

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UMA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA NUMÉRICA DE FUNÇÕES DE ONDA TENTATIVA APLICADA AO MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

Juliana de Lima Paschoal

Orientador: Rogério Custodio

**Departamento de Físico-Química
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13083-970 Campinas, São Paulo.**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P263a

Paschoal, Juliana de Lima.

Uma análise da eficiência numérica de funções de onda tentativa aplicada ao método Monte Carlo Quântico / Juliana de Lima Paschoal. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Rogério Custódio.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. MCQV. 2. MCQD. 3. Função de onda. 4. Orbitais localizados. I. Custódio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: An analysis of the numerical efficiency of trial wave functions applied to Quantum Monte Carlo method

Palavras-chaves em inglês: VQMC (Variational Quantum Monte Carlo), Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC), Wave function, Localized orbitals

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Rogério Custódio (orientador), Antônio Carlos Borin, Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

Data de defesa: 17/11/2006

“Só fazemos melhor aquilo
que repetidamente
insistimos em melhorar.
A busca pela excelência não deve
ser um objetivo, e sim um hábito.”

Aristóteles (384 -322 a.C.)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, pequena, grande guerreira, que, apesar de não entender nada de química, muito menos de química teórica, sempre esteve presente e participou de tudo.

Aos grandes amigos que aqui fiz, principalmente nas turmas 02 e 03.

Ao Mau, pela tranquilidade que trouxe ao meu coração e alma. Você me faz acreditar que vale a pena.

Ao Rogério, mestre, pai e amigo. Grande exemplo de pessoa e de profissional. Foi um honra ter convivido esses dois anos com uma pessoa tão brilhante quanto você.

À CAPES, FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro, sem os quais este trabalho não poderia ser concluído.

CURRICULUM VITAE

Juliana de Lima Paschoal
Rua Prof. Jorge Nogueira Ferraz, 302
Jd. Chapadão
13070-120 Campinas, SP
Telefone: (19) 97526688
e-mail: jupequena@uol.com.br
Brasileira, solteira, 26 anos.

Formação Acadêmica

Bacharelado em Química, Instituto de Química –Unicamp (2000 a 2003).
Licenciatura em Química, Instituto de Química – Unicamp (2000 a 2003).
Mestrado em Físico –Química, Instituto de Química – Unicamp (2004 – 2006).

Produção Científica

Iniciação Científica

“Determinação de contaminantes em lubrificantes por espectroscopia no infravermelho próximo”, sob orientação do Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi, de agosto/01 a agosto/02.

“Determinação da viscosidade de óleos lubrificantes usados utilizando espectroscopia no infravermelho médio e calibração multivariada”, sob orientação do Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi, de setembro/02 a agosto/03.

Participação em Congressos

Participação em três reuniões anuais da SBQ, em duas reuniões da SBQT e em dois Congressos internos da Unicamp.

Publicações

PASCHOAL, Juliana; BARBOZA, Fernando Dias; POPPI, Ronei Jesus. Analysis of contaminants in lubricant oil by near infrared spectroscopy and interval partial least-squares. Journal of near infrared spectroscopy, Chichester, v. 11, p. 211-218, 2003.

RESUMO

Uma estratégia recente denominada Monte Carlo Quântico (MCQ) permite acessar a função de onda exata de um sistema resolvendo a equação de Schrödinger. Dentre as alternativas de MCQ destacam-se o Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD). O MCQV determina o valor médio de qualquer propriedade atômica ou molecular associada a uma função de onda arbitrária empregando o algoritmo de Metropolis. O MCQD, por sua vez, baseia-se na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo através de um processo de difusão em equilíbrio com um processo cinético de primeira ordem.

Neste trabalho os objetivos são: a) comparar os efeitos de funções de base de Slater com diferentes expoentes nos níveis de teoria do MCQV e MCQD; b) testar funções de onda baseadas no modelo Hartree e Hartree-Fock no MCQV e MCQD e c) avaliar o efeito da localização de orbitais nestes métodos. Esses objetivos foram avaliados em átomos, moléculas diatômicas e alguns hidretos poliatômicos contendo elementos do segundo período da tabela periódica.

Inicialmente, usou-se de uma função de onda representada por um determinante de Slater com orbitais obtidos através da combinação linear de funções de Slater através do método Hartree-Fock. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram determinados através das Regras de Slater, otimização Hartree-Fock em ambiente molecular e otimização Hartree-Fock em ambiente atômico. O MCQV e o MCQD foram empregados para a obtenção da energia média do sistema. Posteriormente, substituíram-se as funções de Slater por funções STO-6G. Os mesmos expoentes do conjunto de base utilizados nos cálculos com funções de Slater foram empregados para os cálculos STO-6G. Finalmente, utilizou-se o produto de Hartree como função de onda para os cálculos MCQV e MCQD com as funções de base já mencionadas.

As principais conclusões desse trabalho são: a) o MCQD, conforme esperado, apresenta menores energias quando comparado ao MCQV; b) Cálculos MCQD usando determinante de Slater, conjunto de base com otimização de expoente para a molécula e átomo e nenhum fator de correção forneceu energias comparadas a Gaussianas do tipo

double-zeta no método coupled cluster incluindo excitações simples e duplas; c) Funções de base STO-6G devem ser utilizadas com cautela para representar funções STO; d) as energias calculadas através do produto de Hartree apresentam um comportamento que se distancia das funções Hartree-Fock quando orbitais localizados são usados; e) resultados melhores são esperados quando orbitais são auto-consistentes com respeito ao método de Hartree.

ABSTRACT

A recent strategy called Quantum Monte Carlo (QMC) allows to access the exact wave function of a system solving Schrödinger's equation. Among the alternatives of QMC, Variational Quantum Monte Carlo (VQMC) and Diffusion Quantum Monte Carlo (DQMC) are distinguished. VQMC determines the average value of any atomic or molecular property associated to an arbitrary wave function using Metropolis algorithm. DQMC, on the other hand, is based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation from a diffusion process in equilibrium with a first-order kinetic process.

In this work the objectives were: a) to compare the effect of the Slater basis set with exponents adjusted in different environments at the VQMC and DQMC levels of theory; b) to test wave functions based on the Hartree and Hartree-Fock models along with VQMC and DQMC; c) to evaluate the effect of orbital localization within these methods. These objectives are evaluated in atoms, diatomic molecules and some polyatomic hydrates containing elements from the second period of the Periodic Table.

Initially, a conventional wave function represented by a single Slater determinant is used with orbitals from the linear combination of Slater's functions from the Hartree-Fock method. The basis set exponents are determined from the Slater rules, Hartree-Fock atom optimized and Hartree-Fock molecule optimized. VQMC and DQMC yielded the average energy of each system. Later, Slater's functions are changed to the STO-6G basis functions. The same basis set exponents are applied for the STO-6G calculations. Finally, the Hartree product is used as a wave function for the VQMC and DQMC calculations with the same basis functions already mentioned.

The main conclusions from this work are: a) DQMC, as expected, presents lower energies when compared to VQMC; b) DQMC calculations using single Slater determinant and basis set with molecule and atom optimized exponents and no correlation factor provided energies compared to a Gaussian double zeta basis set at the coupled cluster including singles and doubles excitations level of theory; c) STO-6G must be used with caution in order to represent STO functions; d) the energies calculated with the Hartree product presented a behavior not far from the Hartree-Fock wave

functions when localized orbitals were used; e) better results are expected if orbitals are self-consistent with respect to the Hartree method.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O MODELO DE HARTREE DE PARTÍCULAS INDEPENDENTESERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.2. O MODELO DE FOCK E A CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	2
1.3. CORRELAÇÃO ELETRÔNICA.....	3
1.4. O MÉTODO MONTE CARLO	4
1.5. POSSIBILIDADES NUMÉRICAS PARA O MÉTODO MCQ	7
2. OBJETIVOS	9
3. METODOLOGIA E FORMALISMO.....	9
3.1. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL (MCQV)	10
3.2. FORMALISMO DE FOKKER-PLANCK.....	11
3.3. A FUNÇÃO DE ONDA TESTE	13
3.4. O CÁLCULO DOS VALORES ESPERADOS.....	15
3.5. FUNÇÃO GUIA.....	15
3.6. GERANDO DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE: O ALGORITMO DE METRÓPOLIS17	
3.7. AS FUNÇÕES DE BASE DE SLATER.....	17
3.8. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO (MCQD).....	18
3.9. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO E A LOCALIZAÇÃO DE ORBITAIS	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL UTILIZANDO FUNÇÃO DE ONDA HARTREE-FOCK E BASE DE SLATER	26
4.1.1.CONCLUSÃO.....	34
4.2. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO UTILIZANDO FUNÇÃO DE ONDA HARTREE-FOCK E BASE DE SLATER	35
4.2.1. COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ENERGIA CALCULADOS E OS VALORES DE ENERGIA DESCRITOS NA LITERATURA.....	45
4.2.2. CONCLUSÃO.....	49
4.3. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO UTILIZANDO FUNÇÃO DE ONDA HARTREE-FOCK E BASE DE STO-NG	51
4.3.1. COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ENERGIA CALCULADOS E OS VALORES DE ENERGIA OBTIDOS NA LITERATURA..... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
4.3.2. CONCLUSÃO.....	62
4.4. O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL UTILIZANDO FUNÇÃO DE ONDA HARTREE E BASE DE SLATER	63
4.4.1. EFEITOS DA LOCALIZAÇÃO E DELOCALIZAÇÃO DE ORBITAIS NAS SIMULAÇÕES MCQ	67

4.4.2. CONCLUSÃO.....	74
5. BIBLIOGRAFIA	75

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes esquemas ilustrativos dos métodos empregados em cada capítulo de resultados e discussão.	25
Tabela 2: Moléculas estudadas e seus respectivos comprimentos de ligação e configuração eletrônica ^{113,114}	27
Tabela 3: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_1 , τ (em s) e taxa de aceitação. Estes dados foram obtidos com o MCQV com funções de Slater com expoentes definidos pela regra de Slater e dados provenientes de cálculos Hartree-Fock da literatura ^{113,114} ..	28
Tabela 4: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_2 , τ (em s) e taxa de aceitação. Estes dados foram obtidos com o MCQV com funções de Slater com expoentes ajustados em ambiente atômico e dados provenientes de cálculos Hartree-Fock da literatura.	29
Tabela 5: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_2 , τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQV.....	33
Tabela 6: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_3 , (em u.a.) para base de Slater com expoente obtido segundo Regra de Slater, τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD	36
Tabela 7: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD	37
Tabela 8: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ajustado para a molécula, τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD.....	38
Tabela 9: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ζ ajustado para o átomo, fator de correlação, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD	44
Tabela 10: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método G3 ^{116,117}	46

Tabela 11: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método CCSD/6-31G ¹¹⁸	46
Tabela 12: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método G3 ^{116,117}	48
Tabela 13: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método CCSD/6-31G ¹¹⁸	49
Tabela 14: Comparação entre os Valores Exatos de Energia ⁹ e os obtidos com MCQD/ (ζ ajustado no átomo).....	49
Tabela 15: Expansão STO-6G para os orbitais atômicos 1s, 2s e 2p ¹¹⁹	52
Tabela 16: Resultados de Energia $\langle E \rangle$, (em u.a.) obtidos em nível Hartree-Fock e bases STO-6G com o programa Gaussian 2003.	52
Tabela 17: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_5 , (em u.a.), τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD com coeficientes de funções de bases STO-6G e expoentes baseados nas regras de Slater.	53
Tabela 18: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.), τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD com coeficientes de funções de bases STO-6G e expoentes ajustados para o átomo.....	53
Tabela 19: Valores de α e dos coeficientes de mistura para os orbitais 1s, 2s e 2p ¹²¹	59
Tabela 20: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.) com coeficientes de funções de bases STO-10G e expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV.....	60
Tabela 21: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.) com coeficientes de funções de bases STO-10G e expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD	61
Tabela 22: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD/STO-10G e o método G3 ^{116,117}	61

Tabela 23: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD/STO-10G e o método CCSD/10-G e CCSD(T)/6-31G ^{116,117}	61
Tabela 24: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_7 , (em u.a.) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes obtidos segundo a regra de Slater.	64
Tabela 25: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ajustados para o átomo.	64
Tabela 26: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ζ ajustados para o átomo. ...	71
Tabela 27: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ajustados para o átomo.	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diferença de energia entre os cálculos Hartree-Fock da literatura apresentados na Tabela 2 e os resultados obtidos com o MCQV com funções de Slater e expoentes ajustados através das regras de Slater.	29
Figura 2: Diferença de energia entre os cálculos Hartree-Fock da literatura apresentados na Tabela 3 e os resultados obtidos com o MCQV com funções de Slater e expoentes ajustados através para átomos.	30
Figura 3: Diferença energia entre os dados da literatura apresentados na Tabela 2 e 3 e os resultados obtidos com o MCQV (Regra de Slater e ζ ajustado para o átomo).	31
Figura 4: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de F_2 com expoente ζ obtido segundo Regra de Slater e com ζ ajustado para o átomo no MCQV.	32
Figura 5: Diferença energia entre os dados da literatura ¹¹⁵ apresentados na Tabela 5 e os resultados obtidos com o MCQV (ζ ajustado para o átomo).	33
Figura 6: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para o átomo e os resultados obtidos segundo a Regra de Slater no MCQD.	38
Figura 7: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para a molécula e os resultados obtidos segundo a Regra de Slater no MCQD.	39
Figura 8: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para a molécula e os resultados com expoente ζ ajustado para o átomo no MCQD.	40
Figura 9: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de C_2 com base de Slater e expoentes ajustados segundo regra de Slater, para o átomo e para a molécula no MCQD.	40
Figura 10: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de NH com base de Slater e com expoentes ajustados para o átomo no MCQD.	41
Figura 11: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de BH com base de Slater e com expoentes ajustados para o átomo no MCQD.	42

Figura 12: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de N ₂ com base de Slater e com ζ ajustado para o átomo no MCQV e MCQD.....	42
Figura 13: Comportamento da Energia Média acumulada do átomo de C com base de Slater e ζ ajustado para o átomo no MCQV e MCQD (com e sem fator de correção).....	45
Figura 14: Diferença de energia entre os dados do método G3 e os resultados com expoente ajustado para átomo no MCQD.....	47
Figura 15: Diferença de energia entre os dados do método CCSD/6-31G e os resultados com expoente ajustado para átomo no MCQD.....	48
Figura 16: Diferença de energia entre os dados de base STO-6G/Regra de Slater e os resultados de base STO-6G/com ajuste de expoentes em ambiente atômico no MCQD.	54
Figura 17: Diferença de energia entre os dados obtidos de base STO-6G (Tabela 17) e Slater (Tabela 6) ambas com Regra de Slater no MCQD.....	55
Figura 18: Diferença de energia entre os dados obtidos de base STO-6G (Tabela 18) e Slater (Tabela 7) ambas com ajuste de ζ para o átomo no MCQD.....	55
Figura 19: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de Be ₂ com diferentes coeficientes de funções de bases STO-6G no MCQD.....	56
Figura 20: Comparação entre o comportamento da Energia Média acumulada da molécula de HF com coeficientes de funções de bases STO-6G e com coeficientes de funções de bases de Slater no MCQD.....	57
Figura 21: Comparação entre o comportamento da Energia Média acumulada da molécula de BH com coeficientes de funções de bases STO-6G e com coeficientes de funções de bases de Slater no MCQD.....	57
Figura 22: Comportamento da Energia Média da molécula de NH ₃ , com base STO-10G, no MCQV e no MCQD.....	60
Figura 23: Diferença de energia entre os métodos G3, CCSD e CCSD(T)/631-G e o MCQD utilizando coeficientes de funções de bases STO-10G e ζ ajustado para o átomo.	62

Figura 24: Diferença de energia entre base Slater/Regra de Slater e Slater/com ajuste de ζ para o átomo no MCQV-Hartree.	65
Figura 25: Diferença de energia entre base Slater, com expoente obtido segundo regra de Slater, nos programas MCQV para Hartree e Hartree-Fock.....	66
Figura 26: Diferença de energia entre base Slater, com expoentes ajustados em átomos, nos programas MCQV para Hartree e Hartree-Fock.	66
Figura 27: Gráfico referente à Energia Média $\langle E \rangle$ por número de passos.	68
Figura 28: Gráfico referente ao no. de “walkers” por no. de passos.	68
Figura 29: Energias obtidas segundo Hartree e Hartree-Fock para orbitais localizados e delocalizados utilizando método de diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares.	69
Figura 30: Energias obtidas segundo Hartree e Hartree-Fock para localização de orbitais utilizando método de Boys.....	70
Figura 31: Diferença de energia entre o método Hartree-Fock e o método Hartree, ambos no MCQV.....	71
Figura 32: Comportamento da energia média acumulada do átomo de O , no MCQV e MCQD, utilizando método Hartree e Hartree-Fock e expoente ζ ajustado no átomo.	72
Figura 33: Diferença de energia entre o método Hartree-Fock e o método Hartree, ambos no MCQV para a H ₂ O e NH ₃	73
Figura 34: Comportamento da energia média acumulada da molécula de H ₂ O , no MCQV e MCQD, utilizando método Hartree e Hartree-Fock e expoente ζ ajustado no átomo. ...	74

1. Introdução

1.1. O Modelo de Hartree de Partículas Independentes

Dentre os modelos matemáticos utilizados para representar a estrutura eletrônica de sistemas microscópicos, um dos mais utilizados é o modelo proposto por D.Hartree¹⁻³ e aperfeiçoado por V.Fock^{4,5}. Na tentativa de solucionar o problema da separação das interações intereletrônicas, a aproximação de Hartree-Fock tornou-se um método padrão para iniciar qualquer estudo de representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas, etc.

O ponto de partida de grande parte das descrições quânticas está na utilização da equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano e Ψ é a função de onda que descreve o sistema. Uma primeira simplificação consiste em assumir que a equação de Schrödinger pode ser desacoplada em componentes eletrônicas e nucleares, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer⁶. Uma vez realizada esta separação pode-se concentrar esforços na solução da parte eletrônica ou nuclear. Por conveniência, neste trabalho a equação (1) será considerada como uma representação apenas da componente eletrônica.

Admitindo-se que a equação de Schrödinger possa ser resolvida exatamente para sistemas monoelétrônicos, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsões intereletrônicas. Na verdade, se este termo pudesse ser subdividido em componentes monoelétrônicas, a solução da equação de Schrödinger para um sistema contendo n elétrons seria dada por uma série de equações monoelétrônicas íntegro-diferenciais acopladas. Em outras palavras, ter-se-ia um conjunto de n equações do tipo:

$$\left(\hat{t}_i + \sum_{A=1}^M \hat{v}_{A_i}(\text{Ne}) + \hat{v}_i(\text{ee})\right)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2)$$

sendo que em unidades atômicas: $\hat{t}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2$ é o operador de energia cinética do i -ésimo

elétron, $\hat{v}_{Ai}(Ne) = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{Z_A}{r_{iA}}$ é o operador de atração do A -ésimo núcleo pelos i elétrons e

$\hat{v}_i(ee) = \sum_{j \neq i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}}$ corresponderia ao operador de repulsão eletrônica efetivo do i -ésimo

elétron. As funções ϕ_i , chamadas de funções orbitais, corresponderiam a funções monoelétrônicas representando o i -ésimo elétron com energia ε_i . A função de onda total passa então a ser escrita através de um produto de funções de um elétron como:

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_{n-1}(n-1)\phi_n(n) \quad (3)$$

Esta sugestão foi apresentada por Douglas R. Hartree^{1,2} e caracterizada como um modelo de partículas independentes, apresentando uma energia eletrônica total definida como:

$$E_{eletrônica} = T + V(Ne) + J \quad (4)$$

sendo T a energia cinética eletrônica total, $V(Ne)$ a energia de atração elétron núcleo total e J a energia coulombica de repulsão envolvendo todos os elétrons.

Neste modelo, efeitos de correlação eletrônica são omitidos completamente e a equação (4) reflete o fato de que as interações eletrostáticas estão representadas por um campo coulombico médio.

1.2. O Modelo de Fock e a Correlação Eletrônica

A aplicabilidade e qualidade dos resultados calculados em relação a dados experimentais para determinadas propriedades obtidas pelos cálculos de Hartree indicaram a necessidade de correções. Uma característica que deve ser incluída em uma função de onda representando uma distribuição de férmions é que ela deve ser anti-simétrica. Neste sentido, Fock alterou o modelo de partículas independentes de Hartree considerando a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria da função de onda^{4,5}. As diferenças mais significativas entre os modelos de Hartree e Fock estão: a) na

representação da função de onda, que passou a ser escrita por um determinante de spin-orbitais (ϕ'):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(n)!}} \begin{vmatrix} \phi'_1(1) & \phi'_1(2) & \cdots & \phi'_1(n) \\ \phi'_2(1) & \phi'_2(2) & \cdots & \phi'_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi'_n(1) & \phi'_n(2) & \cdots & \phi'_n(n) \end{vmatrix} \quad (5)$$

e b) na energia eletrônica total, que no método de Fock adquiriu um termo adicional denominado de energia de troca (K), ou seja,

$$E_{\text{eletrônica}} = T + V(Ne) + J - K. \quad (6)$$

Este termo de troca está associado à inclusão de efeitos de correlação eletrônica entre elétrons de spins paralelos ⁶. Conseqüentemente, lacunas podem ser identificadas imediatamente nos dois métodos. No modelo de Hartree verifica-se a completa ausência de correlação eletrônica e no modelo de Hartree-Fock a ausência de efeitos de correlação entre elétrons com spin opostos. Embora valores absolutos de diversas propriedades, como a energia, calculadas pelo método de Hartree ou Hartree-Fock correspondam freqüentemente a quase totalidade da grandeza, em propriedades que dependam de valores relativos os efeitos de correlação eletrônica podem se tornar extremamente significativos. Para que sejam calculadas propriedades levando-se em consideração efeitos de correlação de maneira completa é necessária à utilização de métodos mais elaborados.

1.3. Correlação Eletrônica

O método Hartree-Fock é um dos métodos mais empregados atualmente, mas revelou-se limitado para descrever propriedades como, por exemplo, a dissociação molecular. Essa limitação está diretamente associada à substituição da interação eletrostática pelo campo médio. A posição de cada elétron tem um vínculo local com a dos demais, o que o modelo de campo médio não reproduz. Essa dependência da posição dos elétrons é conhecida como correlação eletrônica, que muitas vezes é decisiva para a

previsão da reatividade molecular. Por isso, a sua descrição se tornou um dos problemas centrais da química quântica.

A energia de correlação eletrônica (E_{corr}) para um estado do sistema é definida como a diferença entre o autovalor exato não-relativístico do Hamiltoniano (E) e o valor esperado da energia na aproximação Hartree-Fock (ϵ_{tot})⁶, expressa por:

$$E_{corr} = E - \epsilon_{tot} \quad (7)$$

As formas mais usuais para a obtenção das funções de onda correlacionadas no esquema autoconsistente são as teorias de perturbação^{7,8} de muitos corpos, o método de interação de configurações, o método *coupled clusters* e, mais recentemente, a teoria do funcional densidade.

1.4. O Método Monte Carlo

Dentre os diversos modelos existentes para tratar de forma completa problemas de estrutura eletrônica, um dos mais promissores é o método Monte Carlo Quântico^{9,10}. Com uma sistemática totalmente diferente das utilizadas usualmente para resolver a equação de Schrödinger⁶, verifica-se que este método vem se destacando pela simplicidade de seus algoritmos e precisão possível de ser alcançada na determinação de propriedades atômicas e moleculares. O uso do MCQ está em expansão devido às constantes^{11,12,13} inovações. Este crescente interesse é reflexo direto da disponibilidade e do contínuo desenvolvimento dos recursos computacionais que permitiram este tipo de cálculo sofisticado, não apenas para pequenas moléculas¹⁴, mas também para grandes^{15,16} e variados^{17,18} sistemas moleculares. Alguns estudos recentes exemplificam a dimensão atual de aplicação do MCQ: excitação eletrônica em porfírina¹⁹, formação de dímeros uracil-água em nanogotas de hélio²⁰ e cálculo de propriedades óticas de nanopartículas (diamantóides: C₁₀H₁₆, C₁₄H₂₀, C₂₆H₃₂, C₆₆H₆₄, C₁₀H₁₆ e C₈₇H₇₆)²¹.

Existem diferentes alternativas para a realização de cálculos Monte Carlo Quântico. As duas mais utilizadas e que serão exploradas neste trabalho são os métodos Monte Carlo Quântico Variacional²²⁻²⁹ e o Monte Carlo Quântico de Difusão³⁰⁻³⁸.

No método Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) os valores esperados são calculados via integração de Monte Carlo sobre o espaço 3N-dimensional de coordenadas

eletrônicas. Mais sofisticado, o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) é um projetor aproximado em que um processo estocástico de evolução do tempo imaginário é usado para melhorar uma distribuição de configurações.

Em 1965 McMillan foi o primeiro a usar o MCQV em seu estudo de He líquido³⁹. Uma das primeiras aplicações para sistemas de muitos férmions foi devido a Ceperley, Chester e Kalos⁴⁰ em 1977. Em um cálculo muito simples de Donsker e Kac⁴¹ foi usado um tipo de método projetor de Monte Carlo, porém seu algoritmo foi ineficiente e falhou para potenciais irrestritos tais como a interação de Coulomb. Kalos^{42,43} desenvolveu o método projetor de Monte Carlo Função de Green, e melhorou enormemente sua eficiência introduzindo o conceito de amostragem preferencial (importance sampling), em que uma função de onda teste (ou guia)⁴⁴⁻⁴⁶ é usada para guiar os movimentos no Monte Carlo⁴⁷. O algoritmo para MCQD pode ser encontrado em artigos de J. B. Anderson^{37,48}, Grimm e Storer⁴⁹ e Umrigar e colaboradores⁵⁰ e pode ser visto como uma aproximação precisa e conveniente para o algoritmo Monte Carlo Função de Green. A amostragem preferencial (importance sampling) foi introduzida no algoritmo MCQD por Grimm e Storer em 1971⁴⁹.

Devido à natureza fermiônica da função de onda multieletrônica, esta deve apresentar regiões positivas e negativas. Este simples fato gera o problema do sinal fermiônico⁴⁶⁻⁵¹ que predomina em todos os métodos MCQ de projeção. A procura por soluções exatas para o problema do sinal da função de onda é muito ativa uma vez que não existe uma solução exata inteiramente satisfatória. As simulações de MCQD de grandes sistemas usam a aproximação do nó fixo^{31,35,52-54} de Anderson³⁷. Uma função de onda teste multieletrônica é escolhida e usada para definir uma superfície nodal teste. A superfície nodal teste de uma função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ é uma superfície de $(3N-1)$ dimensões em que $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = 0$ e que muda de sinal. O algoritmo MCQD de nó fixo projeta a função de onda multieletrônica com o menor valor esperado possível para a energia consistente com aquela superfície nodal fixa. Os resultados não são exatos a menos que a superfície nodal teste seja exata, mas o método de nó fixo é computacionalmente estável e a energia calculada é variacional e, freqüentemente, muito precisa.

O algoritmo MCQD de nó fixo com amostragem preferencial para férmions foi aplicado primeiro para o gás de elétrons por Ceperley e Alder⁵⁵, além de aplicações para sólidos com átomos leves como o Hidrogênio⁵⁶ e sólidos com átomos mais pesados⁵⁷. Importantes desenvolvimentos dos métodos têm incluído a introdução de técnicas de minimização da variância para ajustar funções de onda testes^{58,59} e o uso de pseudopotenciais não-locais em cálculos MCQV e MCQD⁶⁰⁻⁶³. Estas melhorias têm estimulado aplicações para uma ampla série de sistemas.

Os métodos MCQV e MCQD são melhores ajustados para cálculos de energias porque estes têm a vantagem da propriedade de variância nula; como a função de onda teste se aproxima ao estado fundamental exato, as flutuações estatísticas na energia tendem a zero. Outros valores esperados do estado fundamental, tais como funções de correlação estática, podem ser calculadas, porém, a ausência de uma propriedade de variância nula torna isso mais difícil.

Os métodos MCQV e MCQD são bem menos adaptados para o estudo de estados excitados, porém, têm sido usados com sucesso para cálculos de um grande número de propriedades do estado excitado de átomos^{54,64}, moléculas⁶⁵⁻⁶⁷ e sólidos⁶⁸⁻⁷¹. Vários artigos de revisão exploram mais a fundo outras aplicações para o MCQ^{72,73}.

Por fim, funções de onda testes acuradas são importantes para proporcionar alta precisão com um custo computacional razoável. Porém, considerando que as configurações no MCQD são geradas estocasticamente, os resultados são pouco dependentes de erros causados pelo limitado número de funções de bases.

A função de onda teste mais usual na literatura tem um problema de interpretação física, isto é, ela não é consistente matematicamente e fisicamente, por exemplo, elas são incompatíveis com o princípio de exclusão de Pauli. Levando-se este argumento em conta, Custodio e Politi⁷⁴ introduziram o conceito de matriz densidade no MCQV, sendo que tal conceito além de ser consistente fisicamente gerou bons resultados para a energia do estado fundamental de átomos e moléculas diatômicas.

Desta forma, pode-se verificar que o método Monte Carlo Quântico⁷⁵ simplifica a resolução de problemas associados a sistemas com grande número de graus de liberdade e representados por integrais multidimensionais, que podem ser resolvidas determinando-se valores da propriedade desejada através de uma média aritmética. Dessa forma, quanto

maior o número de pontos, melhor a estimativa da média, diminuindo-se o erro no cálculo da integral.

1.5. Possibilidades Numéricas para o Método MCQ

Conforme descrito acima, a questão do uso de funções de onda mais simples que permitam realizar simulações de maneira mais eficiente e rápida é uma questão em aberto no método Monte Carlo Quântico. Eventualmente, se o uso do produto de Hartree for possível de ser utilizado para realizar as simulações MCQ, as simulações para sistemas grandes terão um ganho significativo em termos de desempenho computacional. As funções de onda de Hartree e Hartree-Fock diferem fundamentalmente pela inclusão ou não da anti-simetria, que leva no modelo de Hartree-Fock a consideração de efeitos de correlação eletrônica entre elétrons com spins paralelos. As funções de onda de Hartree não levam em conta qualquer efeito de correlação eletrônica.

Ambos os métodos apresentam uma dependência comum. Considerando a solução de Roothaan de expandir os orbitais em termos de combinações lineares de funções de base, os cálculos Hartree e Hartree-Fock na versão empregando a combinação linear das funções de base são dependentes do número e tipo de funções de base e dos coeficientes de combinação linear. Enquanto os coeficientes de combinação linear podem ser determinados variacionalmente, o número de funções de base é determinado empiricamente e o tipo de funções de base é determinado pela conveniência computacional de possibilitar a solução de integrais de um e dois elétrons de forma precisa e rápida. Um fato bem conhecido em problemas de estrutura eletrônica é a determinação de integrais de dois elétrons e integrais com mais de dois centros. Este fato é um dos principais responsáveis pela popularização do uso das funções gaussianas em programas de mecânica quântica. Entretanto, no método Monte Carlo Quântico, como ficará evidente adiante, as integrais de repulsão eletrônica ou de mais de dois centros são resolvidas através das definições clássicas dos respectivos operadores multiplicativos e não constituem dificuldade para serem resolvidos por mais complicada que seja a função de onda. O termo mais complicado a ser resolvido corresponde à aplicação do laplaciano e/ou gradiente sobre a função de onda teste. Desta forma, utilizando-se a expansão de

funções de base para representar orbitais, no MCQ pode-se utilizar funções de base mais precisas, como as funções hidrogenóides ou de Slater. Na prática, grande parte das simulações MCQ faz uso de funções de base de Slater para representar os respectivos orbitais dos seus sistemas. Neste caso, surgem dois problemas convencionais: a) como obter os coeficientes de combinação linear Hartree-Fock com funções de Slater? e b) quais expoentes devem ser utilizados nos conjuntos de base?

Para a primeira questão a solução mais simples corresponde ao uso de qualquer dos programas de estrutura eletrônica que empregam funções gaussianas e determinar os coeficientes de combinação linear dos orbitais através de funções de base do tipo STO-nG. Estes conjuntos de base correspondem à tentativa de reproduzir o comportamento de funções de Slater através da combinação de funções gaussianas. O número N indica o número de funções gaussianas necessárias para representar uma função de Slater. Quase todos os programas de estrutura eletrônica com funções STO-NG apresentam duas alternativas: STO-3G e STO-6G. A representação mais precisa de uma função de base de Slater é sem dúvida a STO-6G. Porém, esta representação não está isenta de erros e uma avaliação sistemática inexistente na literatura.

Para a segunda questão, utilizando-se funções de base de Slater ou STO-6G implicam na determinação de expoentes que representem os elementos da tabela periódica. Os expoentes de funções de base mínima podem ser determinados a partir das regras de Slater ⁷⁶, ajuste em ambiente atômico e ajuste em ambiente molecular, sendo esses dois últimos ajustes variacionais. O nível de esforço computacional para a determinação dos expoentes das primitivas segue a seqüência apresentada. A questão que se pode formular é: considerando que o MCQD permite a obtenção de resultados além da função de onda teste, qual o ganho em termos de precisão numérica de realizar simulações com funções de Slater com expoentes provenientes de regras de Slater ou ajustados em diferentes ambientes?

2. Objetivos

Em função do exposto acima, definem-se como objetivos desta dissertação:

- Comparar o desempenho de funções de base do tipo STO-NG e STO com expoentes determinados pelas regras de Slater, ajustados em ambientes atômicos e moleculares no MCQV e no MCQD.
- Testar funções de onda provenientes do método de Hartree-Fock e realizar simulações no MCQV e no MCQD empregando o modelo de Hartree e Hartree-Fock.
- Avaliar o efeito da localização de orbitais e sua influência na eficiência e evolução das simulações MCQV e MCQD.

Estes objetivos serão analisados principalmente em moléculas diatômicas contendo elementos do segundo período da tabela periódica e, eventualmente, em átomos e alguns hidretos poliatômicos.

3. Metodologia e Formalismo

O Método Monte Carlo recebe a designação particular de Método Monte Carlo Quântico ^{9,10,77,78} quando empregamos essa técnica para resolver a equação de Schrödinger. De maneira geral, existem maneiras distintas de efetuar tal resolução. Duas das mais utilizadas são: o método Monte Carlo Quântico Variacional e o método Monte Carlo Quântico de Difusão. Independente da maneira com que o método é empregado, o fundamento se mantém, ou seja, equações integrais são resolvidas, ao invés de diferenciais.

No método Monte Carlo Variacional, procura-se determinar o valor médio de qualquer propriedade atômica ou molecular definida por um operador \hat{O} , conhecendo-se uma função de onda arbitrária que possa descrever o sistema, integrando-se a equação:

$$\langle O \rangle_m = \frac{\int \Psi_m^* \hat{O} \Psi_m d\tau}{\int \Psi_m^* \Psi_m d\tau} \quad (8)$$

A característica desse método está na maneira como a integral acima é resolvida.

O método Monte Carlo de Difusão, por sua vez, baseia-se na grande semelhança existente entre a equação de Schrödinger dependente do tempo e a equação que descreve um processo de difusão.

Uma das grandes vantagens do método Monte Carlo Quântico corresponde à facilidade computacional do uso de funções de onda explicitamente correlacionadas para o método Monte Carlo Quântico Variacional. Outra vantagem é a projeção da função de onda exata através do método Monte Carlo Quântico de Difusão.

3.1. O Método Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV)

O MCQV ^{30-27, 79} conta com o método variacional para encontrar a energia do estado fundamental de sistemas da mecânica quântica. Escolhe-se uma função de onda parametrizada e variam-se os parâmetros para obter um limite superior da energia do sistema em estudo. Para encontrar o valor esperado da energia de N partículas exige-se a minimização da integral de $3N$ dimensões:

$$E = \frac{\int \Psi^*(\vec{x}) \hat{H} \Psi(\vec{x}) d\vec{x}}{\int \Psi^*(\vec{x}) \Psi(\vec{x}) d\vec{x}} \quad (9)$$

sendo \vec{x} o vetor das coordenadas eletrônicas de $3N$ dimensões, isto é, $\vec{x} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Já que o custo computacional é alto para se calcular uma integral multidimensional através de um método convencional de malha fixa (Regra do trapézio ou Simpson, por exemplo) faz-se uso da aproximação de Monte Carlo.

Utilizando-se o algoritmo de Metrópolis, a integral de uma função pode ser calculada acumulando-se a média da função sobre os pontos de um caminho aleatório no espaço de configuração.

Dada a integral que se deseja calcular é possível dividir o integrando no produto de uma função de distribuição de probabilidade $\rho(\vec{x})$ e uma função $f(\vec{x})$ de diferentes formas, e seria sensato escolher uma boa forma para $\rho(\vec{x})$ assim como amostrar preferencialmente o valor da integral (amostragem preferencial). O objetivo é escolher a distribuição $\rho(\vec{x})$ para fazer com que $f(\vec{x})$, a parte restante do integrando, seja tão suave

quanto possível. Quanto menor a variância no cálculo da integral, mais suave será $f(\bar{x})$ e o resultado estará próximo do exato.

O MCQV usa diretamente a integração probabilística e a aplica na equação (9). Uma função de onda teste $\Psi(\bar{x})$ é usada como uma aproximação para a função de onda de muitos corpos verdadeira. Assim, um limite superior para a energia E_0 do estado fundamental é obtido:

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \hat{H} \Psi_T(\bar{x}) d\bar{x}}{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \Psi_T(\bar{x}) d\bar{x}} \quad (10)$$

Dividindo e multiplicando o lado esquerdo do operador \hat{H} por Ψ_T obtém-se:

$$\langle E \rangle_{MCV} = \frac{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \Psi_T(\bar{x}) \left(\frac{\hat{H} \Psi_T(\bar{x})}{\Psi_T(\bar{x})} \right) d\bar{x}}{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \Psi_T(\bar{x}) d\bar{x}} = \frac{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \Psi_T(\bar{x}) E_L(\bar{x}) d\bar{x}}{\int \Psi_T^*(\bar{x}) \Psi_T(\bar{x}) d\bar{x}} \quad (11)$$

sendo $E_L(\bar{x}) = \frac{\hat{H} \Psi_T(\bar{x})}{\Psi_T(\bar{x})}$ a densidade da energia local do sistema em estudo ou outra propriedade caso o hamiltoniano seja substituído pelo respectivo operador da propriedade desejada.

3.2. Formalismo de Fokker-Planck

A aplicação do algoritmo de Metropolis diretamente nas equações do MCV provoca uma alta taxa de configurações rejeitadas, num conseqüente desperdício computacional. Isto ocorre como resultado do deslocamento aleatório utilizado na geração das configurações. Esta estratégia, que desconsidera a forma da função peso, cria um número considerável de configurações pouco importantes para a média, sendo sua maioria descartada na etapa de aceitação-rejeição do próprio algoritmo de Metropolis.

Uma alternativa para incrementar esta criação de configurações está fundamentada na equação de difusão de Fokker-Planck para o modelo contínuo da matéria:

$$\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = \sum_i \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 A_{i(x)}}{\partial x^2} - \frac{\partial F_{i(x)}}{\partial x} \right] p_{(x|y;t)} \cdot \quad (12)$$

Esta equação descreve a evolução temporal da distribuição de probabilidade p . Nessa descrição, foi considerado que os eventos seguem uma seqüência de natureza markoviana, em que a probabilidade de ocorrência de um evento descrito por um conjunto de coordenadas genéricas x após um tempo t , depende apenas da probabilidade de ocorrência do evento imediatamente anterior, descrito pela coordenada genérica y . O primeiro termo à direita descreve o processo de difusão e o segundo termo é uma consequência de uma força, contrária ao movimento de difusão. Os coeficientes $A_{i(x)}$ e $F_{i(x)}$ são escolhidos de acordo com o modelo empregado para representar o sistema de interesse. A similaridade entre esta equação e a equação de Schrödinger dependente do tempo sugere que $A_{i(x)} = 1$:

$$\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = \sum_i \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 p_{(x|y;t)}}{\partial x^2} - \frac{\partial (F_{i(x)} p_{(x|y;t)})}{\partial x} \right]. \quad (13)$$

A estabilidade dos sistemas microscópicos está associada ao estado estacionário desses sistemas. Nesse caso, a função distribuição de probabilidade $f_{(x)} = \Psi_{(x)}^2 / \int \Psi_{(x)}^2 dx$, e a convergência para esse estado é alcançada fazendo $\partial p_{(x|y;t)} / \partial t = 0$:

$$\sum_i \left[\frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} - \frac{\partial (F_{i(x)} f_{(x)})}{\partial x} \right] = 0. \quad (14)$$

Esta soma é nula para a condição:

$$\frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} = f_{(x)} \frac{\partial F_{i(x)}}{\partial x} + F_{i(x)} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x}. \quad (15)$$

A função $F_{i(x)}$ assume a forma $F_{i(x)} = g_{(x)} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x}$ para que surja a 2ª derivada da função f à direita da expressão 15, caso contrário à igualdade nunca seria estabelecida. Fazendo-se essa substituição:

$$\frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} = f_{(x)} \frac{\partial g_{(x)}}{\partial x} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x} + f_{(x)} g_{(x)} \frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} + g_{(x)} \left(\frac{\partial f_{(x)}}{\partial x} \right)^2. \quad (16)$$

A igualdade acima exige que $g_{(x)} = 1/f_{(x)}$. Desta forma, a função $F_{i(x)}$ fica sendo definida como:

$$F_{i(x)} = \frac{1}{f_{(x)}} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x} = 2 \frac{\partial \Psi_{(x)}}{\partial x} \frac{1}{\Psi_{(x)}}. \quad (17)$$

3.3. A Função de Onda Teste

Como em todo método variacional, uma função de onda bem otimizada ^{6,9,55,80,81} corresponde àquela com energia mais baixa. No MCQ uma função de onda tem o papel adicional de: reduzir a variância na energia local, significando simulações mais curtas para obter um erro estatístico desejado e fornecer propriedades nodais corretas para a função de onda, resultando em conseqüências no método Monte Carlo Quântico de Difusão.

Para um sistema com N elétrons, a função de onda anti-simétrica mais simples é um determinante de Slater, construído a partir de orbitais de uma partícula:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \cdots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (18)$$

A aproximação de Hartree-Fock assume que a função de onda de N -elétrons consiste de um único determinante de Slater. Após a otimização dos orbitais de uma partícula, a energia variacional típica para essa aproximação pode chegar a 99% do valor experimental. Apesar desse valor parecer muito bom, a diferença de 1% representa o que chamamos de energia de correlação. Como o próprio nome dessa energia sugere, o efeito não incluído na função de onda determinada pela aproximação de Hartree-Fock é a correlação elétron-elétron.

Um outro efeito que não pode ser desprezado é o de que a função de onda de muitos corpos deve satisfazer “condições de cúspide”. Quando a distância entre duas partículas, dois elétrons ou um elétron e um núcleo se aproxima de zero, a energia cinética deve compensar a divergência observada pela energia potencial. Assim, para cancelar tal singularidade, a função de onda teste Ψ deve satisfazer as seguintes condições:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = \begin{cases} 1/2 \text{ para spins paralelos} \\ 1/4 \text{ para spins anti - paralelos} \end{cases} \\ \left. \frac{\partial \ln \Psi}{\partial r_{il}} \right|_{r_{il}=0} = -Z_l \end{array} \right. \quad (19)$$

sendo r_{ij} a distância entre dois elétrons e r_{il} a distância entre um elétron e um núcleo. Uma boa função de onda deve incluir essas condições de cúspide.

Como um único determinante não é uma boa descrição para alguns sistemas eletrônicos, podemos escrever a função de onda do estado fundamental de qualquer Hamiltoniana eletrônica como uma combinação linear de determinantes de Slater. Em termos de MCQ, o papel dos determinantes é melhorar os nós da função de onda e reproduzir a condição de cúspide. Entretanto, também é possível a reprodução exata das condições de cúspide sem correção dos nós da função de onda. Neste caso, a função de onda teste usualmente empregada no MCQ é um produto entre dois determinantes de Slater e uma função descrevendo a correlação entre pares de partículas:

$$\Psi = \det(\uparrow) \det(\downarrow) \sum_{i>j} U(r_{ij}) \quad (20)$$

em que, $U(r) = ar/(1+br)$ é a forma funcional da função de correlação, a e b são parâmetros ajustáveis e $\det(\uparrow)$ e $\det(\downarrow)$ são determinantes de Slater para elétrons de spin α e β , respectivamente. O parâmetro b corresponde a uma medida do que se denomina de buraco de correlação e a é ajustado para satisfazer as condições de cúspide entre pares de elétrons (19). Este tipo de função de onda satisfaz a condição de cúspide exatamente sem a necessidade de uma grande expansão de determinantes de Slater. Além disso, a inclusão dessa função de correlação abaixa a energia de maneira significativa.

No entanto, os nós da função de onda não são melhorados, apesar da redução da variância da energia e, conseqüentemente, do tempo computacional. A forma funcional da função de correlação descreve exatamente as condições de cúspide, mas em geral, não descreve a forma do buraco de correlação. Nesse sentido, a função de correlação pode ser melhorada com o uso de funções mais flexíveis, com mais parâmetros ajustáveis e mais termos de correlação de ordem superior (correlação entre três elétrons e entre dois

elétrons e o núcleo, por exemplo). Tais formas permitem uma grande melhoria da energia do estado fundamental, ficando aberta a questão de como melhorar os nós da função de onda.

3.4. O Cálculo dos Valores Esperados

Para calcularmos o valor esperado da energia, temos que, a cada passo da simulação de Monte Carlo Quântico, calcular a energia local referente à configuração R_m escolhida no passo m da simulação, isto é:

$$E_L(R_m) = \hat{H}\Psi(R_m)/\Psi(R_m) = \hat{T}\Psi(R_m)/\Psi(R_m) + V(R_m) \quad (21)$$

O cálculo da energia potencial é trivial, restando apenas calcular a energia cinética local, que é dada por:

$$\frac{\hat{T}\Psi(R_m)}{\Psi(R_m)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} [\nabla_i^2 \ln \Psi + (\nabla_i \ln \Psi) \cdot (\nabla_i \ln \Psi)] \quad (22)$$

3.5. Função Guia

O uso de uma função de onda guia pode ser útil no MCQV. A idéia é usar a distribuição de probabilidades auxiliar, cujo cálculo seja mais rápido que o cálculo da função de onda teste e calcular os valores esperados uma vez a cada m passos do caminho aleatório, ao invés de passo a passo. Suponha que se tenha uma função guia $\Psi_G(R)$ e que se faça uma amostragem de acordo com $|\Psi_G(R)|^2$. O valor esperado de energia será então:

$$\langle E_L \rangle = \frac{\int dR |\Psi_G(R)|^2 w(R) E_L(R)}{\int dR |\Psi_G(R)|^2 w(R)} = \frac{\sum_{i=1}^M w(R_i) E_L(R_i)}{\sum_{i=1}^M w(R_i)} \quad (23)$$

sendo $w(R_i) = \frac{|\Psi|^2}{|\Psi_G|^2}$. Suponha que a correlação entre dois pontos adjacentes no caminho

aleatório, ρ_1 , seja próximo de 1, enquanto ρ_m , a correlação após m passos seja próxima de zero. Após n passos, com E_L calculado a cada passo, a variância da energia local será dada por:

$$\text{var}[E_L]_1 = \frac{\hat{\sigma}^2}{N} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^m \rho_k\right), \quad (24)$$

Em que $\hat{\sigma}^2$ é a variância de $E_L(x)$. Se calcularmos E_L a cada m passos a variância será dada por:

$$\text{var}[E_L]_m = \frac{m\hat{\sigma}^2}{N} \left(1 + 2 \sum_{k=1}^m \rho_k\right), \quad (25)$$

mas como $\rho_k \approx 0$, então:

$$\text{var}[E_L]_m \approx \frac{m\hat{\sigma}^2}{N}. \quad (26)$$

E a razão entre as variâncias calculadas pelos dois métodos é dada por:

$$\frac{\text{var}[E_L]_m}{\text{var}[E_L]_1} = \frac{m}{\left(1 + 2 \sum_{k=1}^m m_{k=1}^m \rho_k\right)} \quad (27)$$

Observando-se os casos extremos, isto é, assumindo-se que todas as correlações sejam próximas de zero ou de um, com $\rho_k = 1$, chega-se a conclusão que o maior valor para esta razão é $m=3$ e o menor é $1/2$. Ambos os casos não são realísticos, pois se está assumindo que o caminho aleatório é completamente correlacionado ou a correlação é inexistente. O caso intermediário, $\rho_k = 1/2$, é mais realístico e a razão entre as variâncias é em torno de 1. Assim, não está claro se existe alguma vantagem em usar a função guia, já que a variância continua da mesma ordem. Porém, se o cálculo de Ψ_G for g vezes mais rápido que o cálculo de Ψ , então E_L pode ser calculado com uma frequência g vezes maior. Dessa forma, a razão entre as variâncias passa a ser:

$$\frac{\text{var}[E_L]_m}{\text{var}[E_L]_1} = \frac{m}{\left(1 + 2 \sum_{k=1}^m m_{k=1}^m \rho_k\right)} \approx \frac{1}{g} \quad (28)$$

para tempo de computação idênticos. Alguns cuidados devem ser tomados na construção

de uma função guia. Primeiro, a razão $w(R_i) = \frac{|\Psi|^2}{|\Psi_G|^2}$ deve ser bem comportada para

evitar flutuações na energia local, portanto, não aumentar a variância. Segundo, é necessário fazer um balanço entre a complexidade da função de onda e a precisão desejada no cálculo.

3.6. Gerando Distribuições de Probabilidade: O Algoritmo de Metrópolis

O algoritmo de Metrópolis ^{72,77,82-84} permite gerar uma seqüência de configurações $\{R_1, \dots, R_{i-1}, R_i, R_{i+1}, \dots, R_m\}$ que se apresentam de acordo com uma dada distribuição de probabilidades $P(R)$.

A partir de uma configuração R_i , a próxima configuração na seqüência será gerada segundo o seguinte procedimento:

- Fazer um movimento tentativo para uma nova configuração R' , de acordo com uma probabilidade de transição $T(R_i \rightarrow R')$.
- A configuração é aceita ou rejeitada de acordo com a função de aceitação $A(R_i \rightarrow R') = \min[1, \{P(R')T(R' \rightarrow R_i)/P(R_i)T(R_i \rightarrow R')\}]$

Caso A seja maior que um número aleatório entre 0 e 1, a configuração teste é aceita como a próxima configuração na seqüência ($R_{i+1} = R'$). Caso contrário, a configuração é rejeitada e preserva-se a configuração ($R_{i+1} = R$).

Esse procedimento gera um caminho aleatório que pode ser identificado como uma cadeia de Markov ⁸⁵, uma vez que o resultado de cada movimento depende somente da configuração imediatamente anterior.

3.7. As Funções de Base de Slater

Funções de base em coordenadas esféricas polares podem ser representadas da seguinte forma:

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (29)$$

sendo: $Y_{lm}(\theta, \phi)$ os conhecidos harmônicos esféricos e n e l são números inteiros denominados de números quânticos.

Um dos primeiros casos de funções de base bem sucedidas, no sentido de simplificar a determinação das integrais de energia, foram as funções de Slater (STO – Slater Type Orbital) ^{76,86,87,88}. Sua representação matemática corresponde à apresentada pela equação (29), porém substituindo-se a parte radial por:

$$R_n(r, \zeta) = N(n, \zeta)r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (30)$$

sendo $N(n, \zeta)$ um fator de normalização correspondendo a:

$$N(n, \zeta) = \left(\frac{2}{\zeta}\right)^{(n+1/2)} / [(2n)!]^{1/2} \quad (31)$$

ζ é um parâmetro que deverá ser ajustado e função de algum critério predeterminado. As funções de Slater correspondem a funções de base não-ortogonais.

As STOs utilizadas nesse projeto foram definidas em coordenadas cartesianas e correspondem a $\chi_s = x^a y^b z^c r^k e^{-\zeta r}$, sendo a , b , c e k conjuntos de números inteiros maiores ou iguais a zero. Estes números não podem ser associados a números quânticos, embora caracterizem a simetria das funções de base. Como as funções de base utilizadas são todas de qualidade “single-zeta”, foram utilizados três tipos de expoentes: os otimizados para o átomo, para a molécula e os definidos pela regra de Slater ⁷⁶:

$$\zeta = \frac{Z - s}{n}$$

em que s é uma constante de blindagem, n é o número quântico principal e Z é o número atômico.

Um outro conjunto de base bastante divulgado na literatura corresponde ao conjunto STO- nG ⁸⁹, em que $n=2,3,\dots$. A obtenção dos coeficientes de mistura das funções gaussianas neste caso não é feita no sentido variacional, mas sim procurando minimizar o desvio entre a função de Slater em questão e o conjunto de funções gaussianas que procurarão reproduzir as suas características.

Uma vez definido o tipo de função de base a ser utilizada, a pergunta que surge naturalmente é como estas funções poderão ser adaptadas aos sistemas de interesse? Para adaptar-se uma única função ou um conjunto de funções é necessário definir-se critérios de ajuste.

3.8. O Método Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD)

Apesar do MCQV ser simples e gerar respostas precisas se a função de onda for bem otimizada, algumas vezes torna-se difícil a inclusão de todos os efeitos desejados na função de onda. Nesse sentido, existe uma classe de métodos do tipo Monte Carlo Quântico que projetam o estado fundamental a partir da função de onda teste. Entre eles encontra-se o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) ^{26,30,31-44,37,90-100}.

Nesse método, o estado fundamental de um sistema eletrônico é encontrado por meio do processo desenvolvido pela aplicação da técnica de integração de Monte Carlo na equação que descreve o fenômeno de difusão, por causa da semelhança matemática da expressão que regem esses dois sistemas.

Dado um sistema unidimensional, a energia desse sistema pode ser obtida pela equação:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_{(x)}^* \Psi_{(x)} \frac{\hat{H} \Psi_{(x)}}{\Psi_{(x)}} dx}{\int \Psi_{(x)}^* \Psi_{(x)} dx} = \frac{\int \Psi_{(x)}^* \Psi_{(x)} E_L dx}{\int \Psi_{(x)}^* \Psi_{(x)} dx} = \langle E_L \rangle_{\Psi^2} \quad (32)$$

sendo o índice Ψ_2 em $\langle E_L \rangle$ a médias das energias locais resultante da função guia.

A amostragem torna-se mais eficiente se inicialmente for considerado que cada partícula do *ensemble* tem um deslocamento aleatório com igual probabilidade para qualquer lado do eixo x . A função de onda tentativa produz uma distribuição que pode ser obtida a partir da densidade de partículas dependente do tempo ($\rho_{(x,t)}$) que, por sua vez, é apropriadamente descrita pela equação de difusão:

$$\frac{\partial \rho_{(x,t)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_{(x,t)}}{\partial x^2}, \quad (33)$$

sendo, t o tempo, x a posição e D a constante de difusão.

A densidade das partículas desse sistema em um dado tempo t , pode ser obtida a partir de uma densidade inicial $\rho_{(x,0)}$, por meio da função de Green (G):

$$\rho_{(y,t)} = \int G_{(x,y;t)} \rho_{(x,0)} dx, \quad G_{(x,y;t)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-y)^2/(4Dt)}, \quad (34)$$

sendo que as funções de Green apresentam as seguintes propriedades:

$$G_{(x,y;0)} = \delta(x-y) \quad \text{e} \quad \int G_{(x,y;t)} dx = 1. \quad (35)$$

A função G pode ser interpretada como uma probabilidade de transição, ou seja, a probabilidade de uma partícula na posição x no tempo $t = 0$ mover-se para y num tempo t . Isso permite implantar um processo de deslocamento aleatório (*random walk*) para o sistema, por meio da equação 36, escolhendo um valor para o deslocamento (Δt):

$$y_{(t+\Delta t)} = x_{(t)} + \eta \sqrt{\Delta t}, \quad (36)$$

na qual, η representa um número randômico escolhido a partir de uma distribuição gaussiana de média zero e variância igual a $2D$.

Essa estratégia poderia ser utilizada para obter uma densidade de partículas ($\rho_{(x)}$) de um sistema que fosse compatível com uma função distribuição tentativa (Ψ^2), o que permitiria a obtenção de propriedades médias do sistema. No entanto, a equação de difusão fornece uma densidade dependente do tempo, mesmo para tempos muito grandes ($t \rightarrow \infty$), o que não é representativo de um estado estacionário de um sistema.

A equação de Fokker-Planck é uma equação de difusão modificada que permite encontrar essa característica desejada:

$$\frac{\partial \rho_{(x,t)}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} - F_{(x)} \right] \rho_{(x)} = \frac{\partial \Psi_{(x,t)}^2}{\partial t}. \quad (37)$$

A função $F_{(x)}$ é uma “força” que resiste ao deslocamento, definida por:

$$F_{(x)} = \frac{1}{\rho_{(x)}} \frac{d \rho_{(x)}}{dx} = \frac{1}{\Psi_{(x)}^2} \frac{d \Psi_{(x)}^2}{dx}. \quad (38)$$

Se $\rho_{(x,t)} = \rho_{(x)}$, os termos relativos à derivada temporal da equação 37 ficam iguais a zero $\left(\frac{\partial \Psi^2}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \right)$, e a densidade torna-se independente do tempo.

Contudo, não é possível obter uma função de Green para a equação de Fokker-Planck para uma força F arbitrária. É utilizada, então, uma forma aproximada, determinada a partir da função de Green da equação de difusão (equação 34):

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} e^{-[y-x-F_{(x)}\Delta t/2]^2/(2\Delta t)}. \quad (39)$$

Uma vez que essa é apenas uma equação aproximada, ela não corresponde exatamente à solução da equação de Fokker-Planck. O erro associado ao uso dessa equação é proporcional a Δt^2 , logo, quanto menor o valor de Δt menor o erro devido ao emprego dessa forma aproximada da equação de Green. O deslocamento compatível com a equação 39 é:

$$y_{(t+\Delta t)} = x_{(t)} + F_{(x)}\Delta t/2 + \eta\sqrt{\Delta t}, \quad (40)$$

sendo η o número randômico proveniente de uma distribuição gaussiana de média zero e variância igual a $2D$.

A redução do erro (Δt^2) pelo uso de um Δt muito pequeno é impraticável, pois o tempo de simulação para gerar $\rho(x)$ cresceria indefinidamente. O erro, entretanto, pode ser corrigido pelo algoritmo de Metropolis por intermédio do balanceamento detalhado, aceitando os movimentos com a probabilidade:

$$w = \frac{G_{d(y,x;\Delta t)} \rho(y)}{G_{d(x,y;\Delta t)} \rho(x)} . \quad (41)$$

Se a probabilidade de uma partícula estar em x e mover-se para y ($G_{(x,y;\Delta t)}\rho(x)$) é menor que a probabilidade de estar em y e mover-se para x ($G_{(y,x;\Delta t)}\rho(y)$), então, $w > 1$ e o movimento de x para y será aceito. Por outro lado, se a relação for inversa, a aceitação dependerá da comparação entre w e um número randômico gerado de uma distribuição uniforme.

A estratégia de Monte Carlo de Difusão pode ser empregada em cálculos de estrutura eletrônica pela semelhança funcional entre a equação de difusão (equação 33) e a parte cinética da equação de Schrödinger.

3.9. O Método Monte Carlo Quântico de Difusão e a Localização de Orbitais

No modelo de Hartree, verifica-se a ausência completa de correlação eletrônica e, no modelo de Hartree-Fock, a ausência de efeitos de correlação entre elétrons com spins opostos. É óbvio que a utilização do método de Hartree pode proporcionar simplificações significativas quando associado ao método Monte Carlo Quântico. A questão a ser avaliada é saber a sensibilidade do método para essa alternativa. Nesse trabalho, estaremos comparando o desempenho de funções de onda provenientes do método de Hartree e Hartree-Fock.

É através do conceito de orbitais localizados⁹⁹⁻¹⁰¹ que o método de Hartree-Fock pode convergir para o método de Hartree. A localização de um orbital pode ser obtida de diversas maneiras. Uma delas corresponde à minimização das integrais de troca entre orbitais moleculares e maximização das integrais de Coulomb. Este método é atribuído a

Edminston e Ruedenberg¹⁰⁰. Entretanto, orbitais localizados podem ser definidos mesmo sem a utilização do método Hartree-Fock. Outro método utilizado é o método de Boys, que realiza a localização maximizando a distância dos centros de carga orbitais. Em testes realizados neste trabalho, pudemos constatar que, independentemente do critério utilizado para a localização orbital, usualmente a energia de troca nestes casos tende a valores muito próximos de zero. Embora modelos de ligação de valência sejam intuitivamente desejáveis, mas computacionalmente complexos, podemos considerar outros muito mais simples para a construção de orbitais localizados, dentre os quais, podemos citar, o modelo de funções gaussianas esféricas flutuantes (*Floating Spherical Gaussian Orbital Model – FSGO*)¹⁰²⁻¹¹².

4. Resultados e Discussão

Com o intuito de facilitar a avaliação dos diferentes testes realizados com o método Monte Carlo Quântico, será apresentado um esquema simplificado no início de cada seção resumindo os principais métodos utilizados nas respectivas simulações.

Os diagramas apresentados na Tabela 1 correspondem a um resumo de todas as simulações realizadas neste trabalho. Cada energia vinculada a um tipo de simulação aparece com o símbolo E_n , sendo n o índice que indica o tipo de simulação realizada. As definições das diferentes energias encontram-se descritas a seguir:

E_1 : partiu-se de uma função de onda representada por um determinante de Slater com orbitais desenvolvidos através da combinação linear de **funções de Slater** através do método **Hartree-Fock**. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram determinados pela **Regra de Slater**. Empregou-se o método **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média do sistema.

E_2 : partiu-se de uma função de onda representada por um determinante de Slater com orbitais desenvolvidos através da combinação linear de **funções de Slater** através do método **Hartree-Fock**. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram **otimizados em ambiente atômico**. Empregou-se o método **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média do sistema.

E_3 : partiu-se de uma função de onda representada por um determinante de Slater com orbitais desenvolvidos através da combinação linear de **funções de Slater** através do método **Hartree-Fock**. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram determinados pela **Regra de Slater**. Empregou-se o método **Monte Carlo Quântico de Difusão** para a obtenção da energia.

E_4 : partiu-se de uma função de onda representada por um determinante de Slater com orbitais desenvolvidos através da combinação linear de **funções de Slater** através do método **Hartree-Fock**. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram **otimizados em**

ambiente atômico. Empregou-se o método **Monte Carlo Quântico de Difusão** para a obtenção da energia média do sistema.

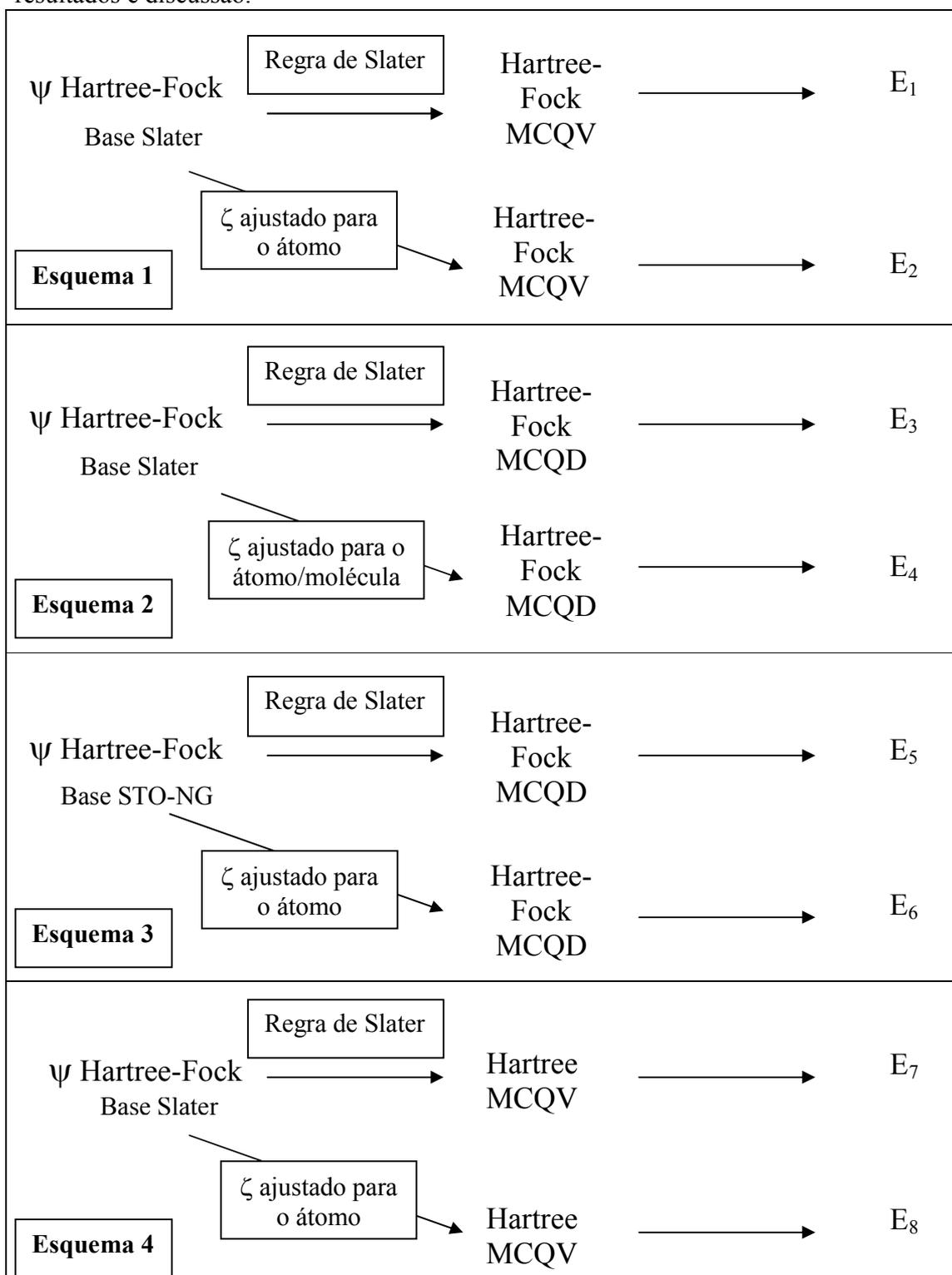
E₅: ao contrário das demais simulações, utilizaram-se **funções STO-6G** ao invés de Slater. Os expoentes utilizados foram definidos pela **Regra de Slater**. Empregou-se o **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média do sistema.

E₆: utilizaram-se **funções STO-6G** ao invés de Slater. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram **otimizados em ambiente atômico**. Empregou-se o **Monte Carlo Quântico de Difusão** para a obtenção da energia média do sistema.

E₇: a função de onda utilizada corresponde ao **produto de Hartree** utilizando os mesmos orbitais moleculares com as mesmas **funções de Slater** dos cálculos **Hartree-Fock**. Os expoentes utilizados foram definidos pela **Regra de Slater**. Empregou-se o **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média do sistema.

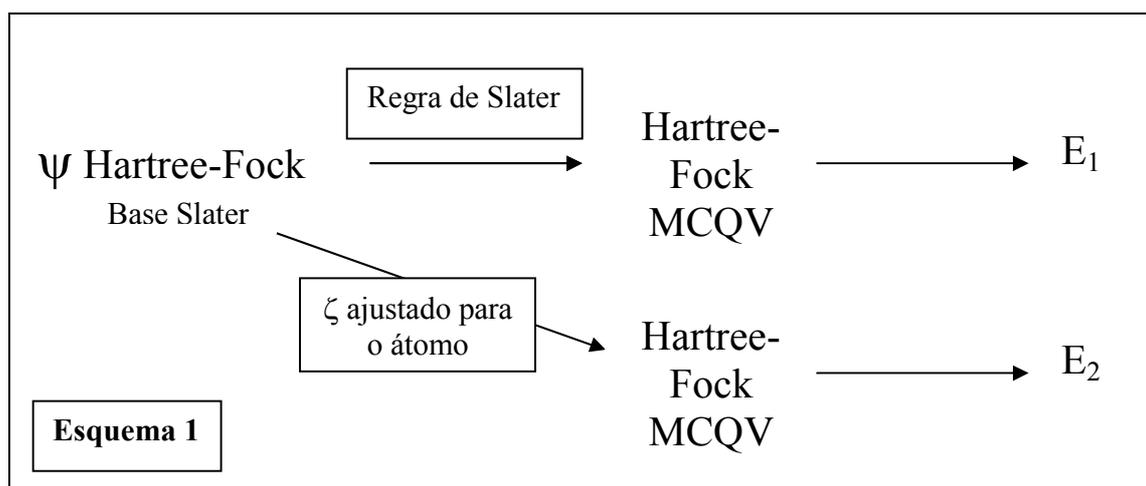
E₈: a função de onda utilizada corresponde ao **produto de Hartree** utilizando os mesmos orbitais moleculares com as mesmas **funções de Slater** dos cálculos Hartree-Fock. Os expoentes do conjunto de base utilizado foram **otimizados em ambiente atômico**. Empregou-se o **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média do sistema.

Tabela 1: Diferentes esquemas ilustrativos dos métodos empregados em cada capítulo de resultados e discussão.



4.1. O Método Monte Carlo Quântico Variacional Utilizando Função de Onda Hartree-Fock e Base de Slater

Conforme mencionado no item 4, o esquema apresentado abaixo resume os cálculos abordados neste capítulo. Em outras palavras, serão realizados cálculos com um determinante de Slater com orbitais moleculares obtidos através da combinação linear de **funções de Slater cartesianas** através do método **Hartree-Fock**. Estes mesmos cálculos serão realizados com dois conjuntos de base mínima: a) com expoentes determinados pela **Regra de Slater** e b) com expoentes **otimizados em ambiente atômico**. Estas funções serão utilizadas em simulações empregando o **Monte Carlo Quântico Variacional** para a obtenção da energia média de moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares.



O MCQV é o método Monte Carlo Quântico, computacionalmente mais simples de ser implementado. Numericamente a qualidade dos resultados é inteiramente determinada pela qualidade da função de onda utilizada. Assim, uma “boa” função de onda proporcionará um resultado preciso e vice-versa.

Um programa desenvolvido em Fortran 77 foi utilizado para a realização dos cálculos MCQV. As simulações foram efetuadas com 500 configurações que evoluíram por um processo de 100.000 passos com uma taxa de aceitação de 0,50. O número de configurações, normalmente denominadas de “*psips*” ou “*walkers*”, é arbitrário. O número de passos também é arbitrário e, o acompanhamento da convergência da energia

com a evolução da simulação demonstrou que 100.000 passos são adequados para a maioria dos nossos sistemas.

Uma vez que o conjunto inicial de configurações é definido arbitrariamente, considera-se o número inicial de passos como descartáveis. Em outras palavras: a simulação evolui, inicialmente, por certo número de passos e somente após este processo de “*termalização*” é que a média é acumulada. Os processos de *termalização* foram realizados em todas as simulações e o número de passos usualmente é definido como sendo entre 1% e 10% do número de passos escolhidos.

A taxa de aceitação é definida em função do tempo τ que determina a extensão do passo ou das alterações nas coordenadas possíveis de serem realizadas durante a simulação. A letra grega tau, τ , corresponde ao tempo para os deslocamentos, ou seja, tempo que as configurações levam para estabelecer uma nova posição das partículas no espaço, sendo que, quanto maior o τ , maior o percurso que as partículas percorrerão e vice-versa. Nos programas desenvolvidos a taxa de aceitação desejada é definida pelo usuário e o tempo τ é ajustado durante o processo de *termalização* para proporcionar taxas de aceitação próximas da desejada. Para τ grande, a taxa de aceitação é pequena (MCQV). Já o contrário vale para o MCQD. Isso porque, quando τ é pequeno, os movimentos são restritos, fazendo com que quase todas as novas configurações sejam aceitas.

A geometria das moléculas estudadas é a apresentada na literatura ^{113,114} e foi obtida experimentalmente através de métodos espectroscópicos. A Tabela 2 apresenta o comprimento de ligação e a configuração eletrônica de cada molécula estudada.

Tabela 2: Moléculas estudadas e seus respectivos comprimentos de ligação e configuração eletrônica ^{113,114}.

Molécula	Comprimento de Ligação (u.a.)	Configuração eletrônica
Li ₂	5,0510	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$
Be ₂	3,7800	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 *$
C ₂	2,3475	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4$
N ₂	2,0680	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

F ₂	2,6800	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^4$
LiH	3,0150	$1\sigma^2 2\sigma^2$
BH	2,3290	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$
NH	1,9760	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 *$
HF	1,7330	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$
LiF	2,8500	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$
BF	2,3850	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$
CO	2,1320	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$

* indica estados excitados.

Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 correspondem aos valores de energia média, desvio padrão, taxa de aceitação e τ ajustado para a realização da simulação para diferentes moléculas diatômicas com expoentes ajustados pela regra de Slater ⁷⁶ (Tabela 3) e para o átomo (Tabela 4). Verifica-se que os resultados da Tabela 4 são melhores (energia mais baixa) que os provenientes do ajuste utilizando as regras de Slater.

Tabela 3: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_1 , τ (em s) e taxa de aceitação. Estes dados foram obtidos com o MCQV com funções de Slater com expoentes definidos pela regra de Slater e dados provenientes de cálculos Hartree-Fock da literatura ^{113,114}.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (regra de Slater)	$\langle E \rangle$ / u.a. Literatura ^{113,114}	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,83991 ± 0,00022	-14,84075	0,217387	0,498547
Be ₂	-29,05784 ± 0,00042	-29,05645	0,216110	0,497647
C ₂	-75,21224 ± 0,00049	-75,21122	0,151957	0,507357
N ₂	-108,56904 ± 0,00061	-108,57362	0,122401	0,500438
F ₂	-197,85933 ± 0,00090	-197,85686	0,079219	0,499490
LiH	-7,96718 ± 0,00015	-7,96666	0,253574	0,497717
BH	-25,06455 ± 0,00028	-25,06210	0,233865	0,497961
NH	-54,26177 ± 0,00045	-54,25984	0,131875	0,501589
HF	-99,47340 ± 0,00062	-99,47854	0,098242	0,504437
LiF	-106,35969 ± 0,00088	-106,36521	0,116356	0,501284
BF	-123,61670 ± 0,00312	-123,61550	0,104168	0,496748
CO	-112,34431 ± 0,00089	-112,34357	0,117034	0,501214

Tabela 4: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_2 , τ (em s) e taxa de aceitação. Estes dados foram obtidos com o MCQV com funções de Slater com expoentes ajustados em ambiente atômico e dados provenientes de cálculos Hartree-Fock da literatura.

Molécula	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ (ζ ajustado para o átomo)	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ Literatura ^{113,114}	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,84166 ± 0,00022	-14,84111	0,214158	0,500385
Be ₂	-29,05694 ± 0,00043	-29,05612	0,217513	0,498911
C ₂	-75,19561 ± 0,00052	-75,19880	0,155131	0,502651
N ₂	-108,55455 ± 0,00089	-108,55808	0,127135	0,498685
F ₂	-197,87853 ± 0,00092	-197,87409	0,082692	0,497989
LiH	-7,96569 ± 0,00016	-7,96598	0,253018	0,498963
BH	-25,05490 ± 0,00028	-25,05509	0,237243	0,498052
NH	-54,27347 ± 0,00062	-54,27581	0,132589	0,503906
HF	-99,49532 ± 0,00066	-99,49147	0,095701	0,500482
LiF	-106,38653 ± 0,00095	-106,38126	0,121795	0,499825
BF	-123,60225 ± 0,00309	-123,60373	0,104710	0,498267
CO	-112,32264 ± 0,00091	-112,32604	0,119714	0,499036

A Figura 1 apresenta os desvios de energia definidos como a diferença entre as energias obtidas da literatura calculadas com o método Hartree-Fock e o MCQV (Tabela 3). Os pontos acima do eixo x indicam que os valores de energia obtidos com o MCQV são menores que os valores da literatura. Já os pontos abaixo do eixo x indicam que os valores de energia obtidos são maiores que os da literatura.

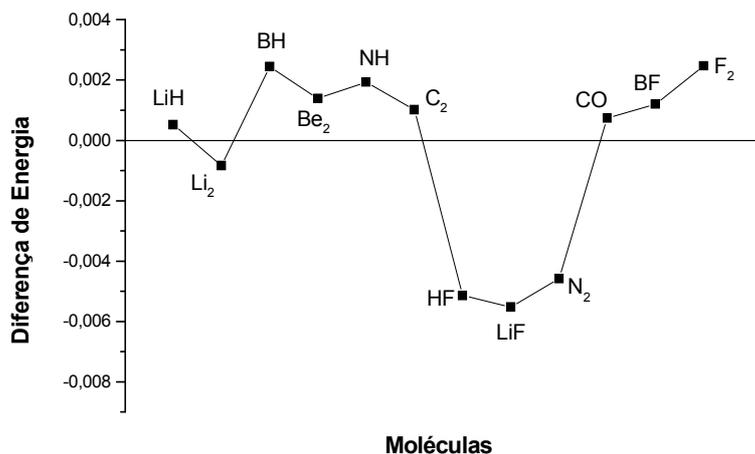


Figura 1: Diferença de energia entre os cálculos Hartree-Fock da literatura apresentados na Tabela 2 e os resultados obtidos com o MCQV com funções de Slater e expoentes ajustados através das regras de Slater.

Das doze moléculas analisadas, somente quatro apresentaram energia maior que os cálculos Hartree-Fock da literatura. O maior desvio obtido, de $\pm 0,00552$, foi para molécula de LiF. Desvios consideráveis também foram encontrados para as moléculas de HF ($\pm 0,00514$) e N₂ ($\pm 0,00458$). Esses desvios são superiores a barra de erros dos cálculos MCQV. Formalmente o MCQV deveria reproduzir as energias provenientes dos cálculos Hartree-Fock com os mesmos conjuntos de base. Assim, como nossos cálculos MCQV não levam em consideração as correções devido a condições de cúspide essa diferença pode possivelmente afetar os resultados obtidos.

De maneira semelhante, a Figura 2 apresenta as diferenças de energia entre as energias obtidas da literatura calculadas com o método Hartree-Fock e o MCQV com funções de Slater ajustadas para átomos apresentadas na Tabela 4.

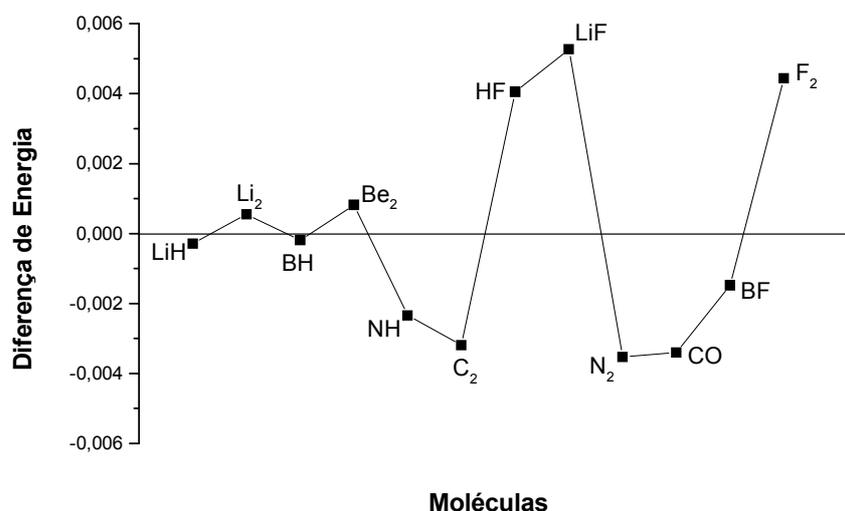


Figura 2: Diferença de energia entre os cálculos Hartree-Fock da literatura apresentados na Tabela 3 e os resultados obtidos com o MCQV com funções de Slater e expoentes ajustados através para átomos.

Como no caso das funções de base ajustadas através das regras de Slater, das doze moléculas analisadas, seis apresentaram energia maior que a da literatura. Além disso, o maior desvio, da molécula de LiF, foi de 0,00527. A molécula de F₂ apresentou desvio de $\pm 0,00444$ e a de HF, $\pm 0,00405$. Esses desvios também estão acima do esperado em relação à incerteza das simulações com o MCQV.

Com o intuito de comparar as tendências das diferenças de energia quando se utiliza expoente obtido com as regras de Slater e ajustadas para átomos, construiu-se a Figura 3 sobrepondo as Figuras 1 e 2. As moléculas mais leves, como LiH, Li₂, BH e Be₂, apresentaram menores diferenças quando comparamos a energia proveniente do expoente obtido segundo regra de Slater e a energia proveniente do expoente ajustado para o átomo. A maior diferença aparece para as moléculas de HF e LiF. As diferenças possivelmente apresentam as mesmas causas comentadas acima, ou seja, efeitos de cúspide podem eventualmente ter afetado a precisão dos resultados para os sistemas mais pesados. Além disso, das doze moléculas analisadas para ambos expoentes, somente Li₂, F₂, NH, BF e LiF apresentaram menor energia com expoente ajustado para o átomo, indicando que, ao contrário do que se esperava, nem sempre o ajuste do expoente leva a situações de menor energia.

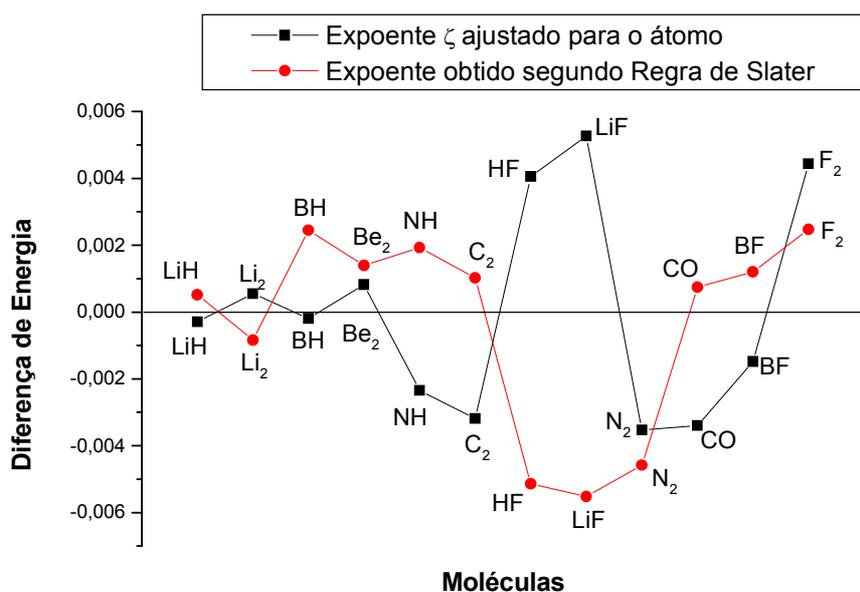


Figura 3: Diferença energia entre os dados da literatura apresentados na Tabela 2 e 3 e os resultados obtidos com o MCQV (Regra de Slater e ζ ajustado para o átomo).

A Figura 4 ilustra a evolução das simulações com o número de passos. Nela pode-se observar o comportamento da energia média acumulada para a molécula de F₂, de comprimento de ligação de 2,680 u.a. com expoentes obtidos segundo a regra de Slater como quanto para expoente ajustado para o átomo, no MCQV.

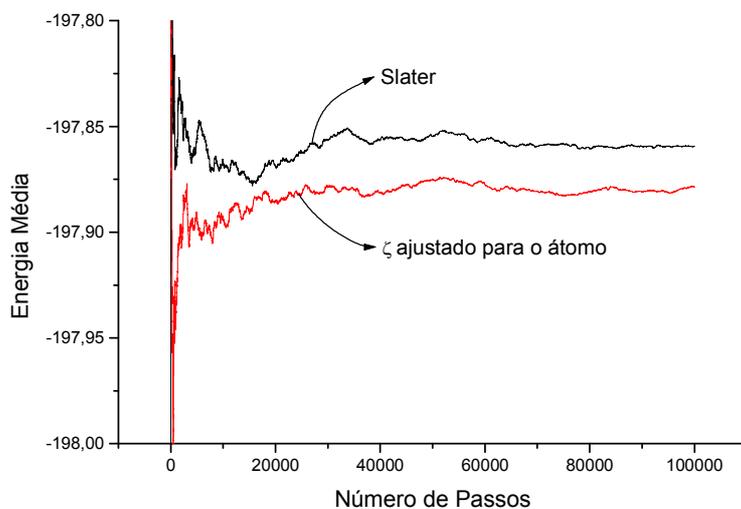


Figura 4: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de F_2 com expoente ζ obtido segundo Regra de Slater e com ζ ajustado para o átomo no MCQV.

Pela Figura 4 pode-se notar que as convergências das simulações para o F_2 apresentam menores oscilações com os conjuntos de base ajustados com as regras de Slater. Como verificado numericamente, o resultado de energia com expoente obtido segundo Regra de Slater apresentou-se ligeiramente maior (menos que 0,05 u.a.) que o valor de energia para base com expoente ajustado para o átomo. Esse resultado demonstra que conjuntos de base com expoentes otimizados em ambientes atômicos podem produzir valores para as energias moleculares melhores do que aquelas provenientes de conjuntos de base ajustados empiricamente pelas regras de Slater.

Embora os objetivos principais estejam concentrados em moléculas diatômicas, resolveu-se observar o comportamento do MCQV para átomos do segundo período da tabela periódica constituintes das moléculas estudadas. Assim, espera-se que as tendências aceitáveis do MCQV obtidos para moléculas sejam reproduzíveis para átomos devido a maior simplicidade desses.

As funções de base utilizadas foram STOs (Slater-type orbitals). Os expoentes das funções de base utilizados foram obtidos da literatura¹¹⁵ e são todos de qualidade “double-zeta”. As demais condições são iguais as já citadas anteriormente para moléculas. Os átomos estão em seus estados fundamentais.

Tabela 5: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$ (em u.a.), E_2 , τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQV.

Átomo	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ (ζ ajustado para o átomo)	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ Literatura ¹¹⁵	τ / s	Taxa de Aceitação
He	$-2,86203 \pm 0,00016$	-2,86167	0,219470	0,493006
Be	$-14,57132 \pm 0,00040$	-14,57237	0,151824	0,504621
B	$-24,52845 \pm 0,00032$	-24,52792	0,182701	0,504686
C	$-37,68846 \pm 0,00039$	-37,68675	0,150204	0,503718
N	$-54,39618 \pm 0,00054$	-54,39795	0,135053	0,505374
O	$-74,80149 \pm 0,00059$	-74,80432	0,101446	0,499844

A Figura 5 apresenta a diferença de energia entre os dados da literatura apresentados na Tabela 5 e os resultados obtidos com o MCQV (ζ ajustado para o átomo). Os pontos acima do eixo x indicam que o valor de energia obtido com o MCQV é menor que o valor da literatura. Já os pontos abaixo do eixo x indicam que o valor de energia obtido é maior que o da literatura.

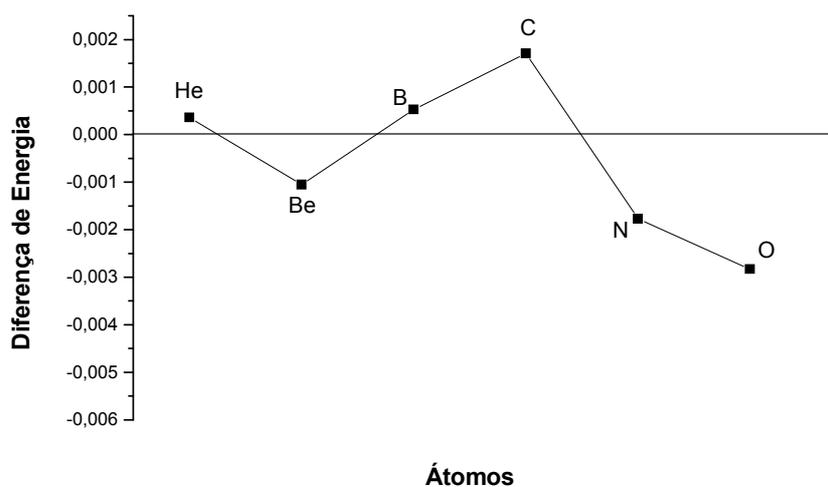


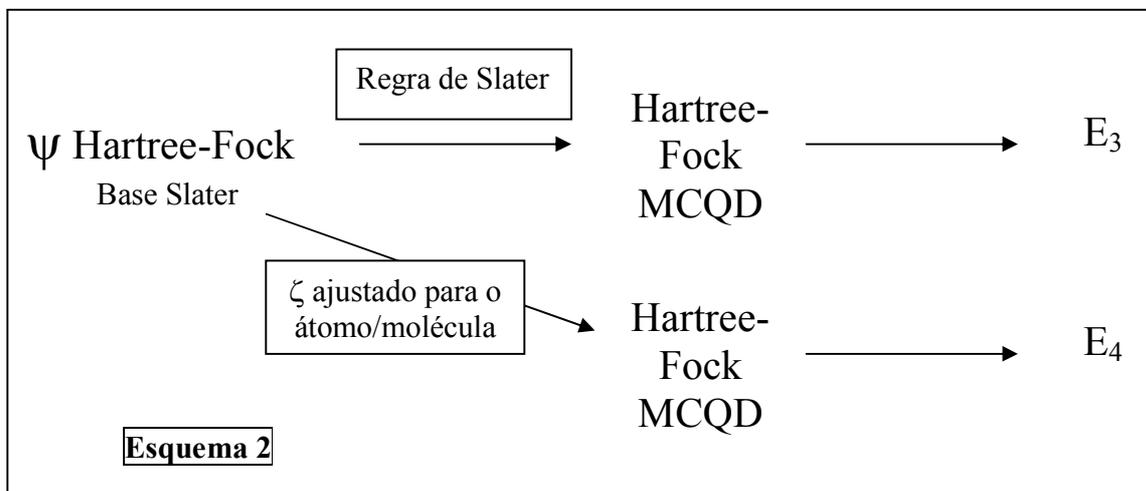
Figura 5: Diferença energia entre os dados da literatura¹¹⁵ apresentados na Tabela 5 e os resultados obtidos com o MCQV (ζ ajustado para o átomo).

Entre os átomos estudados, três apresentaram energias maiores que cálculos Hartree-Fock obtidos da literatura. A maior diferença em relação à literatura, 0,00283, foi do átomo de O, seguido do átomo de N com 0,00177 e C, com 0,00171. Novamente pode-se associar tal diferença ao aumento do número de elétrons e possível necessidade de correção do cuspide eletrônico e nuclear.

4.1.1. Conclusão

Comparando-se os resultados Hartree-Fock obtidos da literatura ^{113,114,115} com os dados obtidos com as simulações em MCQV, verifica-se uma boa concordância entre os dois métodos, sendo os desvios entre os mesmos aceitáveis, embora susceptíveis de aprimoramento. As principais causas possíveis associadas a estas diferenças podem ser: ausência de correção das condições de cúspide eletrônico e nuclear. Além disso, nem sempre o ajuste de ζ para o átomo leva a menor energia, uma vez que, das doze moléculas estudadas, somente cinco apresentaram energia menor com tal ajuste.

4.2. O Método Monte Carlo Quântico de Difusão Utilizando Função de Onda Hartree-Fock e Base de Slater



Considerando a facilidade computacional para programar as equações do MCQD, freqüentemente empregam-se funções de base de Slater ao invés de funções de base Gaussianas. Como visto acima, o MCQV discrimina apropriadamente os resultados obtidos com diferentes funções de base. Como no MCQD algum efeito de correlação é incluído, o efeito do conjunto de base não é óbvio e tão pouco explorado na literatura. A literatura sugere que o método não sofra alterações significativas com a qualidade das funções de base. Como as simulações podem utilizar funções de Slater de forma trivial, na literatura é comum o uso de bases extensas de Slater que atinjam o limite Hartree-Fock, pelo menos para átomos. Para simulações utilizando o MCQD estas mesmas funções de base atômicas próximas do limite Hartree-Fock são empregadas. Neste trabalho, a possibilidade de uso de bases mínimas será avaliada comparando os resultados de energias provenientes de simulações para moléculas diatômicas utilizando o método MCQD e funções de onda Hartree-Fock obtidas a partir de funções de base ajustadas: a) a partir das regras de Slater, b) ajustadas em ambiente atômico e c) ajustadas em ambiente molecular.

Uma vez que o interesse deste estudo está concentrado na avaliação do efeito das funções de base, as funções de correlação foram eliminadas e iniciaram-se as simulações empregando o MCQD utilizando o procedimento convencional da literatura, ou seja, a

amostragem preferencial baseada no algoritmo de Fokker-Planck e o algoritmo de Metropolis ⁷⁷.

As mesmas moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares tratadas no capítulo anterior foram analisadas, todas com camada fechada, contendo elementos do segundo período da tabela periódica. As simulações envolvendo o MCQD foram precedidas das simulações MCQV com o intuito de se reproduzir os resultados Hartree-Fock da literatura e proporcionar configurações próximas das regiões de maior probabilidade, ou seja, convenientemente “*termalizadas*”. Certificando-se da coerência entre MCQV e energias Hartree-Fock da literatura, procederam-se as simulações MCQD. As simulações foram realizadas com 1.000 configurações que evoluíram por um processo de 100.000 passos com uma taxa de aceitação superior a 0,90. Nenhuma função de correlação explícita foi incluída nos cálculos para corrigir os efeitos de cúspide eletrônico e nuclear.

Os resultados obtidos (Tabelas 6, 7 e 8) sugerem que o método MCQD empregando funções de base mínima seguem a tendência dos resultados Hartree-Fock, embora com resultados muito superiores, ou seja, apresentando menor energia.

Tabela 6: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_3 , (em u.a.) para base de Slater com expoente obtido segundo Regra de Slater, τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD .

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. regra de Slater	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,97637 ± 0,0026	0,004746	0,997401
Be ₂	-29,27721 ± 0,00041	0,009829	0,996288
C ₂	-75,81073 ± 0,00043	0,002629	0,995112
N ₂	-109,33485 ± 0,00045	0,002154	0,994923
F ₂	-199,48367 ± 0,00109	0,000588	0,997985
LiH	-8,06013 ± 0,00015	0,005707	0,997384
BH	-25,25254 ± 0,00026	0,001448	0,998749
NH	-54,70620 ± 0,00061	0,000927	0,998571
HF	-100,18507 ± 0,00078	0,001759	0,994256
LiF	-107,24973 ± 0,00100	0,001056	0,997520
BF	-124,45843 ± 0,00059	0,000785	0,998380
CO	-113,10959 ± 0,00073	0,001000	0,998093

Tabela 7: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD.

Molécula	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ (ζ ajustado para o átomo)	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,97576 ± 0,00029	0,004942	0,997253
Be ₂	-29,28407 ± 0,00039	0,001000	0,999445
C ₂	-75,81450 ± 0,00039	0,002672	0,995059
N ₂	-109,33566 ± 0,00069	0,002179	0,994891
F ₂	-199,46906 ± 0,00103	0,000568	0,998644
LiH	-8,07591 ± 0,00018	0,006572	0,889589
BH	-25,24564 ± 0,00027	0,003885	0,995229
NH	-54,71064 ± 0,00065	0,001000	0,998444
HF	-100,20116 ± 0,00059	0,000698	0,998346
LiF	-107,25278 ± 0,00138	0,001077	0,997686
BF	-124,46690 ± 0,00221	0,001962	0,994494
CO	-113,13747 ± 0,00102	0,010000	0,998099

A Figura 6 apresenta os desvios de energia definidos como a diferença entre a energia obtida com bases de Slater com expoentes ajustados para o átomo e a obtidos segundo as regras de Slater, ambas no MCQD. Os pontos abaixo do eixo x indicam que a energia obtida com expoente ajustado para o átomo apresentou-se menor quando comparada à energia proveniente de expoente obtido segundo as regras de Slater. Já os pontos acima do eixo x indicam que a energia obtida com expoente ζ ajustado para o átomo apresentou-se maior quando comparada à energia proveniente de expoente obtido segundo Regra de Slater.

De todas as moléculas, apenas Li₂, BH e F₂ apresentaram energia proveniente de expoente obtido segundo a Regra de Slater maior do que a energia obtida com expoentes ajustados para átomos. Assim, apesar do ajuste para o átomo requerer maior custo computacional, este obviamente é compensado pela obtenção de melhores resultados (menor energia).

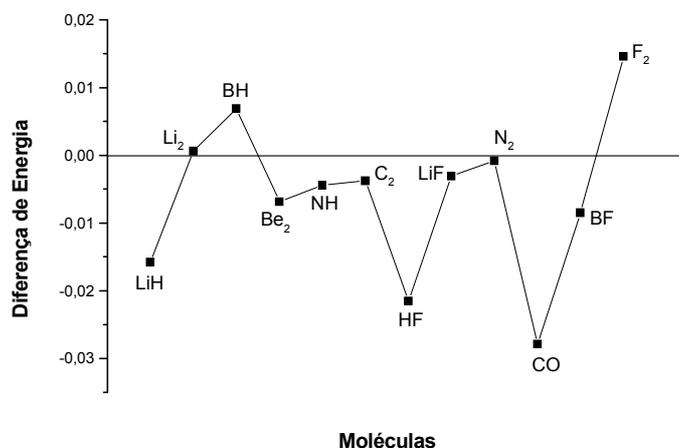


Figura 6: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para o átomo e os resultados obtidos segundo a Regra de Slater no MCQD.

Tabela 8: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ajustado para a molécula, τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD.

Molécula	$\langle E \rangle / \text{u.a.}$ (ζ ajustado na molécula)	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	$-14,97058 \pm 0,00019$	0,009829	0,992669
Be ₂	$-29,27955 \pm 0,00032$	0,005178	0,994601
C ₂	$-75,80486 \pm 0,00064$	0,00994	0,998706
N ₂	$-109,38532 \pm 0,00078$	0,000811	0,998655
F ₂	$-199,24675 \pm 0,00119$	0,000598	0,998520
LiH	$-8,06014 \pm 0,00015$	0,006193	0,997093
BH	$-25,25614 \pm 0,00028$	0,001424	0,998786
NH	$-54,75496 \pm 0,00045$	0,000968	0,998515
HF	$-100,27286 \pm 0,00113$	0,000666	0,998450

A Figura 7 apresenta a diferença quando se compara o resultado de energia com expoente ajustado para a molécula e o valor de energia obtido segundo a Regra de Slater no MCQD. Da mesma forma que anteriormente, os pontos abaixo do eixo x indicam que a energia obtida com expoentes ajustados para a molécula apresentou-se menor quando comparada à energia proveniente de expoente obtido segundo Regra de Slater e vice-versa.

Pode-se notar que, para moléculas pequenas, como LiH, Li₂, BH e Be₂, os desvios são pequenos, mas, para moléculas maiores (HF, N₂ e F₂), os desvios aumentam,

mostrando que nesses casos, o ajuste dos expoentes para a molécula é mais eficiente, ou seja, leva a situações de menor energia.

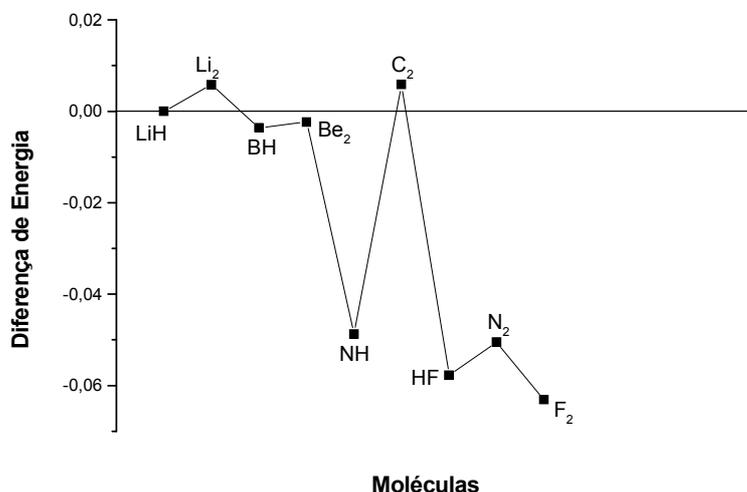


Figura 7: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para a molécula e os resultados obtidos segundo a Regra de Slater no MCQD.

A Figura 8 apresenta o desvio de energia quando se compara o ajuste do expoente para o átomo e para a molécula. As moléculas de BH, NH, HF e N₂ apresentaram energia menor com o ajuste dos expoentes em ambiente molecular. As demais apresentaram menor energia com o ajuste dos expoentes em ambiente atômico. Como somente nove moléculas foram estudadas, não se pode afirmar que o ajuste do expoente para as moléculas seja sempre melhor, ou seja, resulte em menores valores de energia, quando comparado ao ajuste do expoente para os átomos, apesar desse comportamento ser o esperado. Esse desvio pode estar relacionado à condição de cúspide. Assim, o ajuste dos expoentes para átomos pode ser suficiente para o tipo de cálculo que se está estudando, não sendo necessário realizar o ajuste para a molécula, mais trabalhoso e demorado computacionalmente.

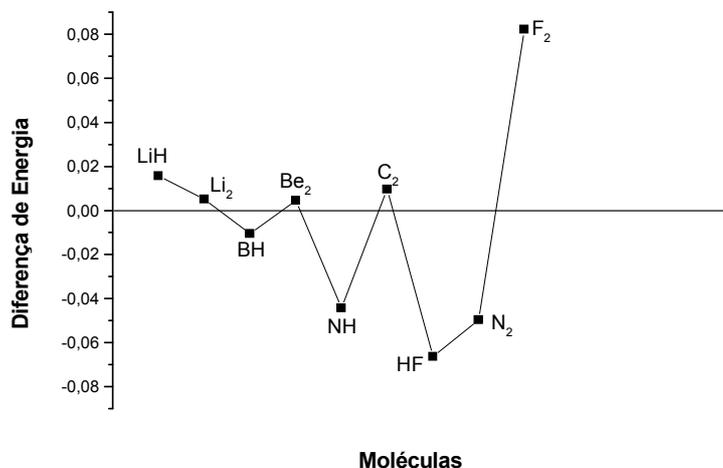


Figura 8: Diferença de energia entre os dados obtidos com expoente ζ ajustado para a molécula e os resultados com expoente ζ ajustado para o átomo no MCQD.

A Figura 9 mostra o comportamento da média acumulada obtida para a molécula C_2 , com comprimento de ligação de 2.3475 u.a., para expoente obtido segundo regra de Slater e ajustado para o átomo e molécula no MCQV.

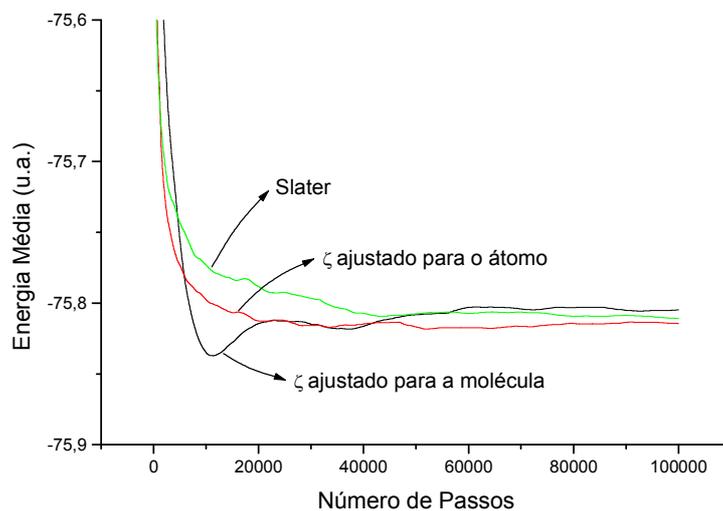


Figura 9: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de C_2 com base de Slater e expoentes ajustados segundo regra de Slater, para o átomo e para a molécula no MCQD.

Os resultados de energia obtidos para cada série de expoentes foram: $E_{\text{Slater}} = -75,81073$ u.a. ($\pm 0,00043$), $E_{\text{Atom}} = -75,81450$ u.a. ($\pm 0,00039$) e $E_{\text{Molec}} = -75,80486$ u.a. ($\pm 0,00064$) (resultados Hartree-Fock: $E_{\text{Slater}} = -75,21122$ u.a., $E_{\text{Atom}} = -75,19880$ u.a. e $E_{\text{Molec}} = -75,22381$ u.a.). Neste exemplo específico, a função de base obtida pelas regras de Slater produziu resultados tão bons quanto aqueles obtidos pelas bases ajustadas em ambiente atômico ou molecular.

A Figura 10 apresenta a simulação MCQD para a molécula de NH, com comprimento de ligação de 1,9760 u.a.. Neste exemplo, observa-se a convergência da energia já em 20.000 passos e a tendência esperada no valor absoluto da energia, ou seja, o resultado da energia obtido com parâmetros otimizados em ambiente atômico é menor do que aquele obtido com expoentes provenientes das regras de Slater (diferença de 0,1u.a.). Já na Figura 11, o comportamento da energia da molécula de BH, de comprimento de ligação de 2,3290 u.a. é apresentado. Nesta Figura, nota-se que a diferença na energia a partir de 60.000 passos converge para um mesmo valor com ambas as bases, indicando que, ao contrário do esperado, nem sempre o ajuste dos expoentes em ambiente atômico levará à menor energia molecular. Neste caso, o uso de expoente obtido segundo regra de Slater com uma base mínima é suficiente para o estudo do sistema.

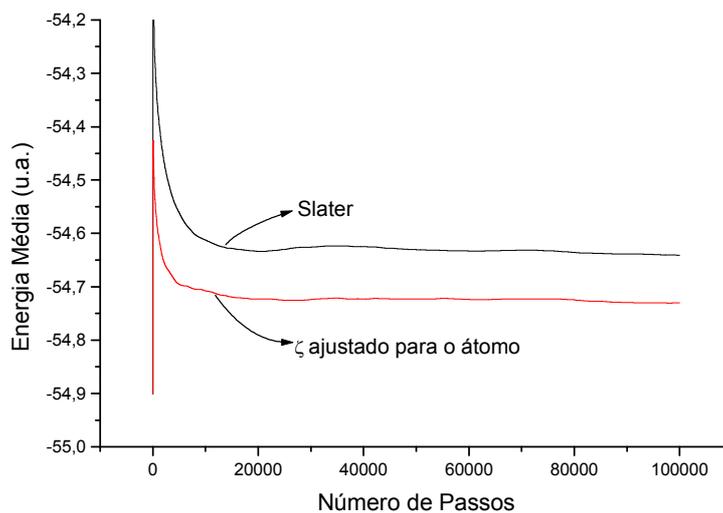


Figura 10: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de NH com base de Slater e com expoentes ajustados para o átomo no MCQD.

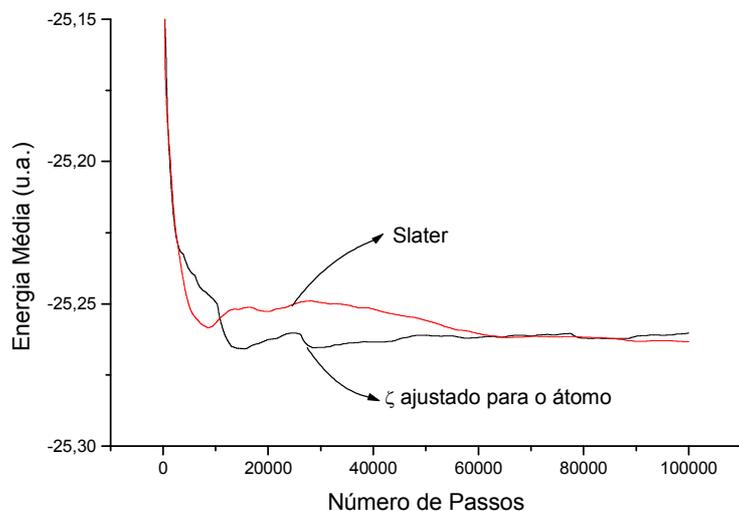


Figura 11: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de BH com base de Slater e com expoentes ajustados para o átomo no MCQD.

A Figura 12 ilustra o comportamento da energia da molécula de N_2 , de comprimento de ligação de 2,0680 u.a., com base de Slater e com expoentes ajustados para átomos no MCQV e MCQD.

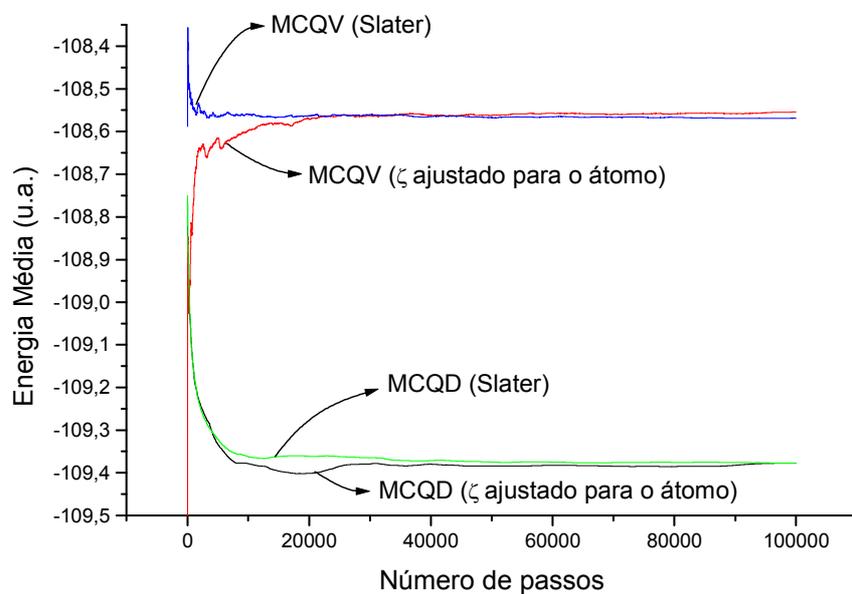


Figura 12: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de N_2 com base de Slater e com ζ ajustado para o átomo no MCQV e MCQD.

Pode-se observar pela Figura 12 que o MCQD, em vista dos resultados conhecidos, fornece resultados significativamente melhores, ou seja, com menor energia que o MCQV. Essa diferença significativa de energia advém do fato das funções de onda, no primeiro, serem utilizadas apenas como guia para a realização das simulações, permitindo que os resultados atinjam precisões consideráveis. No segundo caso, obteve-se o resultado da energia associada apenas à função de onda utilizada. Observa-se também pouca diferença quando utilizamos bases de Slater e bases com expoentes ajustados em átomos.

Novamente retomaram-se os estudos dos átomos do segundo período da tabela periódica justamente devido aos bons resultados e à facilidade obtida em se trabalhar com sistemas moleculares, que são o objetivo do trabalho, utilizando o MCQD.

Para os átomos, ao contrário do estudo realizado em moléculas diatômicas até agora, as simulações serão realizadas com o uso de funções de correlação. Sabe-se que o modelo de Hartree-Fock necessita ser corrigido em função da ausência de efeitos de correlação eletrônica entre elétrons com spins antiparalelos. A função de onda pode ser convenientemente adaptada para incluir efeitos de correlação eletrônica através de um fator que inclua a distância intereletrônica e elétron-núcleo. A Tabela 6 apresenta alguns resultados obtidos com o MCQD para átomos no estado fundamental com a função de correlação de Pade-Jastrow com dois parâmetros:

$$\Psi_{corr(e-e)} = S = \exp\left(\sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}}{(1+br_{ij})}\right)$$

As distâncias r_{ij} podem tanto ser considerada como as distâncias entre elétrons, quanto as distâncias núcleo-elétron. Neste último caso, a expressão de Jastrow passa a ser representada como:

$$\Psi_{corr(e-N)} = \exp\left(\sum_A \sum_i \frac{cr_{iA}}{(1+dr_{iA})}\right)$$

Os parâmetros a , b , c e d são ajustados de maneira a corrigir as condições de cúspide eletrônico e nuclear e incluir efeitos de correlação eletrônica.

No tratamento de átomos, os orbitais atômicos foram representados por funções de base double-zeta da literatura ¹¹⁵ e para montar o determinante de Slater. Conjuntos de 500 a 1000 configurações (*walkers*) foram utilizadas para o cálculo da energia em cada passo. O equilíbrio foi atingido com 1.000 passos e os valores médios foram obtidos com 20.000 a 30.000 passos. Utilizou-se o método simplex com a modificação de Nelder e Mead para a otimização dos parâmetros *b* e *d*. Os parâmetros *a* e *c* foram definidos para satisfazer as condições de cuspide eletrônico e nuclear.

A Figura 13 apresenta o comportamento da energia do átomo de C com base de Slater e ζ ajustado para o átomo no MCQV e MCQD. A diferença entre o MCQV e o MCQD com fator de correlação (Tabela 9) é de cerca de 0,2 u.a. e entre o MCQV e o MCQD sem fator de correlação é de cerca de 0,12 u.a.. O MCQD sem fator de correlação corresponde à linha (intermediária). Sua energia, $(37,80885 \pm 0,000403)$ u.a. é superior ao MCQD com fator de correlação. Além disso, para 100.000 passos, não se obtém uma boa convergência, como para as demais simulações. Assim, pode-se dizer que o fator de correlação está não só relacionado à obtenção de menores energias, como também, a uma melhor convergência.

Tabela 9: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_4 , (em u.a.) para base de Slater com expoente ζ ajustado para o átomo, fator de correlação, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD .

Átomo	Pade-Jastrow	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado no átomo)	τ / s	Taxa de Aceitação
He	$a= 0,5, b = 0,74578$ $c= -Z_A, d= 48,33447$	$-2,90515 \pm 0,00012$	0,001108	0,999851
Be	$a= 0,5, b = 1,44531$ $c= -Z_A, d= 100,76172$	$-14,66134 \pm 0,00058$	0,001000	0,999385
B	$a= 0,5, b = 1,99224$ $c= -Z_A, d= 73,52533$	$-24,66229 \pm 0,00091$	0,001000	0,999072
C	$a= 0,5, b = 5,02881$ $c= -Z_A, d= 76,60156$	$-37,88348 \pm 0,00127$	0,001000	0,998610
N	$a= 0,5, b = 4,97878$ $c= -Z_A, d= 141,94712$	$-54,61483 \pm 0,00143$	0,001000	0,998161

O	$a= 0,5, b = 5,84855$ $c= -Z_A, d= 211,56332$	$-75,09396 \pm 0,00145$	0,001000	0,997615
---	--	-------------------------	----------	----------

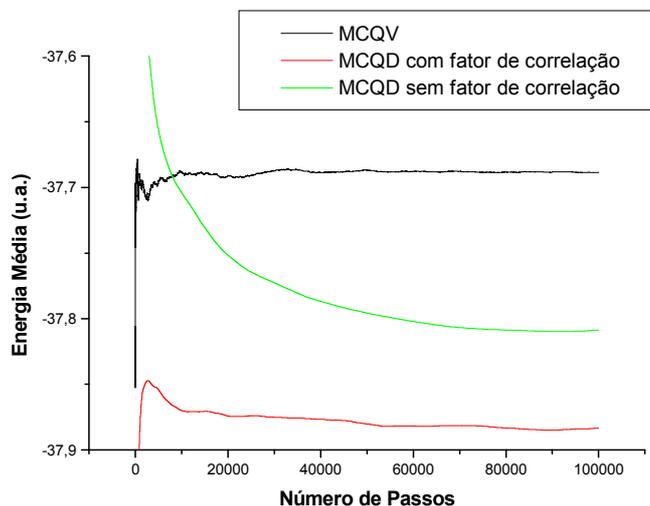


Figura 13: Comportamento da Energia Média acumulada do átomo de C com base de Slater e ζ ajustado para o átomo no MCQV e MCQD (com e sem fator de correção).

4.2.1. Comparação entre os Valores de Energia Calculados e os Valores de Energia Descritos na Literatura

Objetivando-se avaliar os resultados de energia obtidos com o MCQD, resolveu-se compará-los com outros métodos difundidos na literatura. Intenciona-se somente observar quanto as energias obtidas se aproximam das energias provenientes de outros métodos. Os valores da literatura foram obtidos partindo-se de moléculas no estado fundamental.

Nas Tabelas 10 a 13 encontram-se os valores de energia obtidos segundo dois métodos:

- **G3^{116,117}**: trata-se de um uma combinação de métodos que procuram atingir o limite de saturação de conjuntos de base e efeitos de correlação eletrônica, compensando erros, permitindo chegar a resultados precisos a um custo computacional mais reduzido.

- **CCSD(T)/6-31G¹¹⁸**: inclui simples, duplas e triplas excitações perturbativas e double-zeta.

Tabela 10: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método G3^{116,117}.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado para o átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. G3	Diferença
Li ₂	-14,97576 ± 0,00029	-14,968117	-0,007607
Be ₂	-29,28407 ± 0,00039	-29,225554	-0,008253
C ₂	-75,81450 ± 0,00039	-75,886297	0,019456
N ₂	-109,33566 ± 0,00069	-109,480717	-0,051656
F ₂	-199,46906 ± 0,00103	-199,422856	0,483135
LiH	-8,07591 ± 0,00018	-8,052523	0,075567
BH	-25,24564 ± 0,00027	-25,271996	0,212736
NH	-54,71064 ± 0,00065	-55,189335	0,038839
HF	-100,20116 ± 0,00059	-100,397806	0,145867
LiF	-107,25278 ± 0,00138	-107,288569	0,071900
BF	-124,46690 ± 0,00221	-124,611072	0,152642
CO	-113,13747 ± 0,00102	-113,181486	-0,060814

Tabela 11: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método CCSD/6-31G¹¹⁸.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado para o átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. CCSD(T)/6-31G	Diferença
Li ₂	-14,97576 ± 0,00029	-14,897716	-0,078654
Be ₂	-29,28407 ± 0,00039	-29,124660	-0,152550
C ₂	-75,81450 ± 0,00039	-75,778480	0,003225
N ₂	-109,33566 ± 0,00069	-109,368386	0,032726
F ₂	-199,46906 ± 0,00103	-199,286441	-0,197225
LiH	-8,07591 ± 0,00018	-8,017458	-0,042672
BH	-25,24564 ± 0,00027	-25,225524	-0,027016
NH	-54,71064 ± 0,00065	-55,135794	0,491944
HF	-100,20116 ± 0,00059	-100,334423	0,189353
LiF	-107,25278 ± 0,00138	-107,261628	1,061898

BF	$-124,46690 \pm 0,00221$	-124,496472	0,038042
CO	$-113,13747 \pm 0,00102$	-112,734825	0,374765

Nas Figuras 14 e 15 os pontos acima do eixo x indicam que a energia obtida com o MCQD com expoentes ajustados para átomos foi, em geral, menor que a energia obtida com os métodos G3 ou CCSD/6-31G. As diferenças obtidas foram as maiores até agora, da ordem de 0,4 para ambos os métodos e devem estar relacionadas ao tipo de base utilizada, que não incluía a correção de cúspide por fatores de correlação. Além disso, tais desvios também podem estar relacionados a diferenças nos estados eletrônicos, uma vez que esse fator não foi levado em consideração. Segundo a Tabela 2, Be₂ e NH aparecem em estado excitado e os métodos G3 e CCSD/6-31G apresentados tratam somente de moléculas no estado fundamental.

Para o método G3, somente três moléculas, LiH, Li₂ e Be₂, apresentaram melhores resultados (menor energia) com o MCQD. Já para o método CCSD/6-31G, sete moléculas apresentaram melhores resultados com o MCQD, LiH, Li₂, BH, Be₂, C₂, CO, F₂. Deve-se lembrar que o MCQD está sendo simulado utilizando uma função de base mínima.

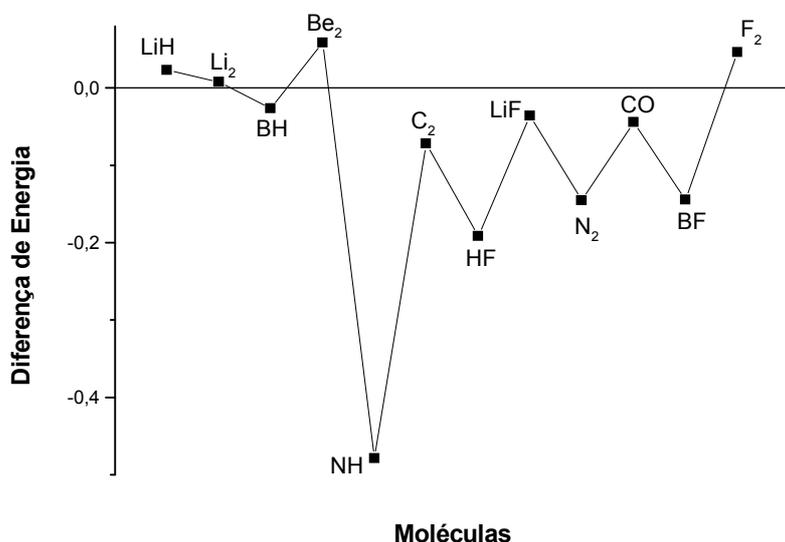


Figura 14: Diferença de energia entre os dados do método G3 e os resultados com expoente ajustado para átomo no MCQD.

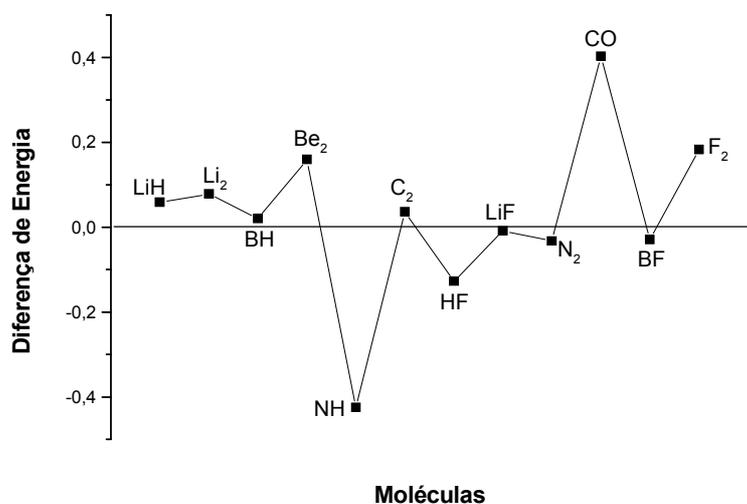


Figura 15: Diferença de energia entre os dados do método CCSD/6-31G e os resultados com expoente ajustado para átomo no MCQD.

As Tabelas 12 e 13 apresentam a comparação entre os métodos G3 e CCSD(T)/631-G e o MCQD. Para ambos os métodos e para todos os átomos os desvios foram positivos, ou seja, a diferença de energia entre os Métodos G3 e CCSD(T)/631-G e o MCQD indicou que o último apresentou as menores energias, sendo bastante eficiente para simulações de átomos. Isso indica que os fatores de correlação contribuem significativamente para a obtenção de melhores resultados.

A Tabela 14 mostra os valores exatos de energia. Interessante é notar que todos os valores obtidos, exceto para o Be, apresentaram energia menor no MCQD.

Tabela 12: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método G3^{116,117}.

Átomo	$\langle E \rangle$ MCQD/ u.a. (ζ ajustado no átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. G3	Diferença
He	$-2,90515 \pm 0,00012$	-2,90235	0,00280
Be	$-14,66134 \pm 0,00058$	-14,65972	0,00162
B	$-24,66229 \pm 0,00091$	-24,64257	0,01972
C	$-37,88348 \pm 0,00127$	-37,82772	0,05576
N	$-54,61483 \pm 0,00143$	-54,56434	0,05049
O	$-75,09396 \pm 0,00145$	-75,03099	0,06297

Tabela 13: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD e o método CCSD/6-31G¹¹⁸.

Átomo	$\langle E \rangle$ MCQD/ u.a. (ζ ajustado no átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. CCSD (T)/631-G	Diferença
He	$-2,90515 \pm 0,00012$	-2,85516	0,04999
Be	$-14,66134 \pm 0,00058$	-14,56698	0,09436
B	$-24,66229 \pm 0,00091$	-24,52205	0,14024
C	$-37,88348 \pm 0,00127$	-37,68067	0,20281
N	$-54,61483 \pm 0,00143$	-54,38545	0,14024
O	$-75,09396 \pm 0,00145$	-74,78393	0,31003

Tabela 14: Comparação entre os Valores Exatos de Energia⁹ e os obtidos com MCQD/ (ζ ajustado no átomo).

Átomo	$\langle E \rangle$ MCQD/ u.a. (ζ ajustado no átomo)	Valor Exato de Energia ⁹ / u.a.	Diferença
He	$-2,90515 \pm 0,00012$	-2,9037	0,00145
Be	$-14,66134 \pm 0,00058$	-14,6673	-0,00596
B	$-24,66229 \pm 0,00091$	-24,6539	0,00839
C	$-37,88348 \pm 0,00127$	-37,8451	0,03838
N	$-54,61483 \pm 0,00143$	-54,5895	0,02533
O	$-75,09396 \pm 0,00145$	-75,0673	0,02666

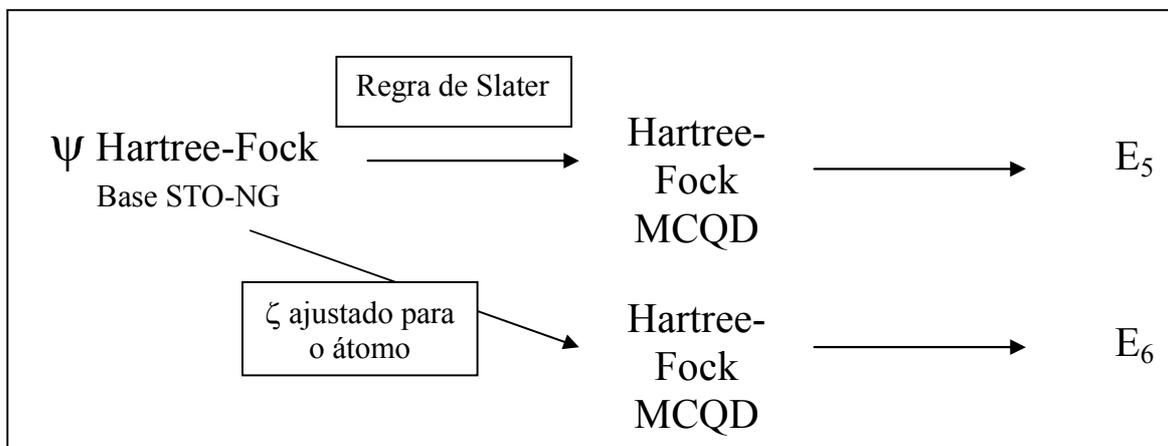
4.2.2. Conclusão

O ajuste de expoentes em ambiente atômico e molecular leva, de maneira geral, a menores valores de energia, quando são comparados com os valores de energia provenientes de expoentes obtidos pelas regras de Slater. No entanto, tal generalização deve ser considerada com cautela, dado que existem moléculas cuja otimização de expoente não leva a menores energias. Porém, de maneira geral, entre os três tipos de ajustes, o que apresenta expoentes otimizados em ambiente atômico forneceu resultados de energia e desvios inferiores, sendo o mais adequado para simulações envolvendo moléculas diatômicas levando-se em conta a relação custo computacional e benefício, uma vez que a otimização em ambiente atômico é consideravelmente mais simples e transferível do que em ambiente molecular.

O MCQD, conforme esperado, apresenta menores energias quando comparado ao MCQV. Quando comparado a outros métodos, como o G3 e o CCSD(T)/631-G, o MCQD apresentou bons resultados para moléculas e excelentes resultados tanto em termos de energia alcançada quanto em termos de convergência para átomos que incluíram fatores de correlação.

Valores menores que os exatos foram obtidos com o MCQD. Isso indica que o algoritmo pode ser melhorado para a obtenção de melhores resultados.

4.3. O Método Monte Carlo Quântico de Difusão Utilizando Função de Onda Hartree-Fock e Base de STO-NG



Embora se tenha encontrado na literatura conjuntos de base de Slater e cálculos Hartree-Fock para a realização de simulações de MCQ, procurou-se avaliar a dependência das simulações com funções de onda provenientes de conjuntos de base STO-6G. Esta expansão tem sido usada para gerar funções de onda de Hartree-Fock ao invés de funções de onda provenientes de cálculos Hartree-Fock com funções de Slater. Neste trabalho utilizaram-se os expoentes e coeficientes de expansão STO-6G ¹¹⁹ da literatura e contidos na Tabela 15 para moléculas diatômicas e hidretos do 2º período da tabela periódica. Foi utilizado o programa Gaussian 2003 ¹¹⁶ para determinar as funções de onda Hartree-Fock e energias a partir de funções de base STO-6G, cujos valores encontram-se na Tabela 16. Estas funções de onda serão utilizadas em simulações MCQ e os resultados serão comparados com resultados provenientes de simulações com funções de onda Hartree-Fock conjuntos de base de Slater para avaliar a incerteza introduzida nas simulações com este tipo de aproximação.

Além dos cálculos descritos acima, que foram realizados com orbitais delocalizados, buscou-se avaliar a influência da localização de orbitais no valor da energia. A localização trata-se de uma transformação unitária, e, portanto, não deve alterar a energia final do sistema. Assim, partindo-se das mesmas condições apresentadas acima, aplicou-se método de localização dos orbitais de Boys ¹²⁰. Tal método maximiza a distância dos centros de carga e foi aplicado para todas as moléculas presentes na Tabela 2. Como esperado, os resultados das energias foram os mesmos.

Tabela 15: Expansão STO-6G para os orbitais atômicos 1s, 2s e 2p ¹¹⁹.

Orbital	Expoentes (α)	Coefficientes de Combinação Linear
1s	0.231030E+02	0.9163596280E-02
	0.423592E+01	0.4936149294E-01
	0.118506E+01	0.1685383049E+00
	0.407099E+00	0.3705627997E+00
	0.158088E+00	0.4164915298E+00
	0.651095E-01	0.1303340841E+00
2s	0.103087E+02	-0.1325278809E-01
	0.204036E+01	-0.4699171014E-01
	0.634142E+00	-0.3378537151E-01
	0.243977E+00	0.2502417861E+00
	0.105960E+00	0.5951172526E+00
	0.485690E-01	0.2407061763E+00
2p	0.103087E+02	0.3759696623E-02
	0.204036E+01	0.3767936984E-01
	0.634142E+00	0.1738967435E+00
	0.243977E+00	0.4180364347E+00
	0.105960E+00	0.4258595477E+00
	0.485690E-01	0.1017082955E+00

Tabela 16: Resultados de Energia $\langle E \rangle$, (em u.a.) obtidos em nível Hartree-Fock e bases STO-6G com o programa Gaussian 2003.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (regra de Slater)	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado para o átomo)
Li ₂	-14,8346437	-14,8349872
Be ₂	-29,0451539	-29,0447503
C ₂	-75,1860672	-75,1734686
N ₂	-108,5394311	-108,5235813
F ₂	-197,8002874	-197,8168427
LiH	-7,9634172	-7,9627269
BH	-25,0530976	-25,0460425
NH	-54,2427363	-54,2585832
HF	-99,45000691	-99,4626594
LiF	-106,3339111	-106,3496203
BF	-123,5784385	-123,5662696

As Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados das simulações MCQD com coeficientes de combinação linear obtidos utilizando-se o programa Gaussian 2003 e expoentes obtidos através das regras de Slater (Tabela 17) e ajustados em átomos (Tabela

18). As simulações foram realizadas nas mesmas condições do MCQD com base de Slater.

Tabela 17: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_5 , (em u.a.), τ (em s) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQD com coeficientes de funções de bases STO-6G e expoentes baseados nas regras de Slater.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (regra de Slater)	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,95857 ± 0,00016	0,010384	0,992446
Be ₂	-28,98723 ± 0,00028	0,005117	0,994571
C ₂	-74,95148 ± 0,00043	0,000952	0,998756
N ₂	-108,67963 ± 0,00048	0,002086	0,995057
F ₂	-199,31875 ± 0,00115	0,000574	0,998933
LiH	-8,03708 ± 0,00015	0,007027	0,996464
BH	-24,529170 ± 0,00040	0,001305	0,998884
NH	-54,64287 ± 0,00042	0,002387	0,994888
HF	-99,27957 ± 0,00058	0,001739	0,994265

Tabela 18: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.), τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD com coeficientes de funções de bases STO-6G e expoentes ajustados para o átomo.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado no átomo)	τ / s	Taxa de Aceitação
Li ₂	-14,95815 ± 0,00019	0,010366	0,992466
Be ₂	-28,98628 ± 0,00026	0,005216	0,994481
C ₂	-74,92447 ± 0,00062	0,000992	0,998698
N ₂	-108,72146 ± 0,00054	0,000806	0,998650
F ₂	-199,22078 ± 0,00127	0,000586	0,998563
LiH	-7,97144 ± 0,00022	0,002711	0,999074
BH	-24,53899 ± 0,00041	0,001323	0,998873
NH	-54,653910 ± 0,00057	0,000941	0,998560
HF	-99,34671 ± 0,00074	0,000671	0,998418

Considerando as avaliações realizadas anteriormente, seguiu-se o mesmo padrão, ou seja, pontos acima do eixo x indicam que o ajuste dos expoentes para átomos produziu uma menor energia quando comparada à energia proveniente de expoente obtido segundo as Regras de Slater. Assim, das nove moléculas analisadas, somente três, LiH, C₂ e F₂, apresentaram melhor energia com o ajuste para os átomos (Fig.16). Ao contrário do que

foi apresentado no capítulo 4.2, para coeficientes de funções de bases STO-6G, o ajuste dos expoentes em ambiente atômico acarretou em diferenças significativas de energia.

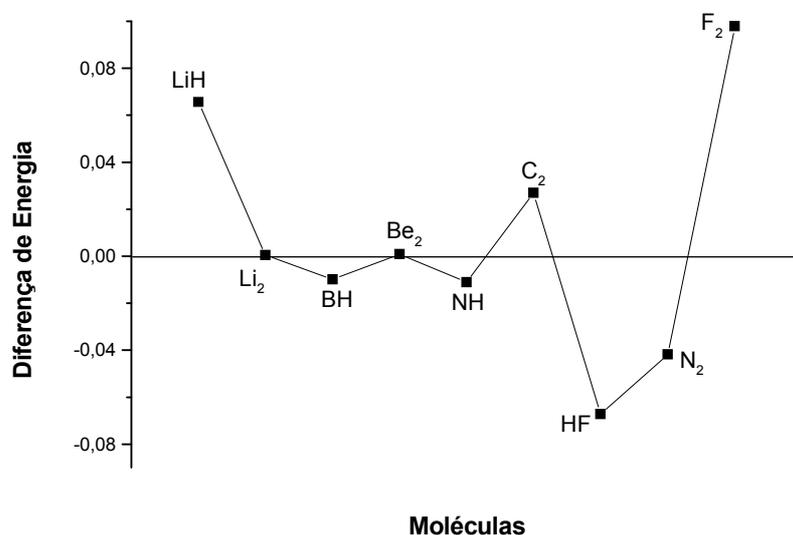


Figura 16: Diferença de energia entre os dados de base STO-6G/Regra de Slater e os resultados de base STO-6G/com ajuste de expoentes em ambiente atômico no MCQD.

Comparando-se os dados das Tabelas 6, 7, 17 e 18, nota-se que os resultados obtidos a partir do MCQD com coeficientes de funções de base de Slater apresentaram menor energia que os resultados obtidos utilizando o MCQD com coeficientes de funções de bases STO-6G. Esperavam-se resultados idênticos ou que os cálculos obtidos com funções de Slater fossem ligeiramente melhores, no entanto, os últimos foram muito melhores, indicando que bases STO-NG devem ser utilizadas com cautela.

As Figuras 17 e 18 abaixo apresentam as diferenças de energia entre as bases STO-6G e de Slater, com expoentes obtidos segundo as regras de Slater e com expoente ajustados em ambiente atômico.

Em ambos os gráficos, todos os pontos apareceram abaixo do eixo x , indicando que os coeficientes de funções de bases de Slater produziram menores valores de energia quando comparados com os coeficientes de funções de bases STO-6G, independente do expoente. A diferença entre as bases e sua influência na energia foi grande, chegando a quase 1 u.a. (molécula de HF para Regra de Slater e C₂ para ζ ajustado no átomo). Isso indica que bases STO-NG não são adequadas para representar STOs no MCQ.

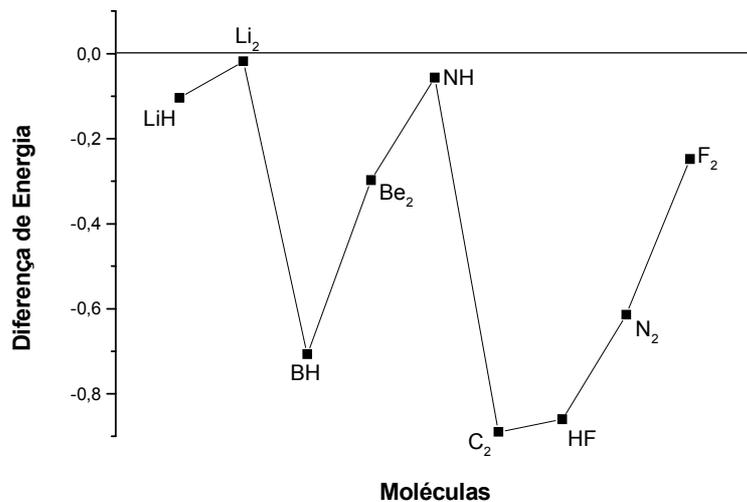


Figura 17: Diferença de energia entre os dados obtidos de base STO-6G (Tabela 17) e Slater (Tabela 6) ambas com Regra de Slater no MCQD.

A Figura 19 apresenta o comportamento da energia da molécula de Be₂, de comprimento de ligação de 3,7800 u.a.. Ela ilustra a convergência da energia média acumulada tanto para expoente obtido segundo as regras de Slater como quanto para expoentes ajustados em átomos, no MCQD e base STO-6G.

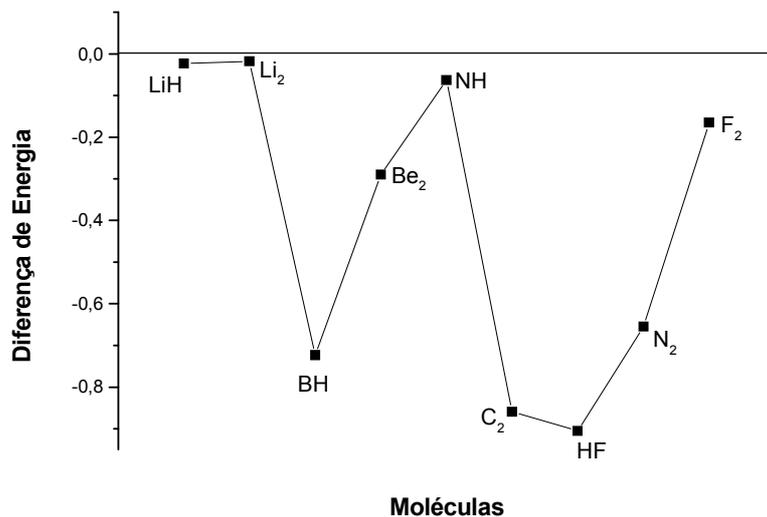


Figura 18: Diferença de energia entre os dados obtidos de base STO-6G (Tabela 18) e Slater (Tabela 7) ambas com ajuste de ζ para o átomo no MCQD.

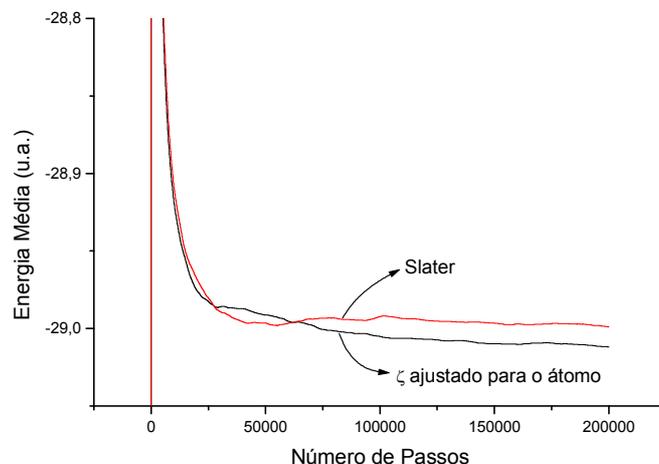


Figura 19: Comportamento da Energia Média acumulada da molécula de Be_2 com diferentes coeficientes de funções de bases STO-6G no MCQD.

Para a molécula de Be_2 , ao contrário das demais simulações, 200.000 passos foram necessários para a obtenção de convergência para ζ obtido segundo as regras de Slater. Porém, com expoente ajustado em ambiente atômico percebe-se que o sistema não atingiu o equilíbrio. A Figura 20 apresenta o comportamento da energia média acumulada para a molécula de HF. As convergências estão de acordo com as Tabelas 6, 7, 17 e 18, ou seja, as bases STO-6G apresentaram energias superiores às bases de Slater, independente do ajuste de expoente. Pode-se notar também que para as bases STO-6Gs, o ajuste de ζ para o átomo levou a uma menor energia quando comparado com a regra de Slater. Já para a base Slater, diferentes ajuste de expoentes não alteraram significativamente a energia.

Na Figura 21, os resultados obtidos com a expansão STO-6G não produziram um melhor resultado, ou seja, os valores de energia obtidos foram superiores aos obtidos com as bases na literatura no MCQD.

Assim, as Figuras 20 e 21 demonstram que os coeficientes provenientes da expansão STO-6G (base mínima), não produzem uma boa representação da densidade eletrônica para funções de base de Slater e, portanto, devem ser utilizadas com cautela. Em caso de real necessidade do uso de bases STO-NG para representar funções de Slater, seria necessário o uso de uma expansão STO-NG, com $N > 6$.

As funções de onda Hartree-Fock testadas até o momento foram obtidas da literatura ^{113,114} com conjuntos de base de qualidade “single-zeta”. O uso de melhores funções, tal como: “double-zeta”, provavelmente minimizariam essas diferenças e produziriam resultados mais próximos entre base de Slater e STO-6G.

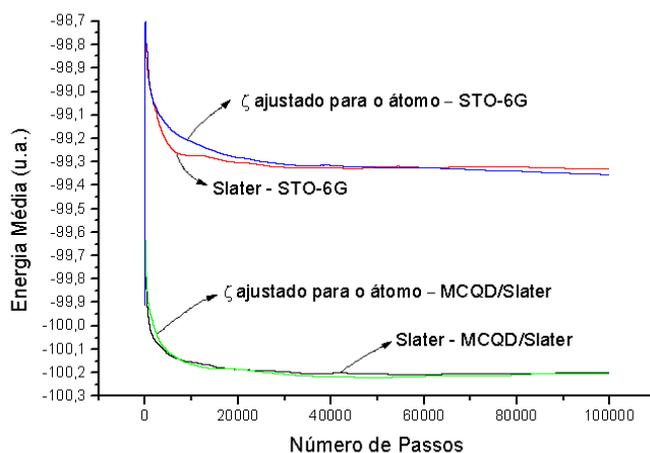


Figura 20: Comparação entre o comportamento da Energia Média acumulada da molécula de HF com coeficientes de funções de bases STO-6G e com coeficientes de funções de bases de Slater no MCQD.

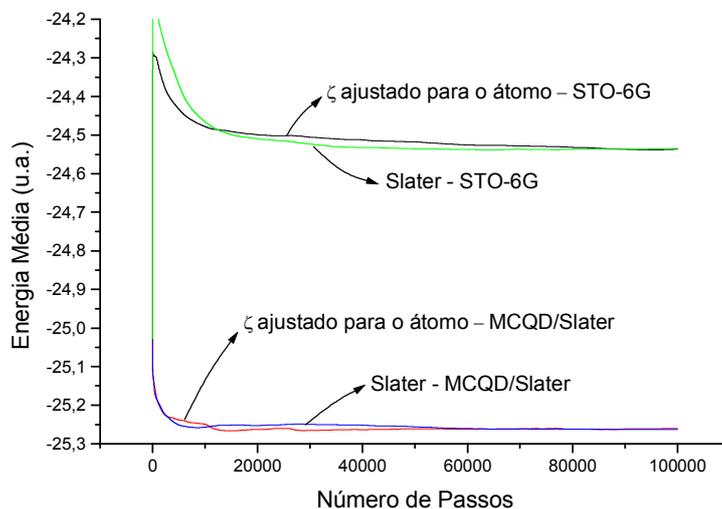


Figura 21: Comparação entre o comportamento da Energia Média acumulada da molécula de BH com coeficientes de funções de bases STO-6G e com coeficientes de funções de bases de Slater no MCQD.

Devido à viabilidade em se trabalhar com moléculas diatômicas utilizando coeficientes de funções de bases STO-NG, simulações para moléculas maiores, como NH_3 e H_2O foram testadas. Como se tratavam de moléculas maiores utilizou-se expansão STO-10G. Além do MCQD, discutido ao longo do capítulo, também se realizou simulações MCQV e os coeficientes de expansão STO-10G¹²¹ foram desenvolvidos empregando-se o método de Huzinaga¹²² e encontram-se na Tabela 19. Os dados referentes a essas duas simulações encontram-se nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 19: Valores de α e dos coeficientes de mistura para os orbitais 1s, 2s e 2p¹²¹.

Orbital	Valor de α	Coefficientes de Combinação Linear (C)
1s	0.052269	0.058465
	0.112862	0.289524
	0.250000	0.377023
	0.568218	0.242254
	1.325469	0.112293
	3.173942	0.043005
	7.803685	0.015127
	19.704622	0.005148
	51.109340	0.001303
	136.204805	0.000770
2s	0.035692	0.063990
	0.067066	0.367519
	0.126975	0.456103
	0.249634	0.189166
	0.525217	-0.006519
	1.218719	-0.043672
	3.214233	-0.024382
	9.929821	-0.008274
	37.031888	-0.001935
	171.815039	-0.000381
2p	0.036536	0.023912
	0.067268	0.190382
	0.127716	0.380069
	0.250000	0.318701
	0.504432	0.161813
	1.048915	0.060342
	2.247296	0.018823
	4.959873	0.005258
	11.274012	0.001202
	26.387109	0.000438

Comparando-se os valores de energia obtida utilizando o MCQV e o MCQD ambos com coeficientes de funções de bases STO-10G e expoentes ajustados para o átomo, a mesma tendência observada anteriormente se mantém, ou seja, o MCQD leva a menores energias, independente do tipo de função de base, STO ou STO-NG.

Observando a Figura 22, pode-se notar que a diferença de energia entre o MCQV e o MCQD chega a quase 0,5 u.a. (0,46385 u.a.).

Tabela 20: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.) com coeficientes de funções de bases STO-10G e expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado para o átomo)	τ / s	Taxa de Aceitação
NH ₃ ¹¹¹	-56,00567 ± 0,00063	0,184972	0,502895
H ₂ O ¹¹²	-74,89472 ± 0,00079	0,118546	0,505398

Tabela 21: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_6 , (em u.a.) com coeficientes de funções de bases STO-10G e expoente ζ ajustado para o átomo, τ (em s) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQD.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado para o átomo)	τ / s	Taxa de Aceitação
NH ₃	-56,46952 ± 0,00053	0,001000	0,998738
H ₂ O	-75,63909 ± 0,00078	0,001000	0,998099

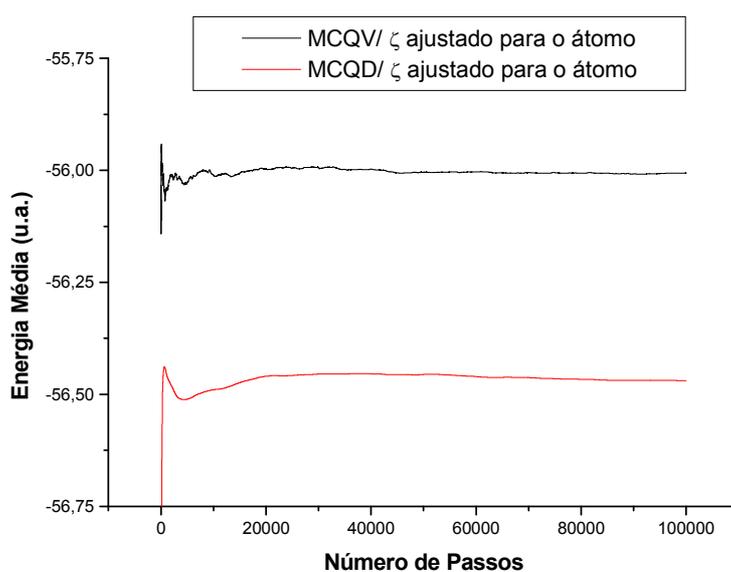


Figura 22: Comportamento da Energia Média da molécula de NH₃, com base STO-10G, no MCQV e no MCQD.

4.3.1. Comparação entre os Valores de Energia Calculados e os Valores de Energia Obtidos na Literatura

Novamente, objetivando-se avaliar os resultados de energia obtidos com o MCQD, resolveu-se compará-los com outros métodos difundidos na literatura. Intenciona-se somente observar quanto as energias obtidas se aproximam das energias provenientes de outros métodos, sem levar em consideração se as energias calculadas e os valores da literatura foram obtidos partindo-se de moléculas nos mesmos estados eletrônicos

Nas Tabelas 22 e 23 encontram-se os valores de energia obtidos segundo dois métodos:

Tabela 22: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD/STO-10G e o método G3^{116,117}.

Molécula	$\langle E \rangle$ MCQD/ u.a. (ζ ajustado no átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. G3	Diferença
NH ₃	-56,46952 \pm 0,00053	-56,507014	-0,037494
H ₂ O	-75,63909 \pm 0,00078	-76,382046	-0,742956

Tabela 23: Comparação entre os valores de Energia $\langle E \rangle$ (em u.a.) obtidos com o MCQD/STO-10G e o método CCSD/10-G e CCSD(T)/6-31G¹¹⁸.

Molécula	$\langle E \rangle$ MCQD/ u.a. (ζ ajustado no átomo)	$\langle E \rangle$ / u.a. CCSD/10-G	$\langle E \rangle$ / u.a. CCSD(T)/6-31G
NH ₃	-56,46952 \pm 0,00053	-56,0716794	-56,183431
H ₂ O	-75,63909 \pm 0,00078	-75,5875649	-76,009600

O Método CCSD/10-G é mais simples que o método CCSD(T)/6-31G, o que explica aquele apresentar valores de energia superior a esse.

Na Figura 23, somente a molécula de NH₃ apresentou energia inferior, no MCQD com coeficientes de funções de bases STO-10G, quando comparada aos demais métodos. Para as moléculas diatômicas foram utilizadas bases STO-6G, as quais não apresentaram bons resultados. Esperava-se, portanto, que o uso de uma base maior, como a STO-10G, produzisse resultados mais próximos aos da base de Slater, no entanto, tal hipótese não se verificou. Assim, cabe ressaltar que talvez o problema esteja no tipo de base,

independente da sua expansão, o que só vem a reforçar que bases STO-NG não são uma boa representação para bases STOs dentro do MCQ.

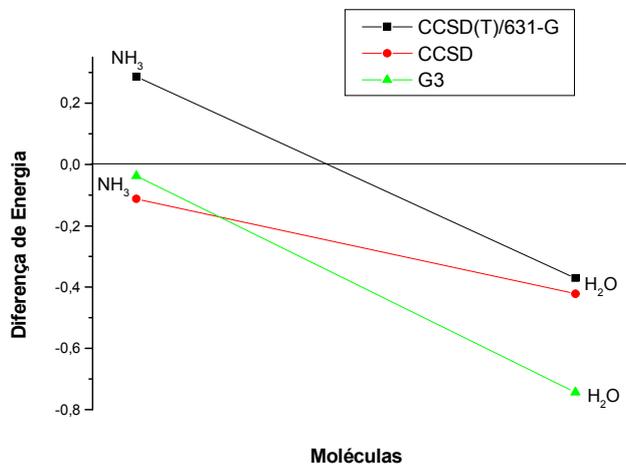
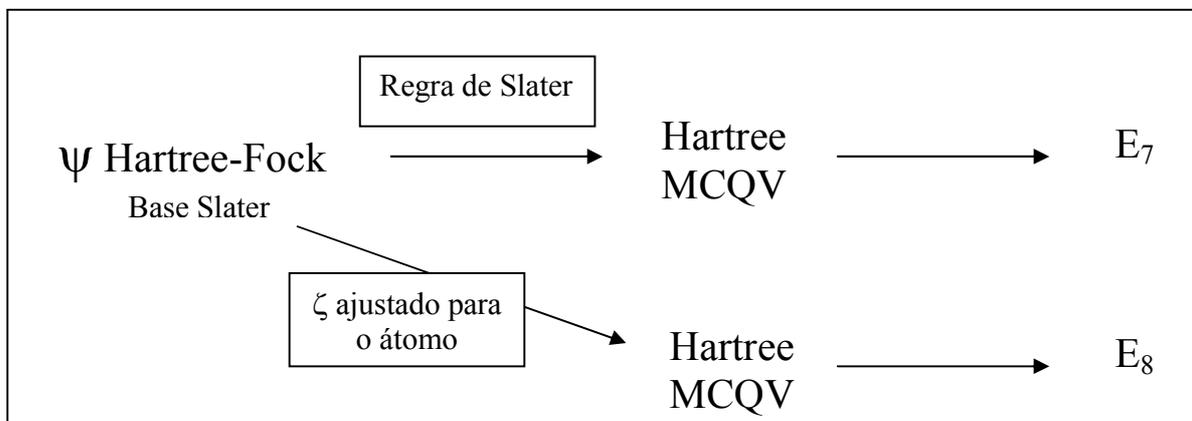


Figura 23: Diferença de energia entre os métodos G3, CCSD e CCSD(T)/631-G e o MCQD utilizando coeficientes de funções de bases STO-10G e ζ ajustado para o átomo.

4.3.2. Conclusão

Funções de base STO-NG devem ser utilizadas com cautela para representar funções STO, tanto para moléculas diatômicas, quanto para moléculas maiores. Apesar das funções STO-NG permitirem cálculos mais rápidos devido a sua simplicidade matemática, todos os resultados de energia foram superiores quando comparados às STOs. Talvez funções de qualidade “double-zeta” poderiam ser utilizadas para estimar melhores resultados, mesmo assim, as funções STO-NG devem ser evitadas.

4.4. O Método Monte Carlo Quântico Variacional Utilizando Função de Onda Hartree e Base de Slater



Um outro programa em Fortran 77 foi desenvolvido para realizar simulações de MCQ utilizando-se determinantes de Slater com orbitais provenientes de cálculos Hartree-Fock ou apenas o produto de Hartree. Somente foi feito o cálculo variacional porque não se conseguiu escrever um programa para o MCQD.

H₂O e NH₃, espécies diatômicas homonucleares e heteronucleares e átomos foram utilizadas como teste para avaliação do efeito da função de onda no método MCQV. Duas funções de onda foram empregadas. A primeira consistindo de um determinante de Slater com orbitais desenvolvidos através da combinação linear de funções de Slater pelo método Hartree-Fock e a segunda função de onda correspondendo ao produto de Hartree utilizando os mesmos orbitais moleculares com as mesmas funções de Slater dos cálculos Hartree-Fock. Ambas as funções eram delocalizadas.

Posteriormente, procurou-se localizar os orbitais e repetiram-se as simulações com os respectivos orbitais localizados empregando os dois tipos de simulação. Pretende-se com isso avaliar se e quanto a localização dos orbitais influencia no valor de energia, tanto com função de onda Hartree, como com função de onda Hartree-Fock. Dois métodos de localização foram utilizados: o método de Boys¹²⁰, discutido anteriormente e o outro que faz a diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares. Assim, também serão comparados métodos de localização diferentes e suas influências nos resultados de energia.

As simulações foram realizadas com 1.000 configurações que evoluíram por um processo de 100.000 passos com uma taxa de aceitação de 0,5. O método de Fokker-Planck foi empregado e não foram incluídas funções de correlação explícitas. Esta não inclusão é intencional, uma vez que pretendemos comparar os efeitos das funções de onda Hartree-Fock e de Hartree e as funções de correlação certamente mascarariam os efeitos provenientes das funções de onda elementares. Para cálculos Hartree, cada orbital tem o seu τ , pois elétrons e orbitais são tidos como distintos. Isso faz com que a convergência seja mais rápida. Os resultados dessas simulações encontram-se na Tabelas 24 e 25.

Tabela 24: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_7 , (em u.a.) e taxa de aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes obtidos segundo a regra de Slater.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (regra de Slater)	Taxa de Aceitação
Li ₂	-13,29315 ± 0,00033	0,501130
Be ₂	-26,72702 ± 0,00047	0,497085
C ₂	-70,91616 ± 0,00077	0,500894
N ₂	-102,95467 ± 0,00101	0,499745
F ₂	-184,99847 ± 0,01805	0,499961
LiH	-7,94923 ± 0,00016	0,496583
BH	-24,84998 ± 0,00029	0,497338
NH	-53,48342 ± 0,00048	0,493826
HF	-97,38543 ± 0,00075	0,487434
LiF	-102,45043 ± 0,00102	0,480156
BF	-119,12939 ± 0,00529	0,468465
CO	-112,03348 ± 0,00131	0,492601

Tabela 25: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ajustados para o átomo.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado no átomo)	Taxa de Aceitação
Li ₂	-13,61594 ± 0,00034	0,501132
Be ₂	-26,14643 ± 0,00051	0,500828
C ₂	-70,72724 ± 0,00078	0,496894
N ₂	-103,09216 ± 0,00102	0,499321
F ₂	-185,89983 ± 0,01784	0,501641
LiH	-7,94927 ± 0,00016	0,500549
BH	-24,83152 ± 0,00030	0,500735
NH	-53,50101 ± 0,00048	0,494210
HF	-97,60832 ± 0,00075	0,488735
LiF	-102,49947 ± 0,00102	0,477930

BF	$-118,86991 \pm 0,00539$	0,467180
CO	$-112,16612 \pm 0,00151$	0,503959

Na Figura 24, pontos acima do eixo x indicam que a energia proveniente de expoente obtido segundo Regra de Slater foi menor que a energia obtida com expoente ajustado para o átomo. Novamente, observa-se um comportamento padrão, ou seja, menores energias foram obtidas com expoentes ajustados em átomos. Cabe ressaltar, somente, que, apesar das diferenças parecerem pequenas, a escala para essa Figura é da ordem de 10^{-1} , muito maior que as escalas anteriores.

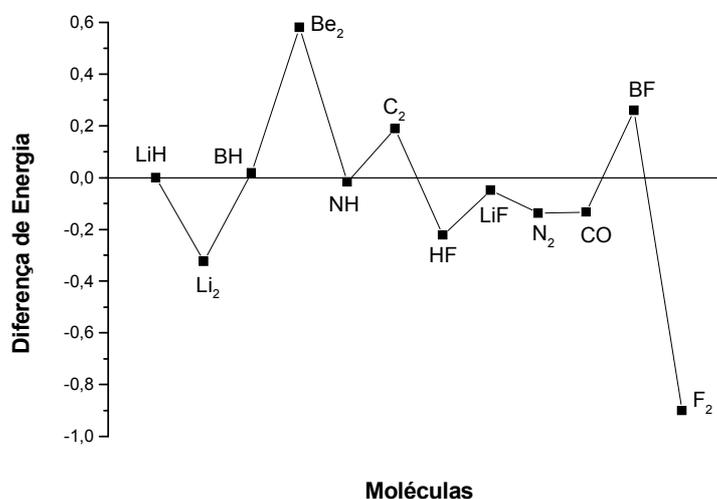


Figura 24: Diferença de energia entre base Slater/Regra de Slater e Slater/com ajuste de ζ para o átomo no MCQV-Hartree.

As Figuras 25 e 26 apresentam todas as moléculas estudadas e a relação entre a função Hartree e a Hartree-Fock no MCQV. Sempre a função Hartree-Fock produziu menores energias, independente do tipo de ajuste do expoente.

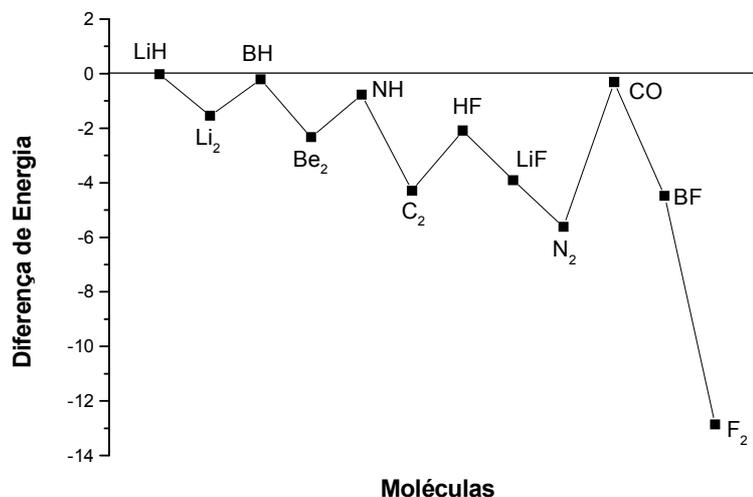


Figura 21: Diferença de energia entre base Slater, com expoente obtido segundo regra de Slater, nos programas MCQV para Hartree e Hartree-Fock.

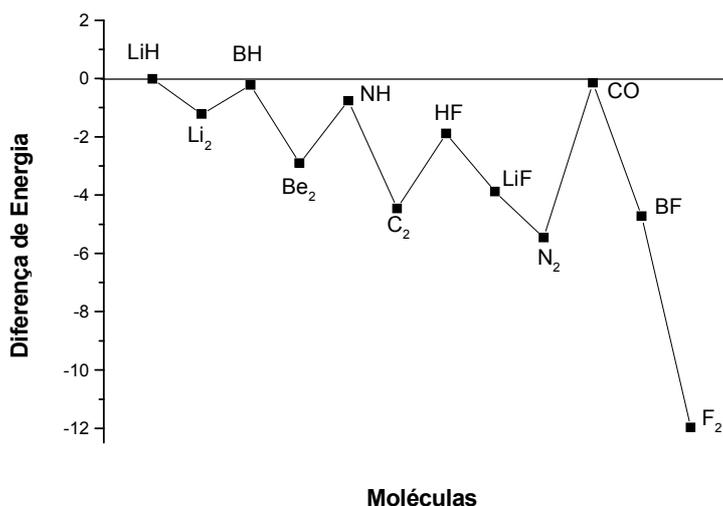


Figura 26: Diferença de energia entre base Slater, com expoentes ajustados em átomos, nos programas MCQV para Hartree e Hartree-Fock.

Segundo os resultados das Tabelas 23 e 24, pode-se notar que moléculas diatômicas homonucleares apresentam resultados piores que as heteronucleares. Também, com o aumento do número de elétrons do sistema, aumentam os desvios utilizando o produto de Hartree no MCQV. Embora a função de onda localizada elimine os termos de troca, deve-se lembrar que a mesma não é autoconsistente em relação ao

método de Hartree e sim em relação ao método de Hartree-Fock. Possivelmente simulações com funções de onda autoconsistentes pelo método de Hartree proporcionem melhores resultados. Além disso, a energia superior do o produto de Hartree está relacionada ao fato desse método não levar em consideração a correlação de elétrons de spins paralelos.

4.4.1. Efeitos da Localização e Delocalização de Orbitais nas Simulações MCQ

A molécula BeH_2 , com comprimento de ligação de 2,5 u.a. foi utilizada como teste para avaliação do efeito da função de onda no método MCQV. Duas funções de onda foram empregadas. A primeira consistindo de uma função de onda Hartree-Fock obtida através da combinação linear de funções de Slater ($\text{Be}\{1s(\zeta=3,6848), 2s(\zeta=0,956), 2pz(\zeta=0,956)\}$ e $\text{H}\{1s(\zeta=1,0)\}$). A segunda função de onda corresponde à função de onda Hartree-Fock submetida a uma diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares. Esta transformação localiza os orbitais moleculares e caracteriza a função de onda como semelhante àquela proveniente do método de Hartree.

As duas funções de onda foram submetidas ao método MCQV adaptado para utilizar funções de onda Hartree-Fock. Os resultados obtidos para essa molécula foram: $E_{\text{loc}} = -15,8882$ u.a. e $E_{\text{deloc}} = -15,8985$ u.a.. Resultados precisos, incluindo a correlação eletrônica são da ordem de $E = -15,8869$ u.a.

Observando-se os gráficos da Figura 27 e 28, nota-se que, embora as condições iniciais das simulações sejam idênticas, a convergência da energia comporta-se melhor com a função de onda empregando orbitais localizados. Curiosamente, a propagação dos “walkers” também apresenta comportamento distinto, porém equivalente. As densidades eletrônicas totais calculadas através da distribuição de “walkers” (Figura 28) são semelhantes, sugerindo que qualquer das alternativas de cálculo pode ser utilizada para determinar a energia ou a densidade eletrônica do sistema.

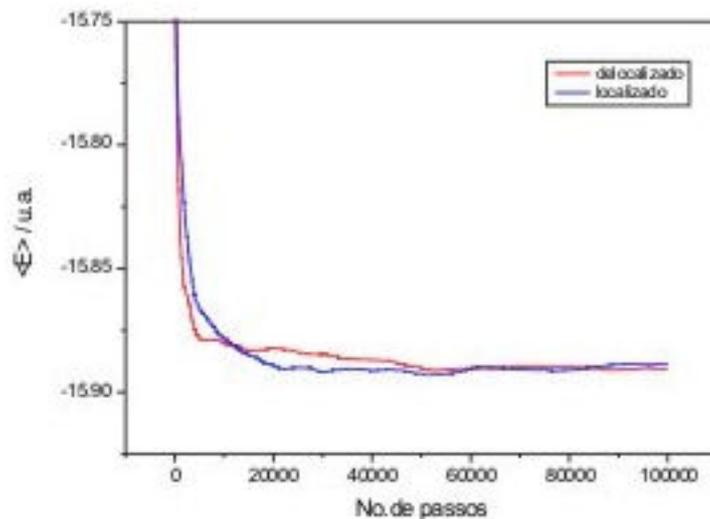


Figura 22: Gráfico referente à Energia Média $\langle E \rangle$ por número de passos.

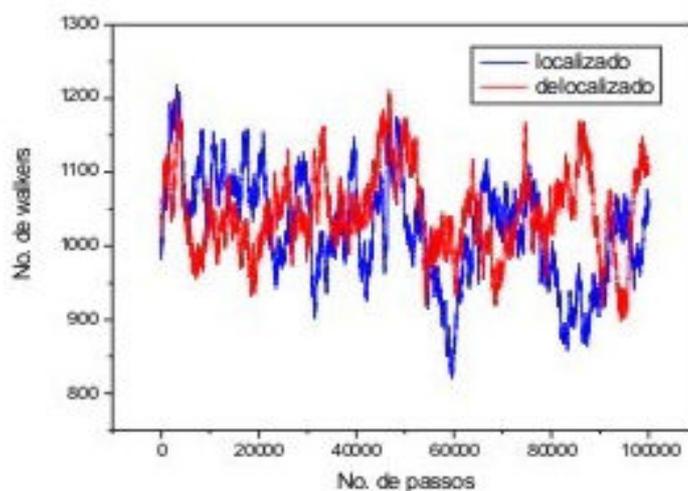


Figura 238: Gráfico referente ao no. de “walkers” por no. de passos.

Uma outra experiência computacional foi realizada empregando o método MCQV com funções de onda de Hartree-Fock e apenas produto de Hartree. As duas funções de onda foram submetidas aos dois tipos de cálculos (localizado e delocalizado) e os resultados da convergência da energia encontram-se na Figura 29. Esta figura mostra uma outra característica extremamente interessante. Os resultados das simulações utilizando o método MCQD com as funções de onda localizadas e delocalizadas empregando o método de Hartree-Fock são semelhantes, como verificamos acima, enquanto que o resultado das simulações empregando apenas o produto de Hartree difere acentuadamente

pelo uso da função de onda localizada ou não. A diferença entre os resultados Hartree e Hartree-Fock pode estar no fato de que a função é autoconsistente em relação ao modelo Hartree-Fock, mas não ao Hartree.

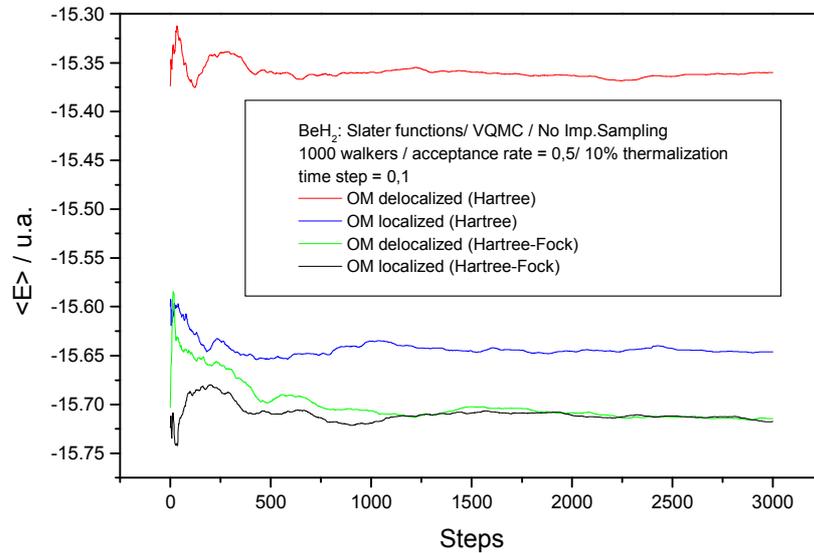


Figura 29: Energias obtidas segundo Hartree e Hartree-Fock para orbitais localizados e delocalizados utilizando método de diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares.

A energia eletrônica determinada pelo método de Hartree é dada por:

$$E_{\text{eletrônica}} = T + V(Ne) + J$$

e a energia pelo método de Hartree-Fock é dada por:

$$E_{\text{eletrônica}} = T + V(Ne) + J - K$$

Em que T = Energia Cinética; $V(Ne)$ = Atração Nuclear; J = Repulsão Eletrônica e K = Energia de Troca. Verifica-se que a única diferença entre elas é a presença da energia de troca no método Hartree-Fock. Esse termo de troca está relacionado à inclusão de efeitos de correlação entre elétrons de spins paralelos. Assim, pode-se dizer que a diferença de energia entre o método Hartree e o método Hartree-Fock (Figura 29) possivelmente corresponde ao termo de troca K . Portanto, o processo de diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares permitiu a aproximação dos valores de energia entre as

duas simulações utilizando a função de onda Hartree-Fock e Hartree com orbitais localizados.

Também se fez a localização dos orbitais¹²³⁻¹²⁵ seguindo o método de Boys¹²⁰ no Programa Gaussian. Partiu-se de bases STO-10G. A energia obtida entre orbitais delocalizados e localizados foi a mesma. Assim, obteve-se $E_{loc}=E_{deloc}=-15,713397$. Os coeficientes dessa simulação do Gaussian foram utilizadas no MCQ, e os resultados obtidos foram: MCQV/Hartree-Fock=-15,531384 u.a., MCQD/Hartree-Fock=-15,849082 u.a. e MCQV/Hartree=-15,222425 u.a.. A convergência das energias encontra-se na Figura 30. Esperava-se que os valores de energia obtidos por ambos os métodos fossem os mesmos, no entanto, todos os resultados obtidos a partir da localização de Boys levaram a valores de energia maiores que os obtidos com o método de diagonalização da matriz de troca entre os orbitais moleculares.

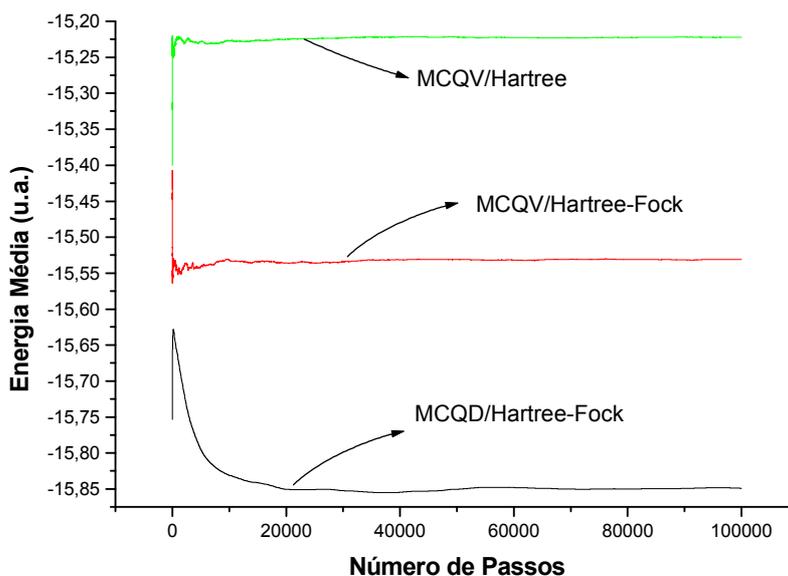


Figura 30: Energias obtidas segundo Hartree e Hartree-Fock para localização de orbitais utilizando método de Boys.

Essa diferença entre os métodos de localização pode estar relacionada ao tipo de base utilizada: o da diagonalização utilizou base de Slater, enquanto o de Boys utilizou base STO-NG. Isso só reforça os dados apresentados anteriormente, que bases STO-NG não devem ser utilizados no MCQ para representar bases de Slater.

Simulações com produtos de Hartree no MCQV para átomos do segundo período da tabela periódica foram realizadas. Os dados encontram-se na Tabela 26. Nenhum efeito de correlação foi incluído.

Tabela 26: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ζ ajustados para o átomo.

Átomo	$\langle E \rangle$ (ζ ajustado no átomo)	Taxa de Aceitação
He	$-2,86213 \pm 0,00011$	0,503939
Be	$-14,41850 \pm 0,00028$	0,494715
B	$-24,37418 \pm 0,00035$	0,495604
C	$-37,28261 \pm 0,00434$	0,503197
N	$-53,66405 \pm 0,00534$	0,497261
O	$-73,67986 \pm 0,00065$	0,499245

Na Figura 31, o mesmo padrão presente nas Figuras 25 e 26 é observado: o método Hartree-Fock/MCQV, quando comparado ao método Hartree/MCQV, sempre produziu as menores energias. Vale ressaltar que o He apresentou a mesma energia em ambas as simulações (diferença de 0,0001 u.a.). Essa concordância de valores está relacionada à irrelevância da energia de troca (K) no método Hartree-Fock, fazendo este se assemelhar ao Hartree, resultando no mesmo valor de energia.

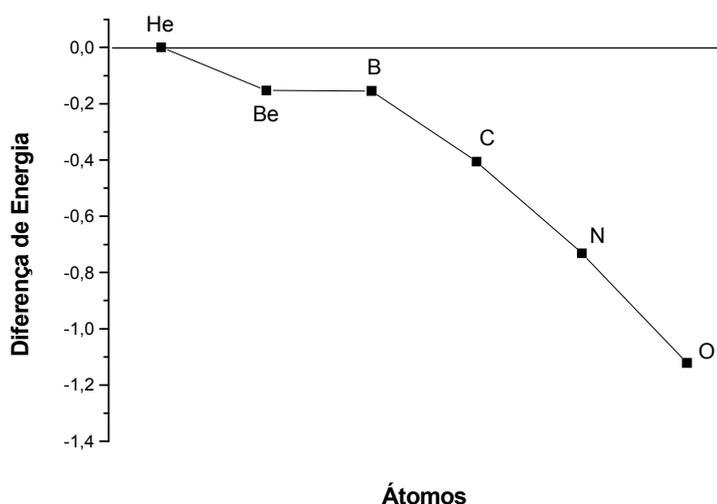


Figura 31: Diferença de energia entre o método Hartree-Fock e o método Hartree, ambos no MCQV.

Na Figura 32 é possível observar o comportamento do átomo de O, com expoente ajustado no átomo, no MCQV e MCQD, utilizando método Hartree e Hartree-Fock. Conforme esperado, o valor de energia obtido com o método Hartree no MCQV apresentou-se muito superior ao MCQV/Hartree-Fock e mais ainda quando comparado ao MCQD/Hartree-Fock. Essa diferença, maior que 1,0 u.a., quando se compara o MCQV/Hartree ao MCQD/Hartree-Fock advém de no último ter-se utilizado de funções de correlação, que diminuiriam ainda mais a energia. As funções de correlação utilizadas foram as mesmas apresentadas na Tabela 9 e somente foram aplicadas para o cálculo MCQD/Hartree-Fock.

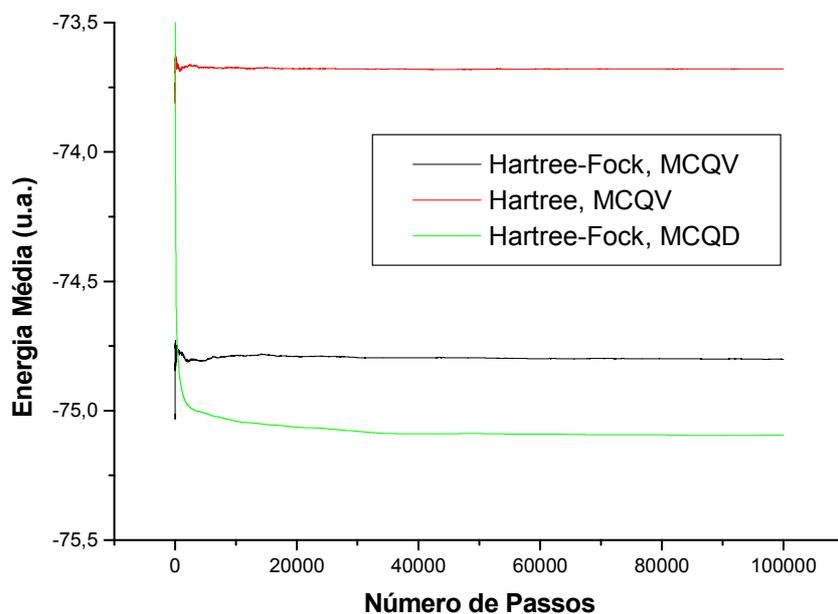


Figura 32: Comportamento da energia média acumulada do átomo de O, no MCQV e MCQD, utilizando método Hartree e Hartree-Fock e expoente ζ ajustado no átomo.

Também foram realizadas simulações com produto Hartree para moléculas maiores, como NH_3 e H_2O . Partiram-se dos mesmos dados do capítulo 4.3, ou seja, foram utilizadas funções de base STO-10G. Os dados encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27: Resultados de Energia média $\langle E \rangle$, E_8 , (em u.a.) e Taxa de Aceitação obtidos utilizando o MCQV com o método de Hartree e expoentes ajustados para o átomo.

Molécula	$\langle E \rangle$ / u.a. (ζ ajustado no átomo)	Taxa de Aceitação
NH ₃	-54,88452 \pm 0,00069	0,497404
H ₂ O	-74,70055 \pm 0,00089	0,492110

A Figura 33 apresenta a diferença de energia entre o método Hartree-Fock e o método Hartree, ambos no MCQV para a H₂O e NH₃. Para a molécula de amônia, essa diferença foi maior que para a molécula de água, mas, para ambas as moléculas, o método Hartree sempre apresentou energia superior ao método Hartree-Fock.

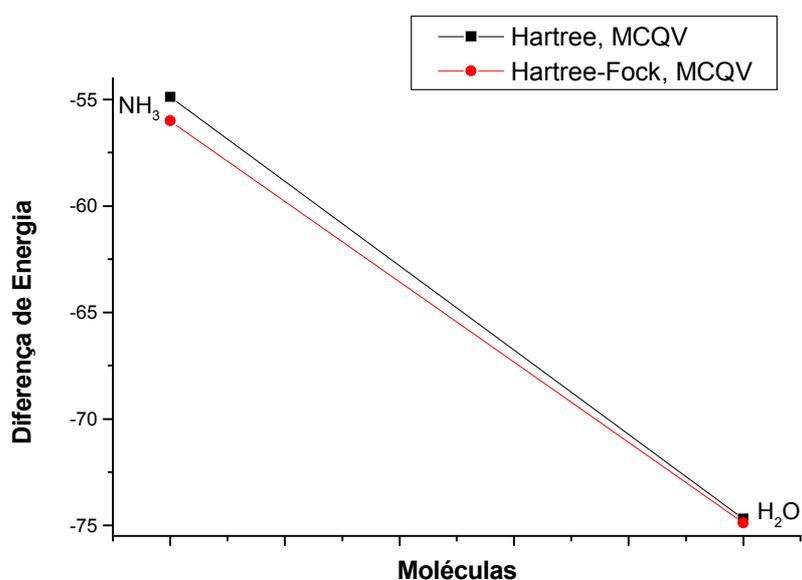


Figura 33: Diferença de energia entre o método Hartree-Fock e o método Hartree, ambos no MCQV para a H₂O e NH₃.

Na Figura 34, comportamento semelhante ao átomo de O é observado para a molécula de H₂O. Novamente, a maior energia advém do método Hartree no MCQV.

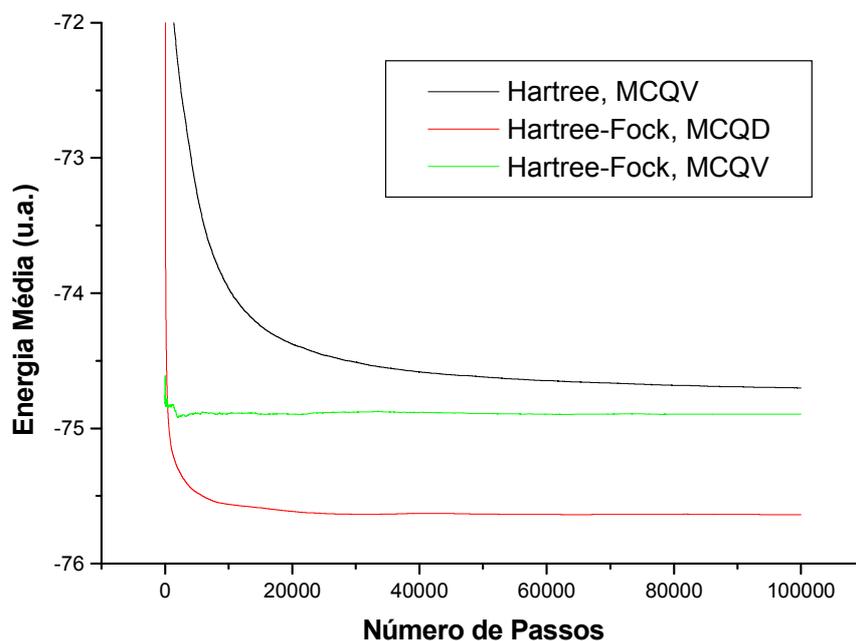


Figura 24: Comportamento da energia média acumulada da molécula de H_2O , no MCQV e MCQD, utilizando método Hartree e Hartree-Fock e expoente ζ ajustado no átomo.

4.4.2. Conclusão

O método de Hartree, apesar de muito mais rápido, ainda não deve ser utilizado, uma vez que, por conta da não autoconsistência da função de onda utilizada com esse modelo, as energias obtidas sempre foram mais altas que as obtidas pelo método Hartree-Fock nas mesmas condições.

Da mesma forma, funções localizadas e delocalizadas não apresentaram grande diferença de energia quando se faz uso do método Hartree-Fock. O mesmo não podendo ser dito a respeito do método de Hartree, em que grandes diferenças foram observadas quando se realizava a localização e tal procedimento não deveria alterar a energia final, uma vez que se trata de uma transformação unitária.

5. Bibliografia

1. Hartree, D. R., Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1927) 89.
2. Hartree, D. R., Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1927) 111.
3. Hartree, D. R., "*The Calculation of Atomic Structure*", John Wiley & Sons, London, 1957.
4. Fock, V. A., Z. Physik 61 (1930) 126.
5. Fock, V. A., Z. Physik 62 (1930) 795.
6. Szabo, A., Ostlund, N. S., "*Modern Quantum Chemistry*", Dover, 1996.
7. Hampel, C., Werner, H. J., J. Phys. Chem, 104 (1996) 6286.
8. Bartlett, R. J., An. Rev. Phys. Chem., 32 (1981) 359.
9. Hammond, B. L., Lester, W. A., Reynolds, P. J., "*Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*", World Scientific, 1994.
10. Ceperley, D. M., M.H., K., "*Monte Carlo Methods in Statistical Physics*", Springer-Verlag, 1989.
11. Aspuru-Guzik, A., Salomon-Ferrer, R., Austin, B., Lester, W. A., J. Comp. Chem. 26 (2005) 708
12. Reynolds, P. J., Adv. Chem. Phys. 105 (1999) 37.
13. Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W., J. Chem. Phys. 97 (1992) 6472.
14. Barnett, R. N., Reynolds, P. J., Lester, W. A., J. Phys. Chem. 91 (1987) 2004.
15. Lüchow, A., Anderson, B. J., Annu. Rev. Phys. Chem. 51 (2000) 501.
16. Grossman, J. C., Mitas, L., Raghavachari, K., Phys.Rev.Letters. 76 (1996) 1006.
17. Barnett, R. N., Sun, Z. W., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 114 (2001) 2013.
18. Ceperley, D. M., Alder, B. J., Physica B & C. 108 (1981) 875.
19. Aspuru-Guzik, A., El Akramine, Q., Grossman, J. C., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 120 (2004) 3049.
20. Choi, M. Y., Miller, R. E., Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3565
21. Drummond, N. D., Williamson, A. J., Needs, R. J., Galli, G., Phys. Rev. Letters. 95 (2005) 096801.
22. Bahnsen, R., Eckstein, H., Schattke, W., Fitzer, N., Redmer, R., Phys. Rev. B 6323 (2001) 5415.
23. Moskowitz, J. W., Kalos, M. H., Int. J. Quantum Chem. 20 (1981) 1107.

24. Bressanini, D., Reynolds, P. J., *Adv. Chem. Phys.* 105 (1998) 37.
25. Eckstein, H., Schattke, W., *Physica A* 216 (1995) 151.
26. Pratt, L. R., *Phys. Rev. A* 40 (1989) 6077.
27. Lowther, R. E., Coldwell, R. L., *Phys. Rev. A* 22 (1980) 14.
28. Huang, S. Y., Sun, Z., Lester, W. A., *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 597.
29. Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W., *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 4172.
30. Bianchi, R., Cremaschi, P., Morosi, G., Puppi, C., *Chem. Phys. Letters* 148 (1988) 86.
31. Caffarel, M., Claverie, P., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1088.
32. Caffarel, M., Claverie, P., *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1100.
33. East, A. L. L., Rothstein, S. M., Vrbik, J., *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4880.
34. Manten, S., Luchow, A., *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5362.
35. Reynolds, P. J., Ceperley, D. M., Alder, B. J., Lester, W. A., *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 5593.
36. Reynolds, P. J., Tobochnik, J., Gould, H., *Computers in Physics* 4 (1990) 662.
37. Anderson, J. B., *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1499.
38. Kosztin, I., Faber, B., Schulten, K., *Am. J. Phys.* 64 (1996) 633.
39. McMillan, W. L., *Phys. Rev.* 21 (1965) A442.
40. Ceperley, D. M., Chester, G. V., Kalos, M. H., *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3081.
41. Donsker, M. D., Kac, M., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 44 (1950) 551.
42. Kalos, M. H., *Phys. Rev.* 128 (1962) 1791.
43. Kalos, M. H., *J. Comput. Phys.* 2 (1967) 257.
44. Lester, W. A., Rothstein, S. M., and Tanaka, S., *"Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods"*, Singapore, 2002.
45. Lester, W. A., *"Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods"*, Lester, W. A., Singapore, 1997.
46. Glauser, W. A., Brown, W. R., Lester, W. A., Bressanini, D., Hammond, B. L., Koszykowski, M. L., *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 9200.
47. Kalos, M. H., Levesque, D., Verlet, L., *Phys. Ver. A* 9 (1974) 257.
48. Anderson, J. B., *J. Chem. Phys.* 65 (1976) 4121.
49. Grimm, R. C., Storer, R. G., *J. Comput. Phys.* 7 (1971) 134.
50. Umrigar, C. J., Nightingale, M. P., Runge, K. J., *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 2865.

51. Bressanini, D., Ceperley, D. M., Reynolds, P. J., “*Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*”, II, ed. S. Rothstein, World Scientific, 2001.
52. Subramaniam, R. P., Lee, M. A., Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W., J. Chem. Phys. 97, (1992) 2600.
53. Moskowitz, J. W., Schmidt, K. E., Lee, M. A., Kalos, M. H., J. Chem. Phys. 77 (1982) 349.
54. Zhang, S., Kalos, M. H., Phys. Rev. Letters 67 (1991) 3074.
55. Ceperley, D. M., Alder, B. J., Phys. Rev. Letters 45 (1980) 566.
56. Ceperley, D. M., Alder, B. J., Phys. Rev. B 36 (1987) 2092.
57. Li, X. P., Ceperley, D. M., Martin, R. M., Phys. Rev. B 44 (1991) 10929.
58. Umrigar, C. J., Wilson, K. G., Wilkins, J. W., Phys. Rev. Letters 60 (1988) 1719.
59. Bueckert, H., Rothstein, S. M., Vrbik, J., Can. J. Chem. 70 (1992) 366.
60. Hammond, B. L., Reynolds, P. J., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 87 (1987) 1130.
61. Hurley, M. M., Christiansen, P. A., J. Chem. Phys. 86 (1987) 1069.
62. Fahy, S., Wang, X. W., Louie, S. G., Phys. Rev. Letters 61 (1988) 1631.
63. Mitas, L., Shirley, E. L., Ceperley, D. M., J. Chem. Phys. 95 (1991) 3467.
64. Bertini, L., Mella, M., Bressanini, D., Morosi, G., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34 (2001) 257.
65. Anderson, J. B., Traynor, C. A., Boghosian, B. M., J. Chem. Phys. 95 (1991) 7418.
66. Grimes, R. M., Hammond, B. L., Reynolds, P. J., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 85 (1986) 4749.
67. Porter, A. R., Al-Mushadani, O. K., Towler, M. D., Needs, R. J., J. Chem. Phys. 114 (2001) 7795.
68. Mitas, L., Martin, R. M., Phys. Rev. Letters 72 (1994) 2438.
69. Mitas, L., Comput. Phys. Commun. 96 (1996) 107.
70. Towler, M. D., Hood, R. Q., Needs, R. J., Phys. Rev. B 62 (2000) 2330.
71. Williamson, A. J., Hood, R. Q., Needs, R. J., Rajagopal, G., Phys. Rev. B 57 (1998) 12140.
72. Acioli, P. H., J. Mol. Struct. (Theochem) 394 (1997) 75.
73. Foulkes, W. M. C., Mitas, L., Needs, R. J., Rajagopal, G., Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 33.

74. Politi, J. R. S., Custodio, R., J. Chem. Phys. 118 (2003) 4781.
75. Custodio, R., Politi, J. R. S., Segala, M. and Haiduke, R. L. A., Quim. Nova, 2002, 25, 159.
76. Pople, J. A., Beveridge, D. L., "*Approximate Molecular Orbital Theory*", McGraw-Hill Book Company, 1970.
77. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E., J. Chem. Phys., 21, (1953), 1087.
78. Kalos, M.H., Whitlock, P. A., "*Monte Carlo Methods*", Vol 1, John Wiley and Sons, 1986.
79. Schiff, L. I., "*Quantum Mechanics*", 3^a edição, MacGraw Hill, 1987.
80. Ceperley, D. and Alder, B., Science, (1986), 231, 555.
81. Hamman, D. R., Schlüter, M. and Chiang, C., Phys. Rev. Lett., (1979), 43, 1494.
82. Fahy, S., Wang, X. W., Louie, S. G., Phys. Rev. Letters 61 (1988) 1631.
83. Allen, M. P., Tildesley, D. J., "*Computer Simulation of Liquids*", Oxford Science Publications, Oxford, 1990.
84. Dantas, C. A. B., "*Probabilidade: Um Curso Introdutório*", Edusp, 1997.
85. Bhat, U., Lal, R., *Technical Reports*, Dept. of Statistical Science Southern Methodist University, 1998.
86. Epstein, S., "*The Variational Method*", New York , 1974.
87. Feller, D. e Davidson, E.R., "*Reviews in Computational Chemistry*", New York, 1990.
88. Shavitt, I., Israel J. Chem., 33, (1993), 357
89. Andzelm, J., Klobukowski, M., Radzio-Andzelm, E.; Sasaki, Y., Tatewaki, H., "*Gaussian Basis Set for Molecular Calculations*", Amsterdam, 1984.
90. Stewart, R. F., J. Chem. Phys., 52, (1970), 431.
91. Bachelet, G. B., Hamman, D. R., and Schlüter, M., Phys. Rev., (1982), B 26, 4199.
92. Krauss, M., Stevens, J., Basch, H. and Jasien, P. G., Can. J. Chem., (1992), 70, 612.
93. Ross, R. B., Powers, J. M., Atashroo, T., Ermler, W. C., LaJohn, L. A. and Christiansen, P. A., J. Chem. Phys., (1990), 93, 6654.
94. Heine, V., Sol. Stat. Phys., (1970), 24, 1.
95. Heine, V. and Cohen, M. H., Sol. Stat. Phys., (1970), 24, 38.
96. Heine, V. and Weaire, D., Sol. Stat. Phys., (1970), 24, 250.

97. Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen, J., “*Molecular Electronic-Structure Theory*”, John Wiley & Sons, 2000.
98. Kato, T., *Comm. Pure Appl. Math.* 10 (1957) 151.
99. Salmon, L., S., Ruendeberg, K., *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, 1971.
100. Edmiston, C., Ruedenberg, K., *Rev. Mod. Phys.*, (1963), 35, 457.
101. Weinstein, H., Pauncz, R., Cohen, M., *Adv. Atom. Mol. Phys.*, (1971), 7, 97.
102. Frost, A. A., *J. Chem. Phys.*, (1967), 47, 3707.
103. Frost, A. A., *J. Chem. Phys.*, (1967), 47, 3714.
104. Frost, A. A., *J. Chem. Phys.*, (1968), 72, 1289.
105. Frost, A. A., “*Methods of Electronic Structure Theory*”, 1977, 29.
106. Frost, A. A., Rouse, R. A. And Vescelius, L., *J. Quant. Chem.*, (1968), II, 43.
107. Frost, A. A. And Afzal, M., *J. Quan. Chem.*, (1973), VII, 51.
108. Frost, A. A. And Nelson, J. L., *Theoret. Chim. Acta*, 1973, 29, 75.
109. Pakiari, A. H. And Linnett, J. W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 72, (1976), 641.
110. Talaty, E. R., Schwartz, A. K. Simons, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, (1975), 972.
111. Sales, K. D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, (1982), 78, 1919.
112. Nelder, J. A. and Mead, R., *Comput. J.*, (1965), 7, 308.
113. Ransil, B. J., *Rev. Mod. Phys.*, 32, (1960), 239.
114. Ransil, B. J., *Rev. Mod. Phys.*, 32, (1960), 245.
115. Clementi, E., Roetti, C., *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14, (1974), 177.
116. Foresman, J. B., Frisch, A., “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*” Segunda edição, Pittsburgh, 1996.
117. NIST (National Institute of Standards and Technology): <http://webbook.nist.gov/>
118. Szabo, A., Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry, Primeira Edição Revisada*, McGRAW-HILL Publishing Company, 1989.
119. Stewart, R. F., *J. Chem. Phys.*, 52, (1970), 431.
120. Boys, S. F., *Proc. Roy. Soc. Londres*, A200, (1950), 542.
121. O-ohata, K., Taketa, H., Huzinaga, S., *J.Phys.Soc.Japan*, 21, (1966), 2306
122. Huzinaga, S., *J. Chem. Phys.*, 42, (1965), 1293.
123. Higuchi, J., *J. Chem. Phys.*, 24, (1956), 535;
124. Ellison, F. O., Shull, H., *J. Chem. Phys.*, 23, (1955), 2348;

125. Cook, D. B., "*Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*", Fletcher e Son Ltd, England, 1974.