xi_2) &= 1, \\ P_2(\xi_1) &= \frac{3\xi_1^2 - 1}{2}, \\ P_2(\xi_2) &= \frac{3\xi_2^2 - 1}{2}. \end{aligned} \quad (148)$$

A integral Eq (142) se torna

$$\begin{aligned} I_X &= \frac{\lambda^5}{8a_0} \left[\int_1^\infty e^{-\lambda\xi_1} d\xi_1 \left(\int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1 \int_1^{\xi_1} e^{-\lambda\xi_2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi_2 \log \left(\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 - 1} \right) - \right. \right. \\ &\quad \left. \int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1 \left(\frac{3\eta_1 - 1}{2} \right) \int_1^{\xi_1} e^{-\lambda\xi_2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi_2 \left(-3\xi_1 + \frac{3\xi_1^2}{2} \log \left(\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 - 1} \right) \right) + \right. \\ &\quad \left. \int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1 \int_{\xi_1}^\infty e^{-\lambda\xi_2} \left(\xi_2^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi_2 \log \left(\frac{\xi_2 + 1}{\xi_2 - 1} \right) - \int_{-1}^1 (\xi_1^2 - \eta_1^2) d\eta_1 \left(\frac{3\eta_1 - 1}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3} \right) \int_{\xi_1}^\infty e^{-\lambda\xi_2} d\xi_2 \left(-3\xi_2 + \frac{3\xi_2^2 - 1}{2} \log \left(\frac{\xi_2 + 1}{\xi_2 - 1} \right) \right) \right], \quad (149) \end{aligned}$$

integrando e reagrupando os termos resulta em

$$\begin{aligned} I_X &= \frac{1}{5a_0} \left[-I(\lambda + 1)e^{-\lambda} - \frac{3e^{-2\lambda}}{8} \left(1 + 2\lambda + \frac{16\lambda^2}{9} \right) + 3\lambda^2 I_s \int_1^\infty e^{-\lambda\xi_1} \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right. \\ &\quad \left. \left[\log \left(\frac{\xi_1 + 1}{\xi_1 - 1} \right) + E_i(-\lambda(\xi_1 - 1)) \right] d\xi_1 - 3\lambda^2 \bar{I} \int_1^\infty e^{-\lambda\xi_1} \left(\xi_1^2 - \frac{1}{3} \right) E_i(-\lambda(\xi_1 + 1)) d\xi_1 \right], \end{aligned} \quad (150)$$

onde \bar{I} é dado por

$$\bar{I} = e^{R/a_0} \left(1 - R/a_0 + \frac{1}{3}(R/a_0)^2 \right). \quad (151)$$

A solução detalhada para esta integral pode ser encontrada diretamente na Ref (SUGIURA, 1927). Ao expressá-la em termos das variáveis originais R/a_0 , o resultado será

$$I_X = \frac{e^{-2R/a_0}}{a_0} \left(\frac{5}{8} - \frac{23R}{20a_0} - \frac{3}{5} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 - \frac{1}{15} \left(\frac{R}{a_0} \right)^3 \right) + \frac{6I_s^2}{5R} \left(\gamma + \log(R/a_0) + (\bar{I}/I_s)^2 Ei(-4R/a_0) - 2(\bar{I}/I_s) Ei(-2R/a_0) \right), \quad (152)$$

onde $\gamma \approx 0.5772$ é a constante de Euler e Ei é a integral exponencial dada por

$$Ei(x) = \int_{-x}^{\infty} dt \frac{e^{-t}}{t}, \quad (153)$$

O último termo do valor esperado do hamiltoniano será $\langle V_{NN} \rangle_{\psi_{\pm}}$, que é da seguinte forma

$$\langle V_{NN} \rangle_{\psi_{\pm}} = \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\psi_{\pm}}, \quad (154)$$

considerando que as distâncias entre os prótons é fixa, segue que

$$\langle V_{NN} \rangle_{\psi_{\pm}} = \int \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\pm}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{R} \right) \psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{R}, \quad (155)$$

Sabendo que $E_{1s} = -\frac{1}{2a_0}$, algumas manipulações algébricas nos levam a

$$\langle V_{NN} \rangle_{\psi_{\pm}} = -\frac{2a_0 E_{1s}}{R}, \quad (156)$$

agrupando os valores esperados calculados até então, a expressão analítica para $\langle \hat{H} \rangle$ é

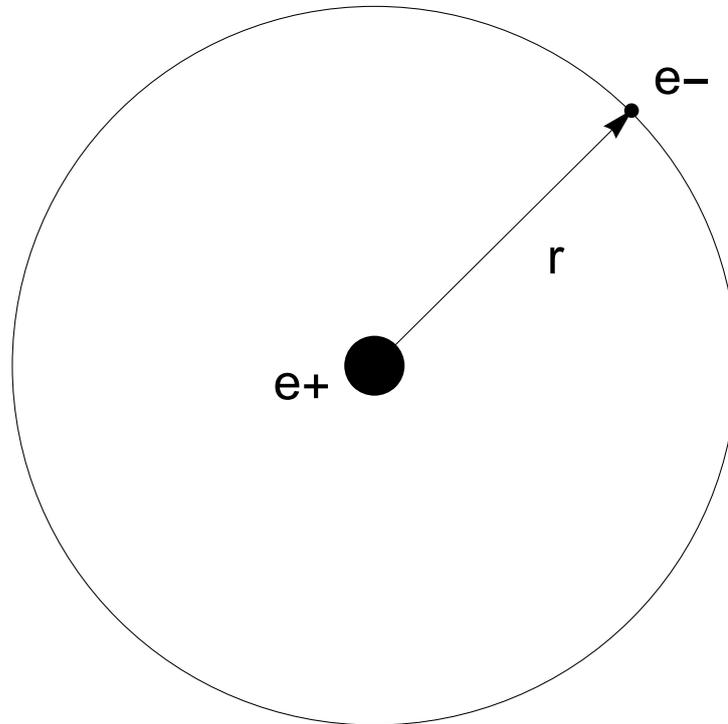
$$E_T^{(HL)} = \langle \hat{H} \rangle_{\psi_{\pm}} = -2E_{1s} \left(-1 + \frac{a_0}{R} - \frac{\pm 2a_0 I_T I_s + 2a_0 I_D - a_0 I_C \pm a_0 I_X}{1 \pm I_s^2} \right). \quad (157)$$

que é uma função analítica para energia total da molécula de hidrogênio. O mínimo de energia obtido analiticamente é maior ou igual à energia do estado fundamental da molécula de hidrogênio para a curva do estado ligante. Além disso, pela Eq. (157), observa-se que, à medida que os átomos que compõem a molécula se afastam, a energia total do sistema se aproxima do valor correspondente a dois átomos de hidrogênio separados, conforme previsto pela abordagem de Heitler e London. Isso ocorre devido à dissociação da molécula, ou seja, a separação em dois átomos de hidrogênio. Por outro lado, quando a distância R é muito pequena, prevalecem os potenciais coulombianos, e a energia $E_T^{(HL)} \rightarrow \infty$ devido às forças de repulsão, consequência tanto da repulsão coulombiana quanto do Princípio de Exclusão de Pauli.

3.2 MÉTODO DE MCQV PARA O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

Nesta seção, utilizando o método de MCQV, será obtida a energia fundamental do átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio consiste em um próton e um elétron, cuja solução analítica foi apresentada na seção 2.4. Outras abordagens para resolver o átomo de hidrogênio

Figura 3 – Representação esquemática do átomo de hidrogênio, $e+$ corresponde a carga positiva do próton, $e-$ corresponde a carga negativa do elétron e r é a distância entre elétron e o núcleo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

são discutidas na Ref. (CUSTODIO et al., 2002). A Fig. 3 mostra o esquema do átomo de hidrogênio.

O hamiltoniano do átomo de hidrogênio em unidades atômicas é expresso da seguinte forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}, \quad (158)$$

onde r é a distância entre o elétron e o núcleo. Conforme ilustrado na Figura 3, o próton está localizado na origem do sistema de coordenadas. A função de onda tentativa utilizada para a simulação de Monte Carlo foi do tipo Slater semelhante aquela da solução exata via método analítico da Eq. (33), ou seja,

$$\Psi_T^\alpha(r) = e^{-\alpha r}, \quad (159)$$

onde α é o parâmetro variacional. Para determinar a energia local, a expressão $E_L^\alpha = \frac{\hat{H}\Psi_T^\alpha(r)}{\Psi_T^\alpha(r)}$ foi utilizada. Sabendo que a função de onda tentativa dependia apenas da parte radial, as derivadas resultantes do Laplaciano contido no operador de energia cinética foram

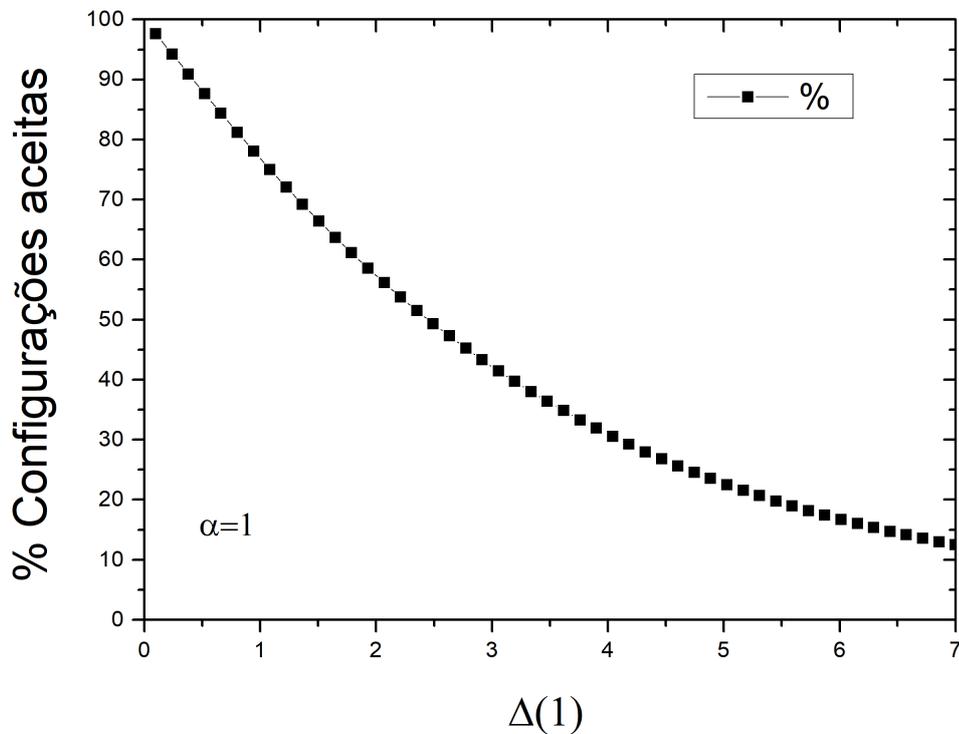
$$\nabla^2\Psi_T^\alpha(r) = \frac{e^{-\alpha r}\alpha(-2+r\alpha)}{r}, \quad (160)$$

portanto a energia local usada foi

$$E_L^\alpha = -\frac{1}{r} - \frac{1}{2}\alpha\left(\alpha - \frac{2}{r}\right), \quad (161)$$

A escolha do valor adequado de Δ para a simulação de Monte Carlo foi feita fixando $\alpha = 1$ na função de onda tentativa a fim de acompanhar o comportamento do parâmetro Δ para um α específico. A Figura 4 mostra a porcentagem de acertos em função do parâmetro Δ . Observa-se que, quando Δ é muito pequeno, a porcentagem de configurações aceitas é muito alta. Isso ocorre porque, ao permitir valores pequenos de Δ , a probabilidade da nova configuração é próxima à probabilidade do elemento anterior que já pertence à amostragem. Além disso, quando Δ é muito grande, a nova configuração se torna muito diferente da anterior, resultando em uma maior quantidade de configurações rejeitadas. Após diversas tentativas, foi determinado que o valor de $\Delta(\alpha) = 2,5/\alpha$ resultava em aproximadamente 50% de configurações aceitas e rejeitadas, tornando-o ideal para a simulação de MCQV do átomo de hidrogênio.

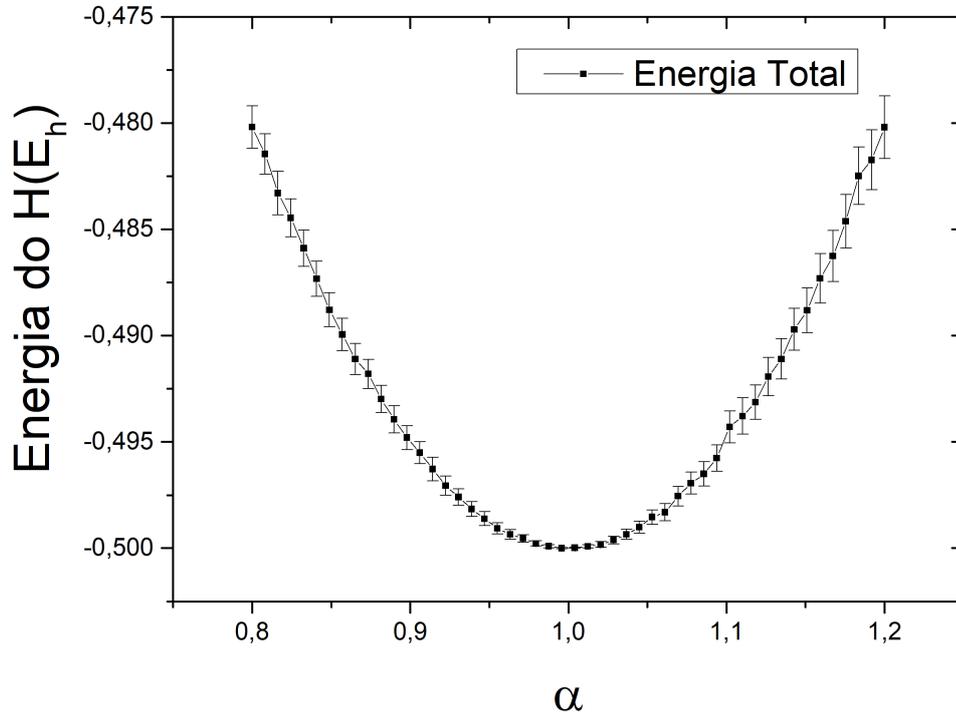
Figura 4 – Porcentagem de acertos em função de $\Delta(\alpha)$ para $\alpha = 1$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Usando o método de Monte Carlo, a curva para a energia total do átomo de hidrogênio é mostrada na Figura 5. Observa-se que quando o parâmetro variacional assumiu o valor de $\alpha = 1$, houve um mínimo para a energia do átomo, exatamente no estado fundamental, que corresponde a $E = 0,5[E_H]$. O resultado da simulação via Monte Carlo foi bastante satisfatório, comparada com a solução exata. Isso justifica a escolha da função de onda tentativa para a simulação, uma vez que ela é semelhante à função de onda obtida como solução exata da equação de Schrödinger. As barras de erro foram da ordem de 10^{-4} durante grande parte da simulação, com exceção na energia correta, que chegou a 10^{-6} .

Figura 5 – Energia total átomo de hidrogênio após 10^7 passos de Monte Carlo, descartando os 10^5 primeiros passos no cálculo da média.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3 MÉTODO DE MCQV PARA A MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO

Nesta seção foi feito o cálculo do estado fundamental da molécula de hidrogênio utilizando o método de MCQV. A molécula de hidrogênio é composta por dois elétrons e dois núcleos de prótons, formando um sistema de quatro corpos comumente tratado por meio de técnicas aproximativas.

A função de onda tentativa utilizada é semelhante a do cálculo analítico na Eq. (98). No entanto, foi modificada para incluir um parâmetro variacional extra. Cada $\phi(r_{ij})$ é uma função do tipo Slater, soluções para o estado fundamental do átomo de hidrogênio. A forma explícita da função de onda tentativa é a seguinte,

$$\Psi_{T\pm}^{\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1A}+r_{2B})} \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1B}+r_{2A})}, \quad (162)$$

onde α é o parâmetro variacional.

A energia local foi obtida substituindo a Eq. (98) e o Hamiltoniano da molécula de hidrogênio da Eq. (14) na Eq. (84). Considerando que a expressão da energia local depende de como o hamiltoniano atua sobre a função de onda, foi essencial determinar o operador de energia cinética da função de onda tentativa. Assim, calculou-se cada $\nabla_i^2 \left[e^{-\frac{\alpha}{a_0}r_{ij}} \right]$, onde ($i = 1, 2$) e ($j = A, B$), portanto

$$\nabla_i^2 \left[e^{-\frac{\alpha}{a_0}r_{ij}} \right] = e^{-\frac{\alpha}{a_0}r_{ij}} \frac{\alpha}{a_0} \left[-\frac{2}{r_{ij}} + \frac{\alpha}{a_0} \right]. \quad (163)$$

Assim, os termos $-\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi_{T\pm}^\alpha$ resultaram em

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi_{T\pm}^\alpha = -\frac{\alpha}{2a_0} \left\{ e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2B}+r_{1A})} \left[-\frac{2}{r_{1A}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2A}+r_{1B})} \left[-\frac{2}{r_{1B}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \right\}, \quad (164)$$

para $-\frac{1}{2}\nabla_2^2\Psi_{T\pm}^\alpha$ segue que

$$-\frac{1}{2}\nabla_2^2\Psi_{T\pm}^\alpha = -\frac{\alpha}{2a_0} \left\{ e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2B}+r_{1A})} \left[-\frac{2}{r_{2B}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2A}+r_{1B})} \left[-\frac{2}{r_{2A}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \right\}, \quad (165)$$

a partir dessas duas expressões, é fácil verificar que a Eq. (84) se torna

$$\begin{aligned} \frac{\hat{H}\Psi_{T\pm}^\alpha}{\Psi_{T\pm}^\alpha} = & -\frac{\alpha}{2a_0} \frac{\left\{ e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2B}+r_{1A})} \left[-\frac{2}{r_{1A}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2A}+r_{1B})} \left[-\frac{2}{r_{1B}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \right\}}{e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1A}+r_{2B})} \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1B}+r_{2A})}} \\ & -\frac{\alpha}{2a_0} \frac{\left\{ e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2B}+r_{1A})} \left[-\frac{2}{r_{2B}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{2A}+r_{1B})} \left[-\frac{2}{r_{2A}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \right\}}{e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1A}+r_{2B})} \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{1B}+r_{2A})}} \\ & -\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}, \end{aligned} \quad (166)$$

ao ser escrita como um somatório, a equação assumiu a forma compacta dada por

$$\begin{aligned} E_L^\alpha(\vec{r}) = & -\frac{\alpha}{2a_0} \left\{ \sum_{\substack{i=1, \\ i \neq i'}}^2 \frac{e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{i'B}+r_{iA})} \left[-\frac{2}{r_{iA}} + \frac{\alpha}{a_0} \right] \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{i'A}+r_{iB})} \left[-\frac{2}{r_{iB}} + \frac{\alpha}{a_0} \right]}{e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{iA}+r_{i'B})} \pm e^{-\frac{\alpha}{a_0}(r_{iB}+r_{i'A})}} \right\} \\ & -\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}. \end{aligned} \quad (167)$$

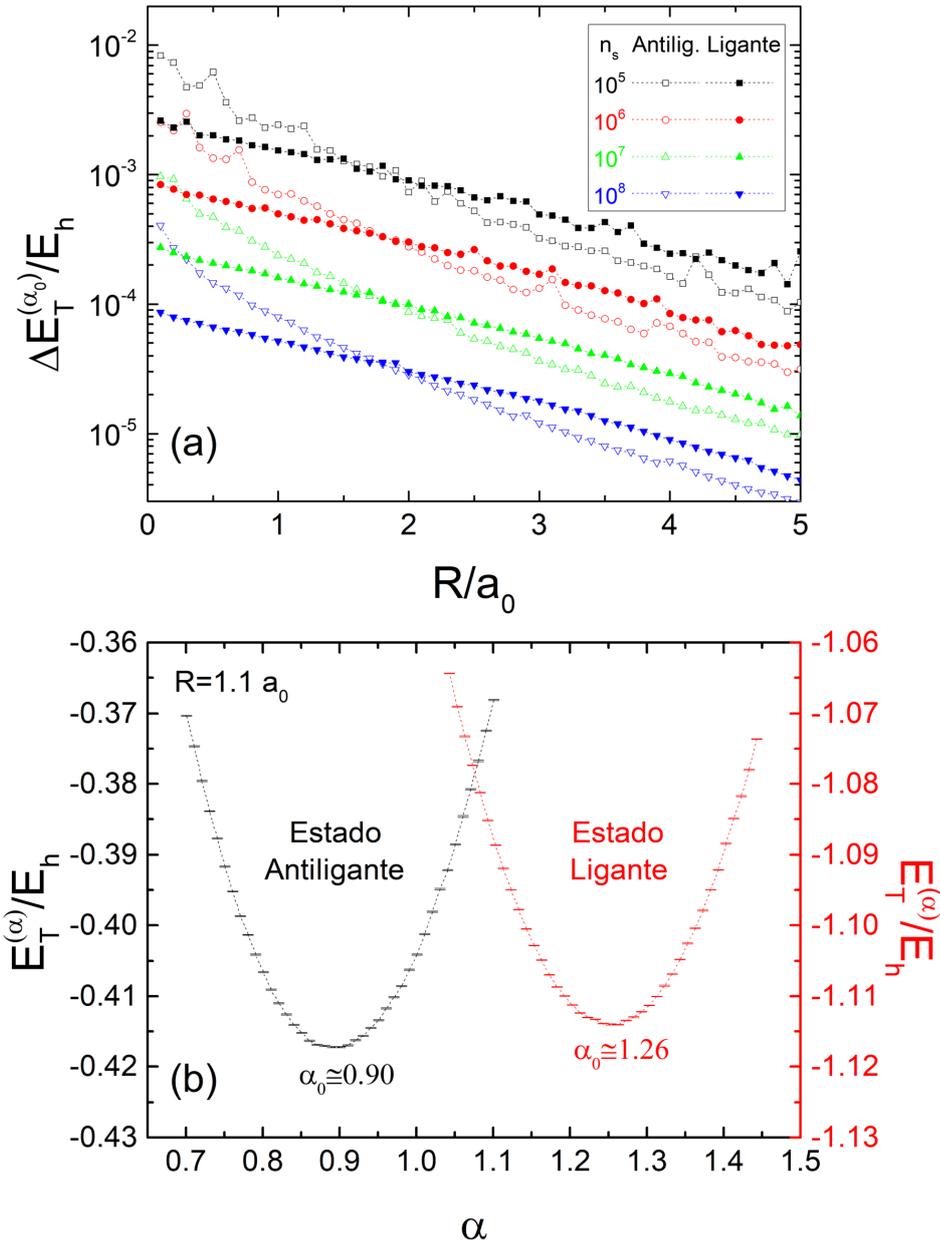
onde a distância internuclear R e o α são parâmetros variacionais.

A energia local, conforme expressa na Eq. (167), foi amostrada utilizando o algoritmo de Metropolis, descrito na seção 2.7.1. Na simulação computacional, o valor de α foi variado até se obter α_0 , o qual corresponde ao valor que minimiza a energia E_T^α , esse procedimento deve ser feito para cada distância particular R .

A Figura 6 (a) mostra o erro da energia total otimizada $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$ em função da distância R para diferentes tamanhos de amostras. Observe que a variância da energia total decai exponencialmente à medida que o valor de R aumenta. Esse comportamento é explicado porque, para valores grandes de R , a energia total da molécula deve corresponder apenas às energias de dois átomos de hidrogênio em seus estados fundamentais, tanto para os estados ligante quanto para o antiligante. Além disso, como $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$ é proporcional a $\frac{1}{\sqrt{N_p-1}}$, quanto maior o número de pontos da amostragem de Monte Carlo quântico, menor será o erro $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$. Portanto, a principal diferença entre os $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$ de amostras distintas é devido ao tamanho da amostragem.

Com a escolha adequada do número de passos de Monte Carlo ($N_p = 10^8$), foi possível obter curvas suaves para a energia total estacionária $E_T^{(\alpha)}$, correspondente a um valor específico de R . Isso é apresentado na Figura 6 (b) para $R = 1.1a_0$ nos estados ligante e antiligante. Observa-se

Figura 6 – (a) Erro padrão da energia total otimizada $\Delta E_T^{(\alpha_0)}$ em função da distância entre os núcleos para os estados ligante (símbolos vazios) e antiligante (símbolos sólidos) com amostragens de tamanhos diferentes $N_p = 10^5$ (preto), 10^6 (vermelho), 10^7 (verde) e 10^8 (azul). (b) Energia total $E_T^{(\alpha)}$ em função do parâmetro α para os estados ligante (vermelho) e antiligante (preto) para a distância próton-próton $R = 1.1a_0$ com 10^8 passos de Monte Carlo. Note que E_h corresponde a energia de um Hartree.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

que, para esses estados, ligante e antiligante, os valores de α que resultam no mínimo de energia são distintos. Além disso, otimizar o parâmetro variacional α é de extrema importância, pois diversas distâncias entre os núcleos resultarão em α_0 distintos, e, portanto, diferentes mínimos para a energia total estacionária $E_T^{\alpha_0}$.

O valor de $\Delta(\alpha)$ foi determinado após sucessivas tentativas, com objetivo de assegurar que

a porcentagem de configurações aceitas seja próxima de 50% em todos os testes de Metropolis, resultando em $\Delta(\alpha) = \frac{1.45}{\alpha}$ para o estado antiligante e $\Delta(\alpha) = \frac{1.75}{\alpha}$ para o estado ligante. A contribuição dos mínimos da energia total estacionária para distintos valores de R fornece a curva estocástica da energia total da molécula de hidrogênio otimizada $E_T^{\alpha_0}$ que é o assunto da próxima seção.

3.4 COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO DE HEITLER-LONDON E MCQV

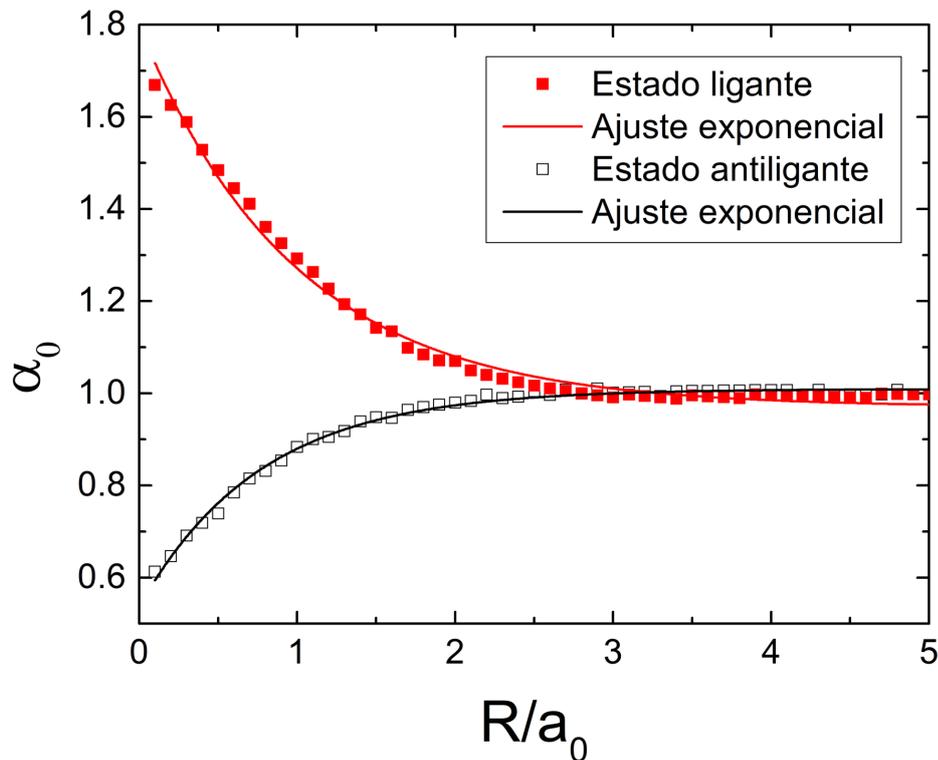
A abordagem de Heitler e London permite calcular a energia total dos estados ligante $E_{T+}^{(HL)}$ e anti-ligante $E_{T-}^{(HL)}$. Ambas as energias são derivadas da expressão Eq. (157), onde o subíndice “+” corresponde ao estado ligante e “-” ao estado anti-ligante. Embora este formalismo forneça energias satisfatórias quando $R \rightarrow \infty$ ou $R \rightarrow 0$, a forma das funções de onda de Heitler e London permanecem inalteradas, independente da distância R entre os núcleos da molécula.

A Figura 7 mostra o comportamento do parâmetro variacional otimizado α_0 em função de R . Na curva do estado ligante, à medida que R diminui, nota-se um aumento no valor do parâmetro variacional α_0 . Isso ocorre, pois a dispersão dos orbitais atômicos deve diminuir quando os dois elétrons de ligação estão próximos, a fim de evitar uma sobreposição excessiva de seus orbitais atômicos. Na curva do estado antiligante, quando R diminui, observa-se uma queda nos valores do parâmetro variacional α_0 . Essa redução leva ao aumento da dispersão dos orbitais atômicos dos dois elétrons antiligantes, que por sua vez, intensifica as interferências destrutivas da região de sobreposição do estado antiligante. Dessa forma, ambos os estados ligante e antiligante alinham-se com o princípio da incerteza, onde uma maior precisão na posição leva à uma maior incerteza na energia cinética.

Por outro lado, ao observar as curvas dos estados ligante e antiligante na Figura 7, nota-se que, conforme R aumenta, o parâmetro variacional aproxima-se de $\alpha_0 = 1$, recuperando assim a abordagem de Heitler e London. O ajuste foi realizado utilizando as funções $\alpha_{0+} = k_0 + k_1 e^{-k_2 R}$ para o estado ligante e $\alpha_{0-} = k_0 - k_1 e^{-k_2 R}$ para o estado antiligante. A partir das expressões do ajuste exponencial fica claro que para R grande as exponenciais tendem a zero, logo o parâmetro α_0 tende a 1 pois $k_0 \approx 1$.

Inspirado pelos resultados do método de Monte Carlo quântico variacional para o parâmetro α_0 , que ajusta a dispersão da função de onda tentativa a cada R visando otimizar a curva da energia total, é possível adicionar um parâmetro α que regula a dispersão das funções de onda de Heitler e London para cada distância R . Isso implica em expressar os orbitais atômicos como $\phi(r_{ij}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3}} e^{-\alpha r_{ij}/a_0}$, que é diferente da Eq. (33). A interpretação física deste parâmetro variacional adicional na função de onda pode ser entendida considerando-o como a carga efetiva sentida por um elétron devido à blindagem gerada pela nuvem de carga negativa do segundo elétron. Uma interpretação semelhante é aplicada ao átomo de hélio, como discutido nas Refs. (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018; GRIFFITHS; SCHROETER, 2018). As consequências

Figura 7 – Parâmetro variacional α_0 em função das distâncias entre núcleos. O ajuste exponencial é $\alpha_{0+} = k_0 + k_1 e^{-k_2 R}$ com $k_0 = 0.970(5)$, $k_1 = 0.826(13)$ e $k_2 = 1.01(3)$ para o estado ligante (curva sólida em vermelho). O ajuste exponencial para o estado antiligante (curva sólida em preto) é $\alpha_{0-} = k_0 - k_1 e^{-k_2 R}$ com $k_0 = 1.01(0)$, $k_1 = 0.473(7)$ e $k_2 = 1.30(3)$. Os pontos da curva do parâmetro variacional α_0 em função de R utilizando MCQV são representados por símbolos em vermelho para estado ligante e em preto para antiligante para $N_p = 10^8$ passos de Monte Carlo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

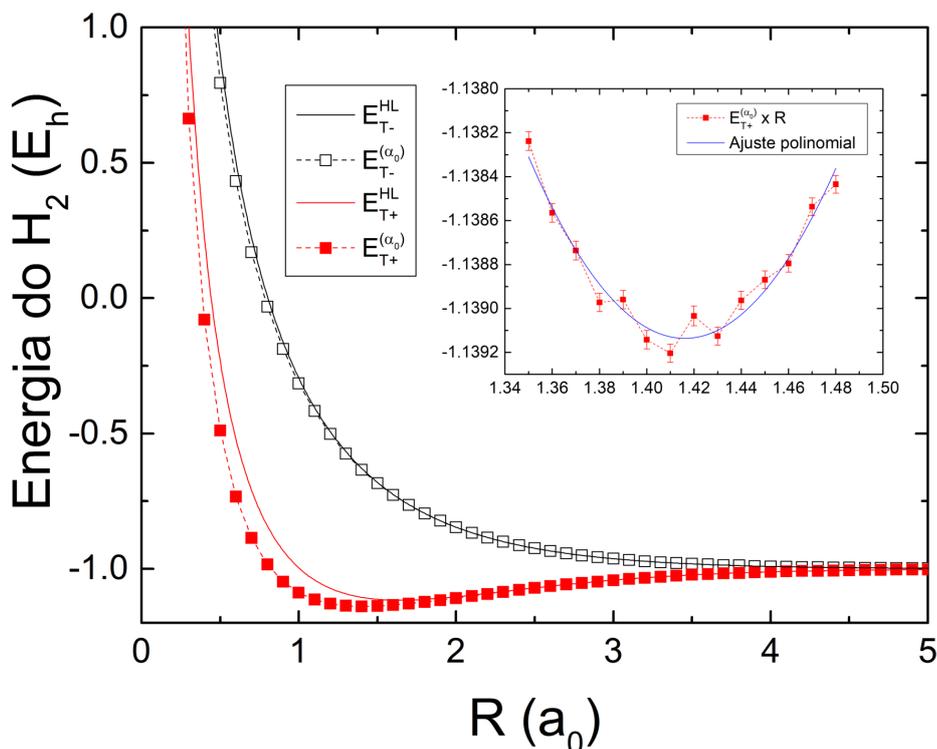
dessa alteração são observadas nas integrais que compõem a expressão analítica da energia total da molécula, as quais agora podem ser obtidas por meio do reescalamto do raio de Bohr para $a'_0 = a_0/\alpha$. Além disso, modificam-se os valores esperados da energia cinética dos elétrons e o potencial de interação elétron-núcleo, os quais assumem uma nova forma, como denotado a seguir

$$\begin{aligned} \langle \hat{K}_1 \rangle_{\psi_{\pm}} &= E_{1s} \left(1 - \frac{2(\alpha \pm a_0 I_T I)}{1 \pm I_s^2} \right), \\ \langle \hat{V}_{Ne1} \rangle_{\psi_{\pm}} &= E_{1s} \frac{(\alpha \pm 2a_0 I_T I + a_0 I_D)}{(1 \pm I_s^2)}. \end{aligned} \quad (168)$$

No entanto, essas modificações não alteram a forma analítica da energia total, que permanece idêntica a Eq. (157), exceto pelo reescalamto das integrais. A forma analítica do comportamento de α em função das distâncias R foi obtida através do ajuste usado na Figura 7, e posteriormente substituída na expressão analítica da energia, que foi calculada com o parâmetro variacional adicional.

A Figura 8 mostra as curvas da energia total obtidas pela abordagem de Heitler e London e pelo método de Monte Carlo quântico variacional. Note que as curvas para os estados ligante e antiligante da molécula exibem valores menores quando comparadas com as obtidas por meio de uma abordagem analítica. Portanto, modificar a dispersão dos orbitais atômicos, conforme realizado no método de Monte Carlo quântico, melhora a descrição da formação da ligação covalente e da dissociação da molécula de hidrogênio. Isso é necessário porque as forças repulsivas e atrativas variam conforme a distância entre os núcleos da molécula também se altera. No detalhe, a curva da energia total é apresentada para uma faixa pequena de valores de R em torno do mínimo que corresponde ao comprimento de ligação. Note a semelhança desta curva, para valores próximos à energia mínima, com a curva do oscilador harmônico mostrada na Figura (1). O ajuste polinomial quadrático permite determinar o melhor valor para a energia mínima da molécula de hidrogênio e o comprimento de ligação correspondente, além de possibilitar a posterior obtenção da frequência de vibração fundamental.

Figura 8 – Energia total da molécula de hidrogênio em função da distância entre núcleos. As curvas sólidas representam a energia obtida utilizando a abordagem de Heitler e London sendo vermelha E_{T+}^{HL} para o estado ligante e preta E_{T-}^{HL} para o estado antiligante. Os pontos da curva da energia total em função de R utilizando MCQV são representados por símbolos em vermelho $E_{T+}^{(\alpha_0)}$ para estado ligante e em preto $E_{T-}^{(\alpha_0)}$ para antiligante após $N_p = 10^8$ passos de Monte Carlo. No detalhe, plotou-se 14 pontos da energia total do estado ligante, para valores entre $1.35 \leq R/a_0 \leq 1.48$. Além disso, a função do ajuste polinomial usada foi $E_{T+}^{(\alpha_0)}(R) = a + bR + cR^2$ com parâmetros $a = -0.760(24)$, $b = -0.536(35)$ e $c = 0.189(12)$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Tabela 1, são comparados os resultados do comprimento da ligação molecular $R_0(a_0)$, da energia de dissociação $[E_d(E_H)]$ e a frequência de vibração fundamental $\nu_0(\text{cm}^{-1})$. Os dados para essa comparação foram obtidos utilizando as abordagens de Heitler-London (HL), Heitler-London com o ajuste exponencial do parâmetro α_0 em função de R (α_0 -HL), e o método Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) apresentados neste capítulo, além dos dados experimentais (Exp.) disponíveis na literatura. Enquanto o comprimento de ligação corresponde ao valor mínimo R_0 , a energia de dissociação é definida como a diferença entre a energia da molécula dissociada e a energia da molécula no estado fundamental. Já a frequência de vibração fundamental foi calculada assumindo que, nas proximidades do mínimo de energia da molécula diatômica, o potencial efetivo se comporta como um oscilador harmônico. Essa abordagem nos leva à expressão da frequência de vibração fundamental (FAZZIO; CANUTO; VIANNA, 2018),

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (169)$$

onde c é a velocidade da luz em [cm/s], $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ é a massa reduzida da molécula com $M_1 = M_2 = M_{\text{hidrogênio}} = 1$ [AMU] (unidade de massa atômica). Utilizando o ajuste $E_{T+}^{(\alpha_0)}(R) = a + bR + cR^2$ da Figura 8, calculamos $k = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R^2}$ em [dyn/cm] para o método MCQV. Para obter k usando a abordagem de Heitler e London, primeiro obtivemos os valores da energia na faixa $R_0 \pm 0.08$, resultando em uma curva que se aproxima de um oscilador harmônico, permitindo o uso do ajuste polinomial quadrático $E(R) = a + bR + cR^2$ para essa faixa de valores próximos ao mínimo. O mesmo processo foi aplicado na energia total obtida usando uma função de onda cuja dispersão varia com a distância R . Para realizar comparações com os resultados experimentais, todas as unidades devem ser convertidas para o Sistema Internacional (SI) de unidades, enquanto a velocidade da luz deve ser mantida em unidades de [cm/s].

Tabela 1 – Comprimento de ligação molecular R_0 , energia de dissociação E_d e frequência de vibração fundamental $\nu_0(\text{cm}^{-1})$

Abordagem	$R_0(a_0)$	$E_d(E_H)$	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$
HL	1.64	-0.12	3827
α_0 -HL	1.40	-0.12	3413
MCQV	1.42	-0.14	4471
Exp.	1.40	-0.17	4380

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em relação à energia de dissociação na tabela 1, observa-se que as abordagens de HL e α_0 -HL diferem cerca de 29% dos resultados experimentais de (LOZIER, 1933). Por outro lado, utilizando o método de MCQV essa diferença diminuiu para notáveis 18% quando comparado com os resultados experimentais. Quanto ao comprimento para ligação molecular estável, a abordagem HL apresentou cerca de 17,1% de diferença dos resultados experimentais, enquanto a abordagem de MCQV melhora significativamente esse resultado diminuindo a diferença para 1,4%. Além disso, observe que na abordagem α_0 -HL este resultado é ainda melhor,

por concordar com os resultados experimentais. Finalmente, ao compararmos a frequência de vibração fundamental da molécula de hidrogênio obtida pelo método MCQV com os resultados experimentais, observamos uma concordância satisfatória, com uma diferença de apenas 2,1%. Em contraste, ao utilizar a abordagem de Heitler e London, a diferença em relação aos resultados experimentais é de 12,6%. Quando aplicamos o ajuste α_0 -HL, que adapta a dispersão da função de onda a cada distância, a diferença em relação aos dados experimentais aumenta para 22,1%. Portanto, vemos que a abordagem α_0 -HL foi eficiente para melhorar de maneira significativa o comprimento de ligação da molécula, enquanto os demais resultados foram compatíveis com a abordagem original de Heitler e London.

4 CONCLUSÕES

A proposta inicial de investigação deste trabalho foi calcular, utilizando uma abordagem analítica e outra estocástica, quatro propriedades importantes da molécula de hidrogênio: (i) o comprimento de ligação, (ii) a energia do estado fundamental, (iii) a energia de dissociação (iv) frequência de vibração fundamental. Para tanto foi utilizado a abordagem de Heitler e London e o método de Monte Carlo quântico variacional (MCQV).

A abordagem de Heitler e London e o método de MCQV utilizam funções de onda do tipo Slater. No entanto, enquanto a função de onda na abordagem de Heitler e London permanece inalterada a cada distância R , a função de onda tentativa usada no método de MCQV adiciona um parâmetro variacional extra que permite otimizar a dispersão da função de onda. Ambas as abordagens permitem formular uma expressão para a energia total da molécula de hidrogênio, sendo que a expressão analítica obtida usando o método de Heitler e London requer um desenvolvimento algébrico não trivial.

O método MCQV demonstrou eficiência no cálculo das propriedades de interesse da molécula quando comparado com resultados experimentais. No entanto, o nosso principal avanço foi alcançado na abordagem de Heitler e London. Motivados pelo MCQV, utilizamos uma função de onda com um parâmetro variacional extra e , repetindo os passos de Heitler e London, obtivemos uma expressão para a energia utilizando um ajuste exponencial de $\alpha_0(R)$ (modelo α_0 -HL). Esse modelo melhora significativamente o comprimento de ligação quando comparada aos demais métodos.

Nossos principais resultados sugerem que tanto na formação da ligação molecular quanto para dissociação da molécula de hidrogênio, a dispersão da função de onda deve ser modificada de forma dinâmica. Este resultado leva à interpretação física de que a carga efetiva vista pelos elétrons deve ser ajustada para cada distância internuclear, a fim de proporcionar uma descrição satisfatória do H_2 .

Para aprimorar este modelo, planejamos propor novas funções de onda de teste que assumam formas diferentes da função de Slater, incluindo correlações eletrônicas explícitas e o uso de funções de onda gaussianas. Essas funções de onda podem ser normalizadas, permitindo a repetição dos passos de Heitler e London e, assim, obtendo uma nova forma analítica para a energia total da molécula de hidrogênio.

Em trabalhos futuros, cogitamos ampliar nosso estudo sobre a molécula de hidrogênio utilizando outras abordagens, como a Teoria do Funcional da Densidade ou utilizando caminhadas quânticas para descrever estados ligados (AHLBRECHT et al., 2012). Além disso, desejamos expandir o uso das abordagens empregadas neste trabalho para sistemas moleculares mais complexos.

REFERÊNCIAS

- AHLBRECHT, Andre et al. Molecular binding in interacting quantum walks. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 14, n. 7, p. 073050, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 54.
- ANDERSON, James B. **Quantum Monte Carlo: origins, development, applications**. [S.l.]: Oxford University Press, 2007. Citado na página 14.
- ANDREWS, George E et al. **Special functions**. [S.l.]: Cambridge university press Cambridge, 1999. v. 71. Citado na página 61.
- BAERENDS, EJ. Exact exchange-correlation treatment of dissociated h 2 in density functional theory. **Physical Review Letters**, APS, v. 87, n. 13, p. 133004, 2001. Citado na página 15.
- BHATIA, AK. Properties of the ground state of the hydrogen molecular ion. **Physical review A**, APS, v. 58, n. 4, p. 2787, 1998. Citado na página 14.
- BOHR, Niels. I. on the constitution of atoms and molecules. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor & Francis, v. 26, n. 151, p. 1–25, 1913. Citado na página 21.
- BONFIM, Víctor de Souza. Utilização do método monte carlo quântico com matriz densidade no cálculo de propriedades moleculares. 2011. Citado na página 32.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 17.
- BOYS, Samuel Francis. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of gaussian functions with direct electronic correlation. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 258, n. 1294, p. 402–411, 1960. Citado na página 14.
- BUTKOV, Eugene. **Mathematical physics**. New ed. [S.l.]: Addison-Wesley Educational Publishers Inc, 1973. (World Student). Citado na página 61.
- CEPERLEY, David M; ALDER, Berni J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical review letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado na página 14.
- COHEN-TANNOUJDI, C; DIU, B; LALOE, F. **Quantum Mechanics, vol. 1, 231**. [S.l.]: Singapore: Wiley, 2005. Citado na página 35.
- COLLESS, James I et al. Computation of molecular spectra on a quantum processor with an error-resilient algorithm. **Physical Review X**, APS, v. 8, n. 1, p. 011021, 2018. Citado na página 15.
- COLÍN-RODRÍGUEZ, Ricardo; CRUZ, Salvador A. The hydrogen molecule inside prolate spheroidal boxes: full nuclear position optimization. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 43, n. 23, p. 235102, 2010. Citado na página 14.
- COOLEY, JW. An improved eigenvalue corrector formula for solving the schrödinger equation for central fields. **Mathematics of Computation**, v. 15, n. 76, p. 363–374, 1961. Citado na página 13.

- CUSTODIO, Rogério et al. Quatro alternativas para resolver a equação de schrödinger para o átomo de hidrogênio. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 25, p. 159–170, 2002. Citado na página 44.
- DOMA, SB; EL-GAMMAL, FN; AMER, AA. Ground-state calculations of confined hydrogen molecule h2 using variational monte carlo method. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 116, n. 14, p. 1827–1833, 2018. Citado na página 14.
- FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio; VIANNA, José David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2018. Citado 12 vezes nas páginas 13, 17, 18, 21, 22, 23, 27, 28, 31, 32, 49 e 52.
- FOULKES, William MC et al. Quantum monte carlo simulations of solids. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 73, n. 1, p. 33, 2001. Citado na página 14.
- GASIOROWICZ, S. **Quantum Physics**. [S.l.: s.n.], 2003. Citado na página 13.
- GRIFFITHS, David J. **Introduction to quantum mechanics**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 31.
- GRIFFITHS, David J; SCHROETER, Darrell F. **Introduction to quantum mechanics**. [S.l.]: Cambridge university press, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 49.
- GROSSMAN, Jeffrey C; MITAS, Lubos. Efficient quantum monte carlo energies for molecular dynamics simulations. **Physical review letters**, APS, v. 94, n. 5, p. 056403, 2005. Citado na página 14.
- HARTREE, Douglas R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110. Citado na página 19.
- HASTINGS, W Keith. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. Oxford University Press, 1970. Citado na página 32.
- HATTIG, Christof et al. Explicitly correlated electrons in molecules. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 4–74, 2012. Citado na página 14.
- HEDRICK, Earle Raymond. Tables of integrals and other mathematical data. 1961. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 61.
- HEITLER, Walter; LONDON, Fritz. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 44, n. 6, p. 455–472, 1927. Citado 3 vezes nas páginas 12, 23 e 24.
- HERMAN, MF; BRUSKIN, EJ; BERNE, BJ. On path integral monte carlo simulations. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 76, n. 10, p. 5150–5155, 1982. Citado na página 31.
- HITCHCOCK, David B. A history of the metropolis-hastings algorithm. **The American Statistician**, Taylor & Francis, v. 57, n. 4, p. 254–257, 2003. Citado na página 32.
- HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 15.

- HUBBARD, John. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. Citado na página 12.
- HYLLERAAS, Egil A. Neue berechnung der energie des heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 54, n. 5, p. 347–366, 1929. Citado na página 14.
- JACKSON, John David. **Classical Electrodynamics**. 1st. ed. [S.l.]: John Wiley, 1962. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 67.
- JAMES, Hubert M; COOLIDGE, Albert Sprague. The ground state of the hydrogen molecule. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 1, n. 12, p. 825–835, 1933. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- JASTROW, Robert. Many-body problem with strong forces. **Physical Review**, APS, v. 98, n. 5, p. 1479, 1955. Citado na página 14.
- JR, William A Lester; KRAUSS, Morris. Gaussian correlation functions: Two-electron systems. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 41, n. 5, p. 1407–1413, 1964. Citado na página 14.
- KALOS, Malvin H. Monte carlo calculations of the ground state of three-and four-body nuclei. **Physical Review**, APS, v. 128, n. 4, p. 1791, 1962. Citado na página 31.
- KHON, W; SHAM, LJ. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. **Phys Rev**, v. 137, p. 1697–1705, 1965. Citado na página 15.
- LÖWDIN, Per-Olov. **Quantum theory of Atoms, Molecules, and the Solid State: A tribute to J.C. Slater**. 1. ed. [S.l.]: Academic Press Inc., 1966. Citado na página 12.
- LOZIER, W Wallace. The heats of dissociation of hydrogen and nitrogen. **Physical Review**, APS, v. 44, n. 7, p. 575, 1933. Citado na página 52.
- METROPOLIS, Nicholas et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 32.
- MORTIMER, Eduardo Fleury; MACHADO, Andréa Horta; PROJETO, VOAZ. **Química-1. São Paulo: Scipione**, 2012. Citado na página 12.
- MULLER, Claus. **Spherical Harmonics**. 1. ed. [S.l.]: Berlin: Springer-Verlag, 1966. (Lecture Notes in Mathematics). Citado 2 vezes nas páginas 22 e 63.
- MULLIKEN, Robert S; ROTHAAAN, Clemens CJ. Broken bottlenecks and the future of molecular quantum mechanics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 45, n. 3, p. 394–398, 1959. Citado na página 13.
- NEEDS, Richard J et al. Continuum variational and diffusion quantum monte carlo calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 2, p. 023201, 2009. Citado na página 31.
- NEUMANN, Franz Ernst. **Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunctionen**. [S.l.]: BG Teubner, 1887. v. 6. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 69.

NIELSEN, Michael A; CHUANG, Isaac L. **Quantum computation and quantum information**. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado na página 13.

NUSSENZVEIG, Herch Moysés. **Curso de física básica: Ótica, relatividade, física quântica (vol. 4)**. [S.l.]: Editora Blucher, 2014. Citado na página 27.

OLIVEIRA, Anna Lucia Silveira Rodrigues de. Simulações de monte carlo quântico: técnica variacional e integral de caminho. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 27, 31, 32 e 36.

P., A. R. Hibbs Feynman R. **Quantum Mechanics And Path Integrals**. 1st. ed. [S.l.]: McGraw Hill Book Company, 1965. Citado na página 31.

REIS, Marcelo A dos; VITIELLO, SA. Método variacional com monte carlo aplicado ao oscilador harmônico quântico. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 28, p. 45–50, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 34.

SAKURAI, Jun John; COMMINS, Eugene D. **Modern quantum mechanics, revised edition**. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1995. Citado 4 vezes nas páginas 13, 24, 25 e 27.

SCHERRER, Arne et al. On the mass of atoms in molecules: Beyond the born-oppenheimer approximation. **Physical Review X**, APS, v. 7, n. 3, p. 031035, 2017. Citado na página 17.

SCHMIDT, KE; MOSKOWITZ, JW. Correlated monte carlo wave functions for the atoms he through ne. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 93, n. 6, p. 4172–4178, 1990. Citado na página 14.

SHARAN, Pankaj. **Some Unusual Topics in Quantum Mechanics**. 2. ed. [S.l.]: Springer Nature Switzerland, 2023. (Lecture Notes in Physics 1020). Citado na página 21.

SILVA, Ariel Almeida Abreu; ANDRADE-NETO, AV. Cálculo da taxa de ionização do átomo de hidrogênio em campo elétrico uniforme via método wkb. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 32, p. 2306, 2011. Citado na página 19.

SINGER, K. The use of gaussian (exponential quadratic) wave functions in molecular problems-i. general formulae for the evaluation of integrals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 258, n. 1294, p. 412–420, 1960. Citado na página 14.

SLATER, JC. Molecular orbital and heitler—london methods. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 43, n. 10, p. S11–S17, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 24.

SMYTHE, William. **Static and dynamic electricity**. 1st. ed. [S.l.]: Mc Graw Hill, 1939. ISBN 282-284-422-4. Citado 4 vezes nas páginas 61, 64, 65 e 67.

SUGIURA, Yoshikatsu. Über die eigenschaften des wasserstoffmoleküls im grundzustande. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 45, n. 7-8, p. 484–492, 1927. Citado na página 43.

SUN, Zhiwei et al. Monte carlo study of electron correlation functions for small molecules. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 75, n. 5, p. 353–368, 1989. Citado na página 31.

TURING, Alan Mathison et al. On computable numbers, with an application to the entscheidungsproblem. **J. of Math**, v. 58, n. 345-363, p. 5, 1936. Citado na página 13.

VINCKE, Marc; BAYE, D. Variational study of the hydrogen molecular ion in very strong magnetic fields. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 18, n. 2, p. 167, 1985. Citado na página 13.

WALLACE, Physics Philip R. **Mathematical Analysis of Physical Problems**. Revised ed. [S.l.]: Dover Publications, 1984. (Dover books on physics and chemistry). Citado na página 60.

WOLNIEWICZ, L. Vibrational—rotational study of the electronic ground state of the hydrogen molecule. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 45, n. 2, p. 515–523, 1966. Citado na página 13.

XIAO, Xuehui et al. Variational and diffusion monte carlo simulations of a hydrogen molecular ion in a spherical box. **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 056401, 2019. Citado na página 14.

YORIYAZ, Hélio. Método de monte carlo: princípios e aplicações em física médica. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 141–149, 2009. Citado na página 14.

ZABOLITZKY, JG; KALOS, MH. Solution of the four-nucleon schrödinger equation. **Nuclear Physics A**, Elsevier, v. 356, n. 1, p. 114–128, 1981. Citado na página 14.

ZWIEBACH, Barton. **Mastering Quantum Mechanics: Essentials, Theory, and Applications**. [S.l.]: MIT Press, 2022. Citado na página 20.

APÊNDICE A – EXPANSÃO DE $1/r_{12}$

Para escrever a distância mútua entre dois pontos r_{12} , consideramos duas superfícies elipsoidais, onde $\xi_1 < \xi_2$. Um ponto na superfície elipsoidal ξ_1 é representado pelas coordenadas (ξ_1, μ_1, ϕ_1) , que pode ser encarado como um ponto em movimento sobre essa superfície. Na superfície ξ_2 , o ponto é fixo e representado pelas coordenadas $(\xi_2, \mu_2, 0)$.

Ao buscar uma expressão para $\frac{1}{r_{12}}$, onde os pontos (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) estão em coordenadas elipsoidais dadas por (ξ_1, μ_1, ϕ_1) e (ξ_2, μ_2, ϕ_2) , podemos expressar r_{12}^2 como

$$\begin{aligned} r_{12}^2 = & \{a^2[\xi_1^2 \cos^2 v_1 + (\xi_1^2 - 1) \sin^2 v_1 \sin^2 \phi_1 + (\xi_1^2 - 1) \sin^2 v_1 \cos^2 \phi_1]\} \\ & + \{a^2[\xi_2^2 \cos^2 v_2 + (\xi_2^2 - 1) \sin^2 v_2 \sin^2 \phi_2 + (\xi_2^2 - 1) \sin^2 v_2 \cos^2 \phi_2]\} \\ & 2a^2 \left\{ [\xi_1 \xi_2 \cos v_1 \cos v_2 + \sqrt{\xi_1^2 - 1} \sqrt{\xi_2^2 - 1} \sin v_1 \sin \phi_1 \sin v_2 \sin \phi_2] \right\}, \end{aligned} \quad (170)$$

usando a identidade trigonométrica $(\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1)$, temos

$$\begin{aligned} r_{12}^2 = & a^2 \{ [\xi_1^2 \cos^2 v + (\xi_1^2 - 1) \sin^2 v] + [\xi_2^2 \cos^2 v_2 + (\xi_2^2 - 1) \sin^2 v_2] \\ & - 2 \left(\xi_1 \xi_2 \cos v_1 \cos v_2 + \sqrt{\xi_2^2 - 1} \sqrt{\xi_1^2 - 1} \sin v_1 \cos(\phi_1 - \phi_2) \right) \}, \end{aligned} \quad (171)$$

fazendo $\mu = \cos v$, a equação se resume em

$$\begin{aligned} r_{12}^2 = & a^2 \{ [\xi_1 + \mu_1^2 - 1] + [\xi_2^2 + \mu_2^2 - 1] - 2(\xi_1 \xi_2 \mu_1 \mu_2 \\ & + \sqrt{(1 - \xi_1^2)(1 - \xi_2^2)(1 - \mu_1^2)(1 - \mu_2^2)} \cos(\phi_1 - \phi_2)) \}. \end{aligned} \quad (172)$$

Portanto, no caso particular em que $\phi_2 = 0$, obtém-se

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{a \sqrt{\xi_1^2 + \xi_2^2 + \mu_1^2 + \mu_2^2 - 2\xi_1 \xi_2 \mu_1 \mu_2 - 2\sqrt{(1 - \xi_1^2)(1 - \xi_2^2)(1 - \mu_1^2)(1 - \xi_2^2)} \cos \phi_1} - 2}, \quad (173)$$

Onde $a = \frac{a_0 R}{2}$ é a distância mútua dos pontos focais. Note que agora $\frac{1}{r_{12}}$ pode ser vista como o potencial de uma massa centrada em $(\xi_2, \mu_2, 0)$ em relação ao ponto (ξ_1, μ_1, ϕ_1) , satisfazendo a equação diferencial de Laplace $\nabla^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0$. Como $\frac{1}{r_{12}}$ é uma função de μ e ϕ , sendo contínua e finita em toda a superfície esferoidal $-1 \leq \mu \leq +1$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$, ela pode ser expandida em termos de uma série infinita, dada por

$$\frac{a}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} Y_n(\mu_1, \phi_1), \quad (174)$$

a função esférica de ordem n tem a forma da integral (WALLACE, 1984)

$$Y_n(\mu_1, \phi_1) = \frac{2n+1}{4\pi} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} d\phi_2 d\mu_2 P_n(\cos \gamma) F(\mu_2, \phi_2), \quad (175)$$

neste ponto, utilizaremos

$$P_n(\cos \gamma) = \sum_0^n \varepsilon_j C_{nj} P_{nj}(\mu_1) P_{nj}(\mu_2) \cos j(\phi_1 - \phi_2), \quad (176)$$

onde $c_{nj} = \frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)}$ é constante, e os números $\varepsilon_0 = 1, \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \dots = 2$. Os $P_{nj}(\mu_{1,2})$ são conhecidas como função associada de Legendre e tem a forma (BUTKOV, 1973)

$$P_{nj}(\mu_{1,2}) = (\sqrt{1 - \mu_{1,2}^2})^j \frac{d^j P_n(\mu_{1,2})}{d\mu_{1,2}^j}, \quad (0 \leq j \leq n), \quad (177)$$

onde $P_n(\mu_{1,2})$ são os polinômios de Legendre. Usando Eq. (176) e Eq. (177) a função esférica de ordem n que depende μ_1 e ϕ_1 terá valores dados por:

$$Y_n(\mu_1, \phi_1) = \sum_{j=0}^n [A_{nj} P_{nj}(\mu_1) \cos(j\phi_1) + A'_{nj} P_{nj}(\mu_1) \sin(j\phi_1)]. \quad (178)$$

Da equação anterior, obtém-se

$$\frac{a}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n [A_{nj} P_{nj}(\mu_1) \cos(j\phi_1) + A'_{nj} P_{nj}(\mu_1) \sin(j\phi_1)], \quad (179)$$

Onde A_{nj} e A'_{nj} são funções precisamente de ξ_1 e ξ_2 , assim como de μ_2 . Essas funções possuem certas propriedades, onde A_{nj} satisfaz equações diferenciais específicas, enquanto veremos que A'_{nj} é sempre zero. Uma propriedade interessante de A_{nj} é evidenciada quando se multiplica a Eq. (179) por $P_{85}(\mu_1) \cos(5\phi_1)$ e se integra sobre todo o intervalo $-1 \leq \mu_1 \leq +1$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Ao fazer isso, nota-se que todos os termos do lado direito se anulam, exceto aquele com A_{85} , resultando

$$\int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} d\mu_1 d\phi_1 \frac{a}{r_{12}} P_{85}(\mu_1) \cos(5\phi) = M_{85} A_{85}, \quad (180)$$

Para obter essa expressão, utilizamos as seguintes propriedades retiradas de (ANDREWS et al., 1999; SMYTHE, 1939) e consultamos a tabela de integrais (HEDRICK, 1961).

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \cos(j\phi) \cos(k\phi) d\phi &= 0, & \text{se } j \neq k \\ \int_0^{2\pi} \cos(j\phi) \sin(k\phi) d\phi &= 0, & \text{para } j \neq k \text{ e } j = k \\ \int_{-1}^1 P_{nj}(\mu_1) P_{n_1j}(\mu_1) d\mu_1 &= 0, & \text{se } n \neq n_1 \\ \int_{-1}^1 P_{nj}(\mu_1) d\mu_1 &= 0, & \text{se } n \neq 0 \\ \int_{-1}^1 [P_{nj}(\mu_1)]^2 d\mu_1 &= \frac{2}{2n+1} \frac{\Pi(n+1)}{\Pi(n-1)}. \end{aligned} \quad (181)$$

Note que para qualquer valor de n e j (não apenas 85), o resultado será conforme mostrado na Eq. (180), portanto

$$A_{nj} = \frac{1}{M_{nj}} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{a}{r_{12}} P_{nj}(\mu_1) \cos(j\phi_1) d\mu_1 d\phi_1 \quad (182)$$

podemos fazer o mesmo para A'_{nj} , ou seja,

$$A'_{nj} = \frac{1}{N_{nj}} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{a}{r_{12}} P_{nj}(\mu_1) \sin(j\phi_1) d\mu_1 d\phi_1. \quad (183)$$

Os termos M_{nj} e N_{nj} são resultados das integrais

$$\begin{aligned} M_{nj} &= \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} d\mu_1 d\phi_1 [P_{nj}(\mu_1)]^2 [\cos(j\phi_1)]^2, \\ N_{nj} &= \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} d\mu_1 d\phi_1 [P_{nj}(\mu_1)]^2 [\sin(j\phi_1)]^2, \end{aligned} \quad (184)$$

por consequência

$$M_{nj} = N_{nj} = \frac{2}{2n+1} \frac{\Pi(n+1)}{\Pi(n-1)} \frac{2\pi}{\varepsilon_j}, \quad (185)$$

A expressão de A_{nj} como mostrada em Eq. (182) depende explicitamente de $\frac{a}{r_{12}}$. $\frac{a}{r_{12}}$ possui uma geometria que destaca características importantes de A_{nj} sendo finita quando $\mu_2 = 1$ e $\xi_1 = 1$ e igual a zero quando $\xi_2 = \infty$.

Para A'_{nj} , lembre que em $\frac{a}{r_{12}}$ o único termo que depende ϕ é aquele que aparece no $\cos \phi_1$ Eq. (173) portanto a integral

$$\int_0^{2\pi} \frac{a}{r_{12}} \sin(j\phi_1) d\phi_1 = 0, \quad (186)$$

logo $A'_{nj} = 0$, que reduz a função Y_n em

$$Y_n(\mu_1, \phi_1) = \sum_{j=0}^n A_{nj} \cos(j\phi_1), \quad (187)$$

Como $\frac{a}{r_{12}}$ é uma função que satisfaz a equação de Laplace que é da forma

$$\nabla^2 \left(\frac{a}{r_{12}} \right) = \frac{1}{a^2(\xi_1^2 - \mu_1^2)} \left[\left(\delta_{\mu_1} \frac{a}{r_{12}} + (\mu_1) \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \frac{a}{r_{12}} \right) - \left(\delta_{\xi_1} \frac{a}{r_{12}} + (\xi_1) \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \frac{a}{r_{12}} \right) \right], \quad (188)$$

onde aparece δ_{μ_1, ξ_1} é uma abreviação para

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[(1 - z^2) \frac{\partial F}{\partial z} \right] = \delta_z F. \quad (189)$$

Dado que as variáveis $\xi_1, \xi_2, \mu_1, \mu_2$ são simétricas, ao obter a equação de Laplace $\nabla^2 \left(\frac{a}{r_{12}} \right) = 0$ em termos de ξ_1, μ_1 , obtemos equações diferenciais idênticas para ξ_2, μ_2 . Assim, resulta

$$\delta_{\mu_1} \frac{a}{r_{12}} + (\mu_1) \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \frac{a}{r_{12}} = \delta_{\xi_1} \frac{a}{r_{12}} + (\xi_1) \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2} \frac{a}{r_{12}} \quad (190)$$

$$= \delta_{\mu_2} \frac{a}{r_{12}} + (\mu_2) \frac{\partial^2}{\partial \phi_2^2} \frac{a}{r_{12}} \quad (191)$$

$$= \delta_{\xi_2} \frac{a}{r_{12}} + (\xi_2) \frac{\partial^2}{\partial \phi_2^2} \frac{a}{r_{12}}, \quad (192)$$

substituindo $\frac{a}{r_{12}}$, conforme dado na Eq. (179), obtemos a seguinte relação

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[\delta_{\mu_1} Y_n(\mu_1, \phi_1) + \mu_1 \frac{\partial^2 Y_n(\mu_1, \phi_1)}{\partial \phi_1^2} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\delta_{\xi_1} Y_n(\mu_1, \phi_1) + \xi_1 \frac{\partial^2 Y_n(\mu_1, \phi_1)}{\partial \phi_1^2} \right]. \quad (193)$$

A equação de Laplace no lado esquerdo é igual a $-n(n+1)Y_n(\mu_1, \phi_1)$ (MULLER, 1966). Portanto,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[\delta_{\mu_1} Y_n(\mu_1, \phi_1) + \mu_1 \frac{\partial^2 Y_n(\mu_1, \phi_1)}{\partial \phi_1^2} \right] + \sum_{n=0}^{\infty} n(n+1)Y_n(\mu_1, \phi_1) = 0, \quad (194)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[\delta_{\xi_1} Y_n(\mu_1, \phi_1) + \xi_1 \frac{\partial^2 Y_n(\mu_1, \phi_1)}{\partial \phi_1^2} \right] + \sum_{n=0}^{\infty} n(n+1)Y_n(\mu_1, \phi_1) = 0, \quad (195)$$

Usando $Y_n(\mu_1, \phi_1) = \sum_{j=0}^n A_{nj} \cos(j\phi_1)$, conforme obtido anteriormente, temos

$$L = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n [n(n+1)A_{nj} + \delta_{\xi_1} A_{nj} - j^2(\xi_1)A_{nj}] P_{nj} \cos(j\phi_1) = 0, \quad (196)$$

Aqui, usamos L apenas como uma abreviação da diferença entre Eq. (194) e Eq. (195). Ao repetir o processo utilizado para obter a Eq. (182), obtemos

$$n(n+1)A_{nj} + \delta_{\xi_1} A_{nj} - j^2(\xi_1)A_{nj} = \frac{1}{M_{nj}} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} d\mu_1 d\phi_1 L P_{nj}(\mu_1) \cos(j\phi_1), \quad (197)$$

note que por Eq. (196) $L=0$, conseqüentemente

$$n(n+1)A_{nj} + \delta_{\xi_1} A_{nj} - j^2(\xi_1)A_{nj} = 0, \quad (198)$$

Assim como chegamos a essa expressão a partir da Eq. (192), as outras igualdades também resultam nas seguintes equações.

$$n(n+1)A_{nj} + \delta_{\xi_1} A_{nj} - j^2(\xi_1)A_{nj} = 0, \quad (199)$$

$$n(n+1)A_{nj} + \delta_{\mu_1} A_{nj} - j^2(\mu_1)A_{nj} = 0, \quad (200)$$

$$n(n+1)A_{nj} + \delta_{\xi_2} A_{nj} - j^2(\xi_2)A_{nj} = 0. \quad (201)$$

Em resumo para determinar A_{nj} agora temos que resolver uma expressão da forma

$$n(n+1)F + \delta_{z_i} F - j^2(z_i)F = 0. \quad (202)$$

As equações associadas de Legendre de primeiro e segundo tipo, denotadas por $P_{nj}(z_i)$ e $Q_{nj}(z_i)$, são soluções para equações diferenciais desse tipo. Como A_{nj} é uma função que satisfaz essa equação diferencial, sua solução geral será da forma

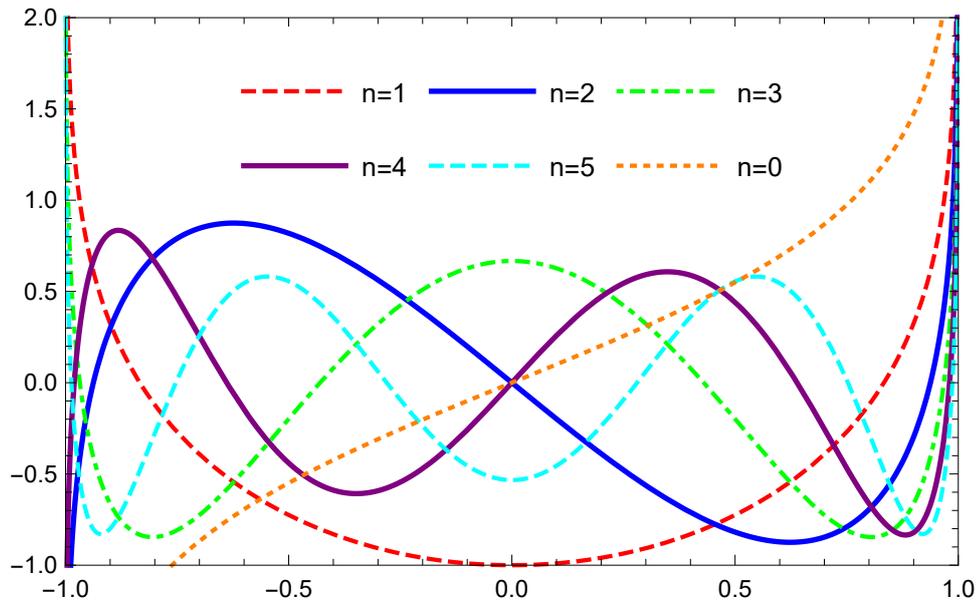
$$A_{nj} = B_{nj} P_{nj}(\xi_1) + B'_{nj} Q_{nj}(\xi_1), \quad (203)$$

Em relação a ξ_1 , os B e B' são constantes, ou seja, dependem apenas de μ_2 e ξ_2 . Em particular, se tomarmos $\xi_1 = 1$ (lembrando que A_{nj} é finita para $\xi_1 = 1$), temos

$$A_{nj} = B_{nj} P_{nj}(1) + B'_{nj} Q_{nj}(1), \quad (204)$$

Quando $\xi_1 = 1$, é fácil ver que $B'_{nj} = 0$, dado que $Q_{nj}(1) = \infty$ (SMYTHE, 1939). A figura (9) mostra o comportamento do polinômio de Legendre $Q_n(\xi)$ para diferentes valores de n . Note que, independentemente do valor de n , a função de Legendre de segundo tipo tende a ∞ quando $\xi = 1$.

Figura 9 – Comportamento dos polinômios de Legendre de segundo tipo $Q_n(\xi)$ para diferentes valores de n , com $-1 \leq \xi \leq 1$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Eq. (204) é, então, reduzida a

$$A_{nj} = B_{nj}P_{nj}(\xi_1), \quad (205)$$

usando esse resultado na equação diferencial Eq. (202) e sabendo que sua solução é em termos de funções de Legendre, temos

$$B_{nj} = \Gamma_{nj}P_{nj}(\mu_2) + \Gamma'_{nj}Q_{nj}(\mu_2), \quad (206)$$

Considerando que Γ e Γ' dependem apenas de ξ_2 , ao substituírmos B_{nj} na equação $A_{nj} = B_{nj}P_{nj}(\xi_1)$, obtemos

$$A_{nj} = [\Gamma_{nj}P_{nj}(\mu_2) + \Gamma'_{nj}Q_{nj}(\mu_2)]P_{nj}(\xi_1), \quad (207)$$

fazendo $\mu_2 = 1$

$$A_{nj} = [\Gamma_{nj}P_{nj}(1) + \Gamma'_{nj}Q_{nj}(1)]P_{nj}(\xi_1), \quad (208)$$

Novamente, o segundo termo da soma vai para zero pois a função de Legendre de segundo tipo $Q_{nj}(1) = \infty$. Portanto, a expressão é reduzida a

$$A_{nj} = \Gamma_{nj}P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1), \quad (209)$$

Substituindo na Eq. (202) e lembrando que Γ_{nj} é uma função que depende apenas de ξ_2 , ela deve ter a forma

$$\Gamma_{nj} = C_{nj}P_{nj}(\xi_2) + D_{nj}Q_{nj}(\xi_2), \quad (210)$$

Onde C_{nj} e D_{nj} são constantes, a expressão para A_{nj} , dada por $A_{nj} = \Gamma_{nj}P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1)$, torna-se

$$A_{nj} = [C_{nj}P_{nj}(\xi_2) + D_{nj}Q_{nj}(\xi_2)]P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1), \quad (211)$$

Para $\xi_2 = \infty$, discutimos anteriormente que, devido às características geométricas de $\frac{a}{r_{12}}$, a função $A_{nj} = 0$. Portanto, para $\xi_2 = \infty$, temos

$$0 = [C_{nj}P_{nj}(\infty) + D_{nj}Q_{nj}(\infty)]P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1), \quad (212)$$

Aqui, sabe-se que a função de Legendre $P_{nj}(\infty) \neq 0$ e $Q_{nj}(\infty) = 0$, isso ocorre pois $Q_{nj}(\xi)_{\xi \rightarrow \infty} = (-1)^j \frac{n!(n+j)!2^n}{(2n+1)!\xi^{n+1}}$ e $P_{nj}(\xi)_{\xi \rightarrow \infty} = \frac{(2n)!}{2^n n!(n-j)!} \xi^n$ (SMYTHE, 1939). Portanto, a constante $C_{nj} = 0$, reduzindo a expressão anterior a

$$A_{nj} = D_{nj}Q_{nj}(\xi_2)P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1). \quad (213)$$

Para expandir $\frac{a}{r_{12}}$, consideramos sua dependência nas cinco variáveis $\xi_1, \xi_2, \mu_1, \mu_2$ e ϕ_1 , como explicitado na Eq. (173). Suponhamos agora que o ponto com coordenadas (ξ_1, μ_1, ϕ_1) pertença a um elipsoide menor, enquanto o ponto com coordenadas $(\xi_2, \mu_2, 0)$ pertença a um elipsoide maior.

$$\xi_1 < \xi_2, \quad (214)$$

que é justamente as considerações que fizemos para expandir $\frac{a}{r_{12}}$ em termos das funções de Legendre, resultando

$$\frac{a}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n D_{nj}Q_{nj}(\xi_2)P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1)P_{nj}(\mu_1) \cos(j\phi_1). \quad (215)$$

A constante D_{nj} , ainda por determinar, deve ser independente das cinco variáveis $\xi_1, \xi_2, \mu_1, \mu_2$ e ϕ_1 , visto que a função que depende dessas variáveis é apenas $\frac{a}{r_{12}}$. Portanto, D_{nj} é um número. Além disso, D_{nj} não depende de "a", como indicado na Eq. (173). É importante notar que toda a dedução foi realizada considerando o caso particular $\phi_2 = 0$, mas podemos generalizar a forma de $\frac{a}{r_{12}}$ substituindo ϕ_1 por $(\phi_1 - \phi_2)$.

Em resumo, se r_{12} é a distância mútua entre dois pontos e $2a$ é a distância entre os pontos focais, a razão $\frac{a}{r_{12}}$ é descrita pela Eq. (173). Ao mesmo tempo, se $\xi_1 < \xi_2$, o valor de $\frac{a}{r_{12}}$ pode ser expandido em

$$\frac{a}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n D_{nj}Q_{nj}(\xi_2)P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\xi_1)P_{nj}(\mu_1) \cos j(\phi_1 - \phi_2), \quad (216)$$

onde D_{nj} são constantes dadas por

$$D_{nj} = (-1)^j \varepsilon_j \frac{2n+1}{2} \left(\frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)} \right)^2, \quad (217)$$

Para demonstrar a Eq. (217), consideremos um caso extremo em que as distâncias focais coincidem, ou seja, $a = 0$, resultando em uma esfera concêntrica. Para verificar que essa condição resulta em uma esfera, começamos com as coordenadas

$$x = a\xi \cos(\nu), \quad (218)$$

$$y = a\sqrt{\xi^2 - 1} \sin \nu \cos \phi, \quad (219)$$

$$z = a\sqrt{\xi^2 - 1} \sin \nu \sin \phi, \quad (220)$$

se fizermos $\xi = \frac{r}{a}$ e em seguida $a = 0$ temos

$$x = r \cos(\nu), \quad (221)$$

$$y = \sqrt{r^2 - a^2} \sin \nu \cos \phi = r \sin \nu \cos \phi, \quad (222)$$

$$z = \sqrt{\xi^2 - a^2} \sin \nu \sin \phi = r \sin \nu \sin \phi. \quad (223)$$

Em coordenadas esféricas, a distância entre dois pontos r_{12} é

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma, \quad (224)$$

a fração $\frac{1}{r_{12}}$ terá a forma de

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \gamma}}, \quad (225)$$

Ao evidenciar r_2 , a expressão assume uma forma compacta

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_2 \sqrt{1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 - 2\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \cos \gamma}}, \quad (226)$$

expandindo em termos dos polinômios de Legendre, para isso usamos (JACKSON, 1962)

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2r\mu + r^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} r^n P_n(\mu), \quad (227)$$

consequentemente

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^n P_n(\cos \gamma), \quad (228)$$

usando Eq. (176), para $r_1 < r_2$ temos

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n \varepsilon_j \frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)} \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} P_{nj}(\mu_1) P_{nj}(\mu_2) \cos(\phi_1 - \phi_2), \quad (229)$$

Agora, vamos guardar o resultado desta equação e estudar a Eq. (216) quando $\xi_1 = \frac{r_1}{a}$, $\xi_2 = \frac{r_2}{a}$, e $a = 0$.

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n D_{nj} \left(\frac{Q_{nj}(\frac{r_2}{a}) P_{nj}(\frac{r_1}{a})}{a} \right)_{a=0} P_{nj}(\mu_2) P_{nj}(\mu_1) \cos j(\phi_1 - \phi_2), \quad (230)$$

Analisando detalhadamente a expressão entre parênteses, o produto do tipo $P_{nj}(\xi_1) Q_{nj}(\xi_2)$ pode ser escrito na forma de

$$P_{nj}(\xi_1) Q_{nj}(\xi_2) = (\sqrt{1 - \xi_1^2})^j \frac{d^{(j)} P_n(\xi_1)}{d\xi_1^{(j)}} (\sqrt{1 - \xi_2^2})^j \frac{d^{(j)} Q_n(\xi_2)}{d\xi_2^{(j)}}, \quad (231)$$

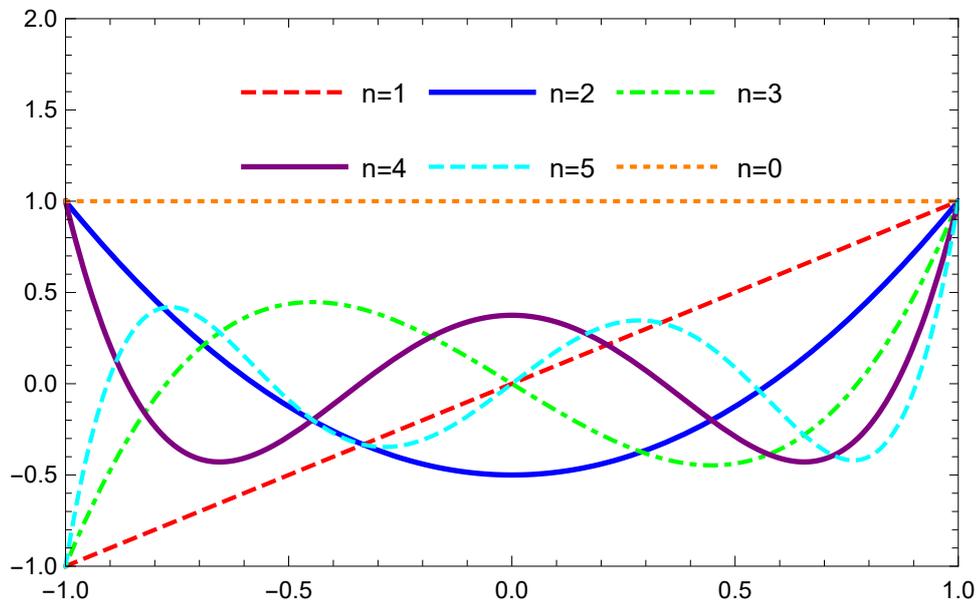
$$P_{nj}(\xi_1) Q_{nj}(\xi_2) = (\sqrt{\xi_1^2 - 1} \sqrt{\xi_2^2 - 1})^j P_n^{(j)}(\xi_1) Q_n^{(j)}(\xi_2), \quad (232)$$

Podemos representar os polinômios de Legendre utilizando a fórmula de Rodrigues, isto é,

$$P_n(\xi_1) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^{(n)}}{d\xi_1^n} (\xi_1^2 - 1)^n \quad (233)$$

A figura (10) mostra como o polinômio de Legendre se comporta para diferentes valores de n , dentro do intervalo $-1 \leq \xi_1 \leq 1$. para $n = 0, 1, 2, 3, 4$ temos (JACKSON, 1962), (SMYTHE, 1939), (NEUMANN, 1887).

Figura 10 – Comportamento do polinômio de Legendre $P_n(\xi)$ para diferentes valores de n no intervalo $-1 \leq \xi_1 \leq 1$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

$$P_0(\xi_1) = 1, \quad (234)$$

$$P_1(\xi_1) = \xi_1, \quad (235)$$

$$P_2(\xi_1) = \frac{3}{2}\xi_1^2 - \frac{1}{2}, \quad (236)$$

$$P_3(\xi_1) = \frac{5}{2}\xi_1^3 - \frac{3}{2}\xi_1, \quad (237)$$

$$P_4(\xi_1) = \frac{35}{8}\xi_1^4 - \frac{15}{4}\xi_1^2 + \frac{3}{8}, \quad (238)$$

portanto para $P_n(\xi_1)$ temos

$$P_n(\xi_1) = A\xi_1^n \left[1 + \frac{B}{\xi_1^2} + \frac{C}{\xi_1^4} + \dots \right]. \quad (239)$$

A definição geral de polinômio de Legendre de segundo tipo é

$$Q_n(\mu) = \int_{-1}^1 \frac{P_n(\sigma)d\sigma}{\mu - \sigma}. \quad (240)$$

Expandindo $\left(\frac{1}{\mu - \sigma}\right)$ em série com $\mu \rightarrow \infty$ e fazendo $K_n^q = \int_{-1}^1 \sigma^q P_n(\sigma)d\sigma$ (esta integral só é diferente de zero para valores de $q = n, n+2, n+4, n+6 \dots$), temos

$$Q_n(\mu) = K_n^n \left(\frac{1}{\mu}\right)^{n+1} + K_n^{n+2} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{n+3} + K_n^{n+4} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{n+5} + \dots \quad (241)$$

Os valores destes K_m^n podem ser obtidos definindo $K_n^{n+2} = K_n^n X$ e $K_n^{n+4} = K_n^n X'$, e em seguida utilizando $Q_n(\mu)$ como solução da equação de Legendre. Para nossa demonstração, é suficiente ter

$$Q_n(\xi_2) = \mathbb{A} \frac{1}{\xi_2^{n+1}} \left(1 + E \frac{1}{\xi_2^{n+2}} + F \frac{1}{\xi_2^{n+4}} + \dots \infty \right), \quad (242)$$

das Eq. (239) e Eq. (242) A, B, C, \mathbb{A}, E e F são constantes e obedecem a relação

$$A\mathbb{A} = \frac{2}{2n+1}, \quad (243)$$

derivando a Eq. (239) em relação a ξ_1 pela regra do produto, temos

$$\begin{aligned} P_n'(\xi_1) &= An\xi_1^{n-1} \left[1 + \frac{B}{\xi_1^2} + \frac{C}{\xi_1^4} + \dots \right] - A\xi_1^n \left[\frac{2B}{\xi_1^3} + \frac{4C}{\xi_1^5} + \dots \right] \\ P_n'(\xi_1) &= An\xi_1^{n-1} \left[1 + \frac{B'}{\xi_1^2} + \frac{C'}{\xi_1^4} + \dots \right], \end{aligned} \quad (244)$$

aqui introduzimos novas constantes B' e C' . Derivando $P_n'(\xi_1)$ em relação a ξ_1 pelo mesmo processo chegamos em

$$P_n''(\xi_1) = An(n-1)\xi_1^{n-2} \left[1 + \frac{B''}{\xi_1^2} + \frac{C''}{\xi_1^4} + \dots \right], \quad (245)$$

derivando a ultima expressão sucessivas vezes resulta na forma geral

$$P_n^{(j)}(\xi_1) = An(n-1)(n-2)\dots(n-j+1)\xi_1^{n-j}U, \quad (246)$$

fazendo o mesmo para a Eq. (242), obtemos a forma geral.

$$Q_n^{(j)}(\xi_2) = A(-1)^j(n+1)(n+2)\dots(n+j)\left(\frac{1}{\xi_2}\right)^{n+j+1}V, \quad (247)$$

nessas equações U e V são expressões escrita em termos das constantes a, b, c, d, f, \dots que surgem quando derivamos sucessivas vezes. Em resumo são da forma

$$U = 1 + \frac{b}{\xi_1^2} + \frac{c}{\xi_1^4} + \dots, \quad (248)$$

$$V = 1 + \frac{d}{\xi_2^2} + \frac{e}{\xi_2^4} + \dots, \quad (249)$$

Retomando para análise de $P_{nj}(\xi_1)Q_{nj}(\xi_2)$, podemos escrever utilizando a Eq. (247) e a Eq. (246). Dessa forma, obtemos

$$P_{nj}(\xi_1)Q_{nj}(\xi_2) = \frac{2(-1)^{(j)} \Pi(n+j)}{2n+1} \frac{\xi_1^n}{\Pi(n-j) \xi_2^{n+1}} \left(\frac{(\sqrt{1-\xi_1^2}) (\sqrt{1-\xi_2^2})}{\xi_1 \xi_2} \right)^j UV, \quad (250)$$

se fazemos $\xi_1 = \frac{r_1}{a}$ e $\xi_2 = \frac{r_2}{a}$ temos

$$P_{nj}\left(\frac{r_1}{a}\right)Q_{nj}\left(\frac{r_2}{a}\right) = \frac{2(-1)^{(j)} \Pi(n+j)}{2n+1} \frac{\left(\frac{r_1}{a}\right)^n}{\Pi(n-j) \left(\frac{r_2}{a}\right)^{n+1}} \left(\frac{(\sqrt{1-\left(\frac{r_1}{a}\right)^2}) (\sqrt{1-\left(\frac{r_2}{a}\right)^2})}{\frac{r_1}{a} \frac{r_2}{a}} \right)^j UV. \quad (251)$$

Note que as constantes que aparecem nesta equação, quando expressas em termos de $\frac{r_1}{a}$ e $\frac{r_2}{a}$ e considerando $a = 0$, que corresponde ao caso em que os focos coincidem, tornam-se iguais a 1. Finalmente, nossa análise do termo entre parênteses, conforme dado na Eq. (230), leva à seguinte igualdade

$$\left(\frac{Q_{nj}\left(\frac{r_2}{a}\right)P_{nj}\left(\frac{r_1}{a}\right)}{a} \right)_{a=0} = \frac{2(-1)^j \Pi(n+j)}{2n+1} \frac{r_1^n}{\Pi(n-j) r_2^{n+1}}, \quad (252)$$

substituindo em Eq. (230) temos

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=0}^n D_{nj} \frac{2(-1)^j \Pi(n+j)}{2n+1} \frac{r_1^n}{\Pi(n-j) r_2^{n+1}} P_{nj}(\mu_2)P_{nj}(\mu_1) \cos j(\phi_1 - \phi_2), \quad (253)$$

A qual é idêntica àquela mostrada na Eq. (229). Assim, verificamos que a constante D_{nj} tem a forma de

$$D_{nj} \frac{2(-1)^j \Pi(n+j)}{2n+1} \frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)} = \varepsilon_j \frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)}, \quad (254)$$

como queríamos mostrar

$$D_{nj} = (-1)^j \varepsilon_j \frac{2n+1}{2} \left(\frac{\Pi(n-j)}{\Pi(n+j)} \right)^2. \quad (255)$$

As demonstrações deste apêndice foi fundamentada no livro de Neumann (NEUMANN, 1887), com algumas adaptações.