## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

# INOVAÇÕES TEÓRICAS E EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS EM MONTE CARLO QUÂNTICO

José Roberto dos Santos Politi Orientador: Prof. Dr.Rogério Custodio

Tese submetida ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

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

P759i
Politi, José Roberto dos Santos. Inovações teóricas e experimentos computacionais em Monte Carlo Quântico / José Roberto dos Santos Politi. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.
Orientador: Rogério Custódio.
Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. Estrutura eletrônica. 2. Monte Carlo variacional.
3. Monte Carlo de difusão. 4. Matriz de densidade.
I. Custódio, Rogério. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Theoretical innovation and computational experiments in Quantum Monte Carlo

**Palavras-chaves em inglês:** Electronic structure, Variational Monte Carlo, Diffusion Monte Carlo, Density matrix

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Rogério Custódio (Orientador), Sylvio Canuto, Antônio Carlos Borin, Nelson Henrique Morgon, Munir Salomão Skaf; Suplentes: Roy Edward Bruns, Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi, Albérico B. Silva

Data de defesa: 14/10/2005

Aos meus pais José Marco e Gelvia que sempre me apoiaram, acreditando na minha capacidade para realizar o meu sonho, até nos momentos em que eu mesmo duvidava.

> À minha irmã Josi por me mostrar que é possível sonhar acordado enquanto se tenta entender o mundo físico e o não-físico por meio da racionalidade.

> > À minha avó Georgina e, com muitas saudades, aos meus avós Geraldo, Antonina e Domingos pelo carinho que me dispensaram e que agora sonho em transmitir para os meus netos.

> > > Ao prof. Rogério que com seu conhecimento me ajudou a compreender o meu sonho e com a sua paciência me ajudou a concretizá-lo.

"... E não diga que a vitória está perdida Se é de batalhas que se vive a vida Tente outra vez" (Raul Seixas) À Alessandra que me fez perceber que esse meu sonho era apenas uma pequena parte de um sonho infinitamente maior...

Ao Rafael que me faz sentir, sonhar e ficar

maravilhado como uma criança.

À Carolina que me faz sonhar e trabalhar

por um futuro melhor.

À Graziela (*in memorian*) por continuar comigo nos meus sonhos.

"Sonho que se sonha só, é só um sonho que se sonha só, mas sonho que se sonha junto é realidade". (Raul Seixas)

## Agradecimentos

- Ao Paulo Belletato, pelo companheirismo e as frutíferas discussões que ocorreram no início dessa minha trajetória.

- Ao Carlos Kleber e ao Sílvio pela convivência e a amizade que, espero, perdurem por ainda muito tempo.

- Ao Rodrigo, pela amizade e pela acolhida que irei retribuir de alguma forma.

- Aos amigos do grupo do prof. Rogério, em especial ao Hermes, à Ednalva e à Sayuri pela convivência e companheirismo.

- Ao Anselmo, Roberto Haiduke e Sérgio pela nossa gratificante amizade.

- Ao João Batista e à todos do Laboratório de Química Computacional da UnB com quem tenho tido o prazer de conviver diariamente nesses últimos anos.

- Aos amigos que, mesmo não estando nominalmente citados nesse agradecimento, estarão sempre presentes na minha memória.

- Aos professores do Instituto de Química – UnB – da área de Físico-Química pelo apoio concedido.

- Aos funcionários do IQ/UNICAMP pela presteza e profissionalismo que comprovei na maioria das vezes que necessitei dos seus serviços.

- Ao IQ/UNICAMP pela infra-estrutura que possibilitou a realização desse trabalho.

- Ao CNPq pela bolsa de estudos e pelos recursos financeiros disponibilizados.

## Curriculum Vitae

Formação Acadêmica/Titulação

1991 – 1994 Mestrado em Química. Departamento de Química, UFSCAR, São Carlos, Brasil Título: Estudo Teórico de Líquidos e Soluções Diluídas Ano de obtenção: 1994 Orientador: Luiz Carlos Gomide Freitas

1986 – 1990 Graduação em Bacharelado em Química. Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

1988 – 1991 Graduação em Licenciatura em Química. Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

Atuação Profissional

Universidade de Brasília - UNB
 1994 - Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Professor Substituto
 Carga horária: 16, Regime : Parcial
 1996 - Vínculo: Servidor público ou celetista , Enquadramento funcional: Professor
 Carga horária: 8, Regime : Dedicação Exclusiva

Disciplinas de graduação ministradas: 1. Introdução à Química Quântica e Cinética Química 2. Equilíbrio Químico e Soluções 3. Físico-Química Experimental I 4. Termodinâmica Química 5. Laboratório de Físico-Química 6. Química Geral

Atividade técnico-científica, Instituto de Química 03/1997 - 12/1997 Colaborador do projeto PROIN para infra-estrutura de informática do Instituto 03/1998 - 12/1998 Colaborador do projeto institucional DEG para disponibilizar equipamentos de informática para a graduação 03/1998 - 12/2000 Colaborador do projeto PADCT para criação de um laboratório multidisciplinar

Artigos completos publicados em periódicos

POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério
 Comments on the Quantum Monte Carlo Method and the Density matrix Theory.
 Journal of Chemical Physics. , v.118, n.11, 2003.
 POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério
 Quatro Alternativas para Resolver a Equação de Schrödinger para o Átomo de Hidrogênio.
 Química Nova. São Paulo: , v.25, n.1, p.159 - 170, 2002.
 SINOTI, A. L. L., POLITI, J. R. S., FREITAS, L. C. G.

Monte Carlo Simulation of Water-Pyridine Mixtures.

Journal of Brazilian Chemical Society. EDUSP, v.2, p.133 - 142, 1996.

4. POLITI, J. R. S., FREITAS, L. C. G., SINOTI, A. L. L.

Theoretical Studies of Liquids by Computer Simulation: The Methanol-Pyridine Mixture. JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE (THEOCHEM). ELSEVIER, v.366, p.249, 1996.

Trabalhos apresentados nas mais recentes participações em Congressos, Simpósios e Encontros.

1. POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério

Uma nova abordagem de correlação eletrônica para Monte Carlo Variacional In: XXX Congresso dos Químicos Teóricos de Expressão Latina – Quitel, 2004, Porto, Portugal.

2. POLITI, J. R. S., Martins, João B. L.

Dimers of chloro- and bromo-methanes with water: an RHF, B3LYP and MP2 study In: CECAM workshops on water on dimers and weakly interaction species in atmospheric modeling

2004, Lion, França.

3. POLITI, J. R. S., SILVA, Paulo Henrique G da, ANDRADE, Carlos Kleber Zago de, VERCILLO, Otilie Eichler

Análise Conformacional de precursores da Bicuculina

In: XXVII Reunião Anual da Sociedade de Química/XXVI Congresso latinoamericano de Química, 2004, Salvador.

4. POLITI, J. R. S., SANTOS JÚNIOR, Vianney O, SUAREZ, Paulo A Z, RUBIM, Joel Camargo

Atribuição vibracional para maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona) baseada em cálculos ab initio

In: XXVII Reunião Anual da Sociedade de Química/XXVI Congresso latinoamericano de Química, 2004, Salvador.

5. POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério

Monte Carlo Quântico e o Vínculo Formal com a Teoria de Matriz Densidade

In: XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2003, Caxambú.

6. POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério

Electronic Correlation in Quantum Monte Carlo

In: XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2001, Caxambú.

7. POLITI, J. R. S., CUSTÓDIO, Rogério

Utilização da Matriz Densidade no Monte carlo Variacional

In: X Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 1999, Caxambú.

#### Resumo

O método Hartree-Fock é uma referência em cálculos de estrutura eletrônica em Química Teórica. Apesar de fornecer relevantes informações dos sistemas, esse método apresenta deficiências, a maior parte delas relacionada com a correlação eletrônica. Vários métodos foram desenvolvidos, genericamente denominados "pós-Hartree-Fock", com o intuito de ampliar os limites do método Hartree-Fock. As técnicas desenvolvidas mantiveram semelhanças com o Hartree-Fock por estarem fundamentadas também no esquema auto-consistente (SCF).

Recentemente foi proposta uma estratégia que, em princípio, permite acessar a função de onda exata do sistema, baseada na mecânica estatística, denominada Monte Carlo Quântico. Dentro dessa estratégia, encontram-se vários métodos, em que se destacam o Monte Carlo Variacional e o Monte Carlo de Difusão. No entanto, a implementação desses métodos requer uma exigência particular que contrasta com o postulado da anti-simetria de Pauli.

O objetivo desse trabalho é promover alterações no formalismo do Monte Carlo Variacional e do Monte Carlo de Difusão, incrementando essas técnicas para compatibilizá-las com os postulados da Química Quântica, empregando o conceito de matriz densidade.

Inicialmente foram investigados os limites da estratégia de Monte Carlo Variacional atualmente difundida na literatura e que faz uso de uma função de onda que é um produto entre determinantes de Slater de funções de spins opostos. Essa função de onda não é anti-simétrica com relação a elétrons designados com spins opostos e a influência dessa característica na distribuição eletrônica e na energia de sistemas atômicos também foi estudada. Foi feito um desenvolvimento teórico do Monte Carlo Variacional para a descrição do sistema por meio da matriz densidade para restituir a integridade formal a esse método. A implementação dessa nova metodologia para essa técnica de Monte Carlo exigiu o desenvolvimento de algoritmos próprios e a escrita de programas novos de Monte Carlo Variacional. Utilizando a estratégia desenvolvida e o programa criado, foram estudados vários sistemas diferentes e em diferentes estado (fundamental e excitado). Além disso, também foram testadas diversas funções de base. Esses estudos buscaram verificar a viabilidade e a confiabilidade do método desenvolvido e do programa escrito e as diferenças nos resultados devido a mudança na descrição dos sistemas.

O efeito de correlação no Monte Carlo Variacional também foi objeto de estudos. Primeiro, verificando a viabilidade da inclusão da função de correlação de Boys e Handy, que normalmente é empregada na estratégia já conhecida de Monte Carlo Variacional, na nova estratégia criada que está fundamentada na matriz densidade. Em seguida, foi proposta uma outra possibilidade de inclusão dos efeitos de correlação no Monte Carlo Variacional com matriz densidade que está baseada no método de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, possibilidade essa completamente inédita em cálculos de Monte Carlo Quântico.

Na seqüência, foi estudado o método Monte Carlo de Difusão. A estratégia mais disseminada desse método faz uso também da função de onda obtida por meio da separação dos elétrons em spins alfa e beta. Dessa forma, essa estratégia padece da mesma incompatibilidade com a anti-simetria de Pauli que o Monte Carlo Variacional. Nesse caso, foi empregado novamente o conceito de matriz densidade para reestabelecer a compatibilidade entre o método e o formalismo quântico. Foi feito todo o desenvolvimento teórico para a utilização da matriz densidade no Monte Carlo de Difusão. Foi também escrito um novo programa para essa estratégia.

Foram realizados experimentos computacionais com os mesmos sistemas utilizados nos estudos anteriores para comprovar a viabilidade, atestar a qualidade dos resultados e as diferenças com relação ao método tradicional obtidas com essa nova abordagem nos cálculos de Monte Carlo de Difusão.

#### Abstract

The Hartree-Fock method (HF) is the principal strategy used in theoretical chemistry for electronic structure calculations. Although valuable results can be obtain with HF, this method has deficiencies in the treatment of some systems, which are related mainly with electronic correlation. Several methods were developed, known as "post-Hartree-Fock", in order to expand the present limit of HF. The techniques developed keep some characteristics of HF because they also use the self-consistent-field (SCF).

Recently, it was proposed a new strategy, based on statistical mechanics, that allows to access the exact wave function of the system, by principle, known as Quantum Monte Carlo (QMC). Among methods that belong to QMC, the Variational Monte Carlo (VMC) and the Diffusion Monte Carlo (DMC) are especially important. However, to implement these methods, a particular constraint is used which is not completely compatible with the principle of anti-symmetry of Pauli.

The main goal of this work is to propose and verify the use of density matrix theory in the formalism of VMC and DMC to promote the development of these methods and to render them totally compatible with the Quantum Chemistry Postulates.

First of all, it was investigated the present limits of the traditional VMC strategy that use a wave function created as a product of two Slater determinants, one for  $\alpha$  electrons and another for  $\beta$  electrons. This wave function is not anti-symmetric for electrons of opposite spins. The influence of this characteristic in electronic distribution and energy of atomic systems were also studied. Theoretical formalism has been developed for Variational Monte Carlo in order to describe the systems through density matrix and, this way, restore the formalism completeness within the method. Some algorithms were created and some programs were written to implement this new methodology in the VMC. Many different systems in different states (fundamental and excited one) were studied with the strategy developed. Moreover, various basis functions were tested with this new VMC. With these studies, we verified the viability and the reliability of the developed method and of the written program and the differences on the properties results caused by this changes

in the description of the systems.

The correlation effect on Variational Monte Carlo was also studied. First of all, it was verified the inclusion of the correlation function of Boys and Handy that is commonly used in VMC calculations, in the new method based on density matrix. Next, it was proposed the use of Rayleigh-Schrödinger perturbation method to include the correlation effect on VMC with matrix density theory, an alternative never tried before in Quantum Monte Carlo methods.

Next, the Diffusion Monte Carlo was studied. The most used strategy of this method also takes the wave function as a product of two Slater determinants. This way, the methodology has the same limitation of VMC (incompatibility with the anti-symmetry postulate of Pauli). The concept of density matrix was used once again to recover the compatibility of the method and the quantum formalism. So, all theoretical development to include the matrix density in Diffusion Monte Carlo was done and a new program for this method was written as well. Computational experiments were performed with systems previously studied in order to ascertain the viability of this method, to certify the quality and to compare the differences of the results obtained by DMC based on density matrix and the traditional one.

Introdução	1
Objetivo	2
Capítulo 1 – QUÍMICA E ESTRUTURA ELETRÔNICA	3
1.1 – Teoria Atômica da Matéria e a Mecânica Quântica	3
1.2 – Química Quântica	4 5 8 9
Capítulo 2 – O MÉTODO MONTE CARLO	_ 12
2.1 – A Integração pelo Método Monte Carlo	12
<ul> <li>2.2 - O método Monte Carlo e as Propriedades Físicas</li> <li>2.2.1 - Valor Médio, Função Distribuição e Função Densidade de Probabilidade</li> <li>2.2.2 - <i>Ensemble</i> e Sistemas Ergódicos</li> </ul>	13 14 15
2.3 – Amostragem Preferencial	16
2.4 – Método de Metropolis 2.4 1 – Processo de Markov e Algoritmo de Metropolis	17 18
Capítulo 3 – MONTE CARLO VARIACIONAL	21
3.1 – Fundamentos do Monte Carlo Variacional	21 26 30 32 35
3.2 – Limitações da Função de Onda Fatorada	<b>38</b> 38 42
Capítulo 4 – A MATRIZ DENSIDADE	_ 45
4.1 - Matriz Densidade	<b>45</b> 45 49 50
Capítulo 5 - INOVAÇÕES TEÓRICAS E EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS I MONTE CARLO VARIACIONAL	EM _ 52
5.1 – O Determinante de Slater e a Função de Onda Fatorada	52
5.2 - O MCV com Matriz Densidade.         5.2.1 – Aspectos Teóricos         5.2.2 – A Matriz Densidade na Equação de Fokker-Planck	<b>56</b> 57 60
5.3 – Algoritmo Generalizado para Construção da Matriz Densidade	62
5.4 – Experimentos Computacionais         5.4.1 – Análise Metodológica	65 65 vii

5.4.1.2 – Convergência	65
5.4.2 – Conclusão	67
5.4.3 – Sistemas com 2 e 3 elétrons	68
5.4.4 – Estados Excitados	70
5.4.4.1 – Representações de Sistemas de Dois Elétrons	71
5.4.4.1.1 – Separação de Spins	71
5.4.4.1.2 – Determinante de Slater	72
5.4.4.1.3 – Representação Adaptada a Spin	73
5.4.4.2 – Simulação de Estados Excitados do Hélio	75
5.4.4.2 – Simulação de Estados Excitados da Molecula de Hidrogenio	/6
5.4.5 - Conclusao	//
5.4.5.1 – Funções de Correlação	/9
5.4.6 – Conclusão	86
Capítulo 6 – MONTE CARLO DE DIFUSÃO	88
6 1 – Fundamentos do Monte Carlo de Difusão	88
6.1.1 – A equação de Difusão e o Método Monte Carlo	88
6.2 – Aplicação em sistemas eletrônicos	
6.2.1 – Amostragem Preferencial	97
6.2.2 – Aproximação dos Nós Fixos	101
Capítulo 7 – INOVAÇÕES TEÓRICAS E EXPERIMENTOS COMPUTACI MONTE CARLO DE DIFUSÃO	ONAIS EM 104
7.1 – Monte Carlo Difusão com Matriz Densidade	104
7.1.1 – Amostragem Preferencial	107
7.2 – Experimentos computacionais	110
7.2.1 – Simulações dos Átomos de Lítio e Berílio	111
7.2.2 – Conclusão	112
7.2.3 – Estados Excitados do Hélio	112
7.2.4 – Estados Excitados da Molécula de Hidrogênio	115
7.2.5 – Conclusão	115
Conclusões Finais	117
Perspectivas Futuras	119
Apêndice A – Algoritmo de Metropolis	120
Apêndice B – Algoritmo MCV com Matriz Densidade	121
Apêndice C – Algoritmo MCD com Matriz Densidade	122
Referências Bibliográficas	124

## Introdução

Os químicos já fazem rotineiramente o uso de cálculos quânticos como uma ferramenta capaz de fornecer informações, muitas delas inacessíveis por outros meios, que ajudam a esclarecer o comportamento da matéria. Um sinal da incorporação desses cálculos no cotidiano da química é o uso corrente de expressões típicas, como: equação de Schrödinger, método Hartree-Fock, teoria de perturbação e etc, pelos profissionais ligados à essa ciência.

No entanto, esse uso intenso não significa que a metodologia de cálculo já tenha sido desenvolvida em todo seu potencial. Ao contrário, essa utilização massiva tem exigido constante evolução, tanto dos aspectos teóricos quanto dos computacionais, para que se avance além das fronteiras vigentes, mantendo a austeridade do modelo quântico.

O Monte Carlo Quântico é a proposta mais atual para a evolução dos cálculos *ab initio*, utilizando uma estratégia completamente diferente das técnicas mais populares. Essa nova abordagem incorpora características clássicas do método de integração de Monte Carlo aos cálculos de estrutura eletrônica: transforma a resolução das integrais em simples cálculos de média e apresenta boa eficiência com o aumento da dimensão do sistema <sup>[1],[2]</sup>.

Um dos problemas centrais da química teórica é o tratamento do efeito de correlação eletrônica, sendo que para isso já existem diversas técnicas conhecidas para os métodos mais populares. Os métodos de Monte Carlo Quântico tradicionais comumente tratam esse efeito incluindo uma função de correlação explícita.

Evidentemente, as possibilidades de aprimoramento do Monte Carlo Quântico são muito amplas por ser esta uma proposta nova e que emprega recursos inéditos ao cálculo de estrutura eletrônica. Mesmo no arcabouço teórico, existe a necessidade de desenvolvimento para eliminar inconsistências com os fundamentos da química quântica.

#### Objetivo

O objetivo primordial desse trabalho é aprimorar o formalismo do Monte Carlo Quântico para compatibilizá-lo com os postulados da química quântica, em particular com o postulado da anti-simetria de Pauli, destacando as similaridades e, sobretudo, as diferenças entre a metodologia tradicional de Monte Carlo Quântico e a desenvolvida nesse trabalho que faz uso do conceito de matriz densidade para descrever os sistemas eletrônicos.

Faz parte também desse estudo, a pesquisa de uma nova alternativa de cálculo correlacionado em Monte Carlo Quântico, fundamentada na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger.

Para melhor entender o rigor exigido na descrição dos sistemas atômicos e moleculares e a necessidade de alterar o formalismo teórico do Monte Carlo Quântico, em particular do Monte Carlo Variacional e do Monte Carlo de Difusão, serão destacados, nos capítulos seguintes, alguns momentos decisivos da evolução da química (capítulo 1), o método Monte Carlo de integração (capítulo 2) e os aspectos teóricos dos métodos de Monte Carlo Variacional (capítulo 3) e Monte Carlo de Difusão (capítulo 6) atualmente empregados.

A nova proposta teórica de cálculo do Monte Carlo Variacional será apresentada (capítulo 5) após a definição de matriz densidade da forma como desenvolvida por Löwdin (capítulo 4). Os resultados dos experimentos computacionais obtidos com essa inovação metodológica no Monte Carlo Variacional serão apresentados na seqüência, assim como a implementação do cálculo da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger nessa metodologia (capítulo 6). A nova estratégia de Monte Carlo de Difusão desenvolvida a partir do conceito de matriz densidade será também descrita e os dados obtidos por intermédio dos cálculos realizados com essa nova abordagem serão apresentados (capítulo 7).

## Capítulo 1 – QUÍMICA E ESTRUTURA ELETRÔNICA

O homem percebe o mundo ao seu redor através da interação dos seus sentidos com a matéria. Dessa interação, são adquiridas informações que desafiam a mente humana a compreender a natureza, ou seja, encontrar as variáveis e as relações capazes de justificar o evento verificado. Um evento compreendido pode ser reproduzido quando conveniente ou sofrer alterações para se obter um efeito desejado. A química é justamente a ciência que procura compreender e alterar as transformações e as propriedades da matéria.

#### 1.1 – Teoria Atômica da Matéria e a Mecânica Quântica

Os filósofos gregos foram os primeiros a buscar uma compreensão da matéria ao questionarem a existência de um limite para a sua divisibilidade. Demócrito era um dos que acreditavam que todo material era composto por pequenas partículas indivisíveis chamadas átomos que, através de sua forma, determinavam as qualidades da matéria. Os filósofos foram desacreditando dessa teoria, pois a diversidade de propriedades sentidas impossibilitavam uma explicação nesses termos. Em contraposição, os quatro elementos de Heráclito e Aristóteles criaram uma representação que melhor acomodava as percepções do mundo sensitivo. Os átomos foram esquecidos até o século XVII, quando os alquimistas procuravam a pedra filosofal. O atomismo só se tornou uma idéia preponderante depois de alguns séculos, suportada por informações adicionais sobre a reatividade das substâncias. Descartes contribuiu na restauração da estrutura corpuscular da matéria, recebendo contribuições importantes de Gassendi e posteriormente de Hooke, culminando na criação da teoria atômica de John Dalton. Os átomos eram considerados partículas rígidas, indivisíveis e que se combinavam nas reações químicas. Essa hipótese forneceu uma explicação clara para as leis das proporções múltiplas e definidas <sup>[3]</sup>. Desde então, a perspectiva microscópica tem sido largamente empregada pelos químicos no entendimento dos fenômenos macroscópicos.

O avanço científico que se seguiu provocou uma reformulação do conceito do átomo rígido e indivisível. Os experimentos de Thomson e Rutherford demonstraram a

existência de uma estrutura interna nos átomos e nas moléculas. Rutherford propôs um modelo de átomo nuclear coerente com as observações experimentais, obrigando uma evolução da teoria atômica. Essa evolução ocorreu com o desenvolvimento do modelo atômico de Bohr para o átomo de hidrogênio, modelo este que previa corretamente observações experimentais do espectro eletrônico desse átomo <sup>[4]</sup>. Apesar da sua limitação na previsão de propriedades de sistemas mais complexos, esse modelo representa um marco na descrição atômica por ser o primeiro a incorporar a quantização de Planck e os fundamentos da então florescente mecânica quântica.

A mecânica quântica moderna se consolidou na forma de postulados, pelo aprimoramento da descrição de Bohr para os átomos. A grande inovação conceitual foi a incorporação da probabilidade como inerente à estrutura atômica. Nessa teoria, as probabilidades dos elétrons assumirem determinadas posições espaciais estão associadas a uma função de coordenadas conhecida como função de onda sendo sua evolução temporal governada pela equação de Schrödinger. Todos estes elementos modificaram profundamente a compreensão da estrutura atômica e, consequentemente, a química, originando a atual química quântica.

### 1.2 – Química Quântica

A maioria dos eventos químicos podem ser compreendidos verificando-se o comportamento da função de onda ou função distribuição eletrônica,  $\psi$ , por meio de cálculos de estrutura eletrônica. Quando esses cálculos são realizados sem o uso de qualquer parâmetro empírico, além dos necessários à descrição do sistema, como: os átomos que formam a molécula, a massa atômica deles, uma estrutura molecular inicial etc., eles são denominados cálculos *ab initio*. No formalismo da mecânica quântica, isto significa resolver a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo (equação 1.1)<sup>[5]</sup>, obtida quando a aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada. Esta aproximação estabelece que o movimento eletrônico independe do movimento nuclear; assim, a descrição do comportamento eletrônico depende apenas parametricamente das posições médias assumidas pelos núcleos:

$$\hat{H}^{el}\psi = E\psi, \tag{1.1}$$

em que  $\psi$  é a função de onda eletrônica, E é a energia eletrônica e  $\hat{H}^{el}$  o operador Hamiltoniano, composto pelos operadores de energia cinética  $\hat{T}^{el}$  e potencial  $\hat{V}^{el}$  dos elétrons:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}^{el} + \hat{V}^{el} \,. \tag{1.2}$$

Para um sistema composto por  $N_{el}$  elétrons e  $N_n$  núcleos com carga  $Z_n$ , estes operadores assumem a forma, em unidades atômicas:

$$\hat{T}^{el} = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{1}{2} \nabla_i^2 ,$$

$$\hat{V}^{el} = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{n=1}^{N_n} \frac{Z_n}{r_{in}} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j>i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}},$$
(1.3)

sendo que  $r_{in}$  representa a distância entre o elétron *i* e o núcleo *n* e  $r_{in}$  representa a distância entre os elétrons *i* e *j*. Na expressão para o operador de energia potencial, o primeiro termo da direita corresponde à atração núcleo-elétron e o termo seguinte à repulsão elétronelétron. A equação de Schrödinger (equação 1.1) é uma equação de auto-valor (*E*) e autovetor ( $\psi$ ). Soluções analíticas dessa equação só são encontradas para sistemas muito simples, monoeletrônicos. Existem várias metodologias para a obtenção de soluções aproximadas para sistemas mais complexos, sendo que as mais difundidas estão fundamentadas no método auto-consistente de Hartree-Fock.

#### 1.2.1 - Método Hartree-Fock

A impossibilidade de calcular a solução analítica da equação de Schrödinger (equação 1.1) para sistemas multieletrônicos está relacionada com o termo de repulsão elétron-elétron do operador de energia potencial (equação 1.3). Esse operador acopla as coordenadas dos elétrons aos pares, impedindo a resolução independente para cada elétron. Somente valores médios de propriedades (u), associadas a operadores ( $\hat{O}$ ), podem ser obtidos por meio da equação variacional:

$$\langle u \rangle = \frac{\int \Psi_{(\omega)}^* \hat{O} \Psi_{(\omega)} d\omega}{\int \Psi_{(\omega)}^* \Psi_{(\omega)} d\omega}.$$
(1.4)

Além disso, a função de onda que descreve esse sistema deve incorporar todas propriedades físicas inerentes aos sistemas eletrônicos, como a indistinguibilidade, o momento de spin e a correta simetria do sistema. Uma forma prática de construir essa função para um sistema de *N* elétrons é por meio do determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{1(2)} \beta_{(2)} & \cdots & \phi_{1(N)} \beta_{(N)} \\ \phi_{2(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{2(2)} \beta_{(2)} & \cdots & \phi_{2(N)} \beta_{(N)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{i(2)} \beta_{(2)} & \cdots & \phi_{i(N)} \beta_{(N)} \end{vmatrix}.$$
(1.5)

O primeiro termo à direita é a constante de normalização da função de onda. Nessa estratégia, são utilizadas *i-ésimas* funções de onda espaciais monoeletrônicas  $\phi_i$  e duas funções de spin. As funções obtidas pela multiplicação das funções de onda espacial e de spin são denominadas funções spin-orbital  $\chi$  (ex:  $\phi_{1(n)}\alpha_{(n)} = \chi_{a(n)}$ ). Essas funções são dependentes apenas das coordenadas de um elétron. Substituindo a função de onda multieletrônica  $\psi$  na equação variacional para a energia, o termo de repulsão intereletrônico se desdobra em dois outros, dependentes ainda das coordenadas de pares de elétrons. Se os spin-orbitais permanecem ortonormais:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_{k(i)}^* \chi_{l(i)} di = \delta_{kl}, \qquad (1.6)$$

é obtido um conjunto de equações de um elétron, aplicando o método dos multiplicadores de Lagrange, que definem os spin-orbitais que minimizam a energia eletrônica do sistema:

$$\sum_{i=1}^{N} \left\{ h_{(i)} \chi_{k(i)} + \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq l} \left[ \int \left| \chi_{l(j)} \right|^2 r_{ij}^{-1} dj \right] \chi_{k(i)} - \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq l} \left[ \int \chi_{l(j)}^* \chi_{k(j)} r_{ij}^{-1} dj \right] \chi_{l(i)} = \varepsilon_k \chi_{k(i)} \right\}, \quad (1.7)$$

sendo

$$h_{(i)} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{n=1}^{N_n} \frac{Z_n}{r_{in}}$$
(1.8)

a soma dos operadores de energia cinética e de interação núcleo-elétron para o elétron *i*, em unidades atômicas. Estas equações integro-diferenciais são conhecidas como equações de Hartree-Fock. Os dois últimos termos à esquerda da igualdade na equação 1.7 equivalem ao campo médio gerado pelos elétrons e sentido pelo *i-ésimo* elétron. O elemento entre colchetes no primeiro desses termos é o operador de Coulomb (*J*), identificado com a interação eletrostática clássica entre os elétrons. O segundo desses termos é causado da simetria exigida da função de onda para descrever o comportamento eletrônico, descrito pelo efeito do operador de troca (*K*) sobre o spin-orbital ( $\chi_k$ ). A energia obtida,  $\varepsilon_k$ , é a energia do elétron que ocupa o orbital *k*. A energia eletrônica total do sistema ( $\varepsilon_{tot}$ )é:

$$\varepsilon_{tot} = \sum_{i=1}^{N} \left[ \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} \sum_{j \neq i} (J - K) \chi_{k(i)} \right].$$
(1.9)

As equações de Hartree-Fock são equações de um elétron não-lineares, ou seja, todas as equações estão acopladas e para escrever qualquer uma delas é necessário conhecer as soluções das demais. Os operadores de Coulomb e de troca para cada equação depende dos spin-orbitais das demais para serem descritos. Essas equações são resolvidas iterativamente por um processo denominado método do campo auto-consistente (*self-consistent-field*: SCF).

Utilizando uma função spin-orbital inicial, os operadores de Coulomb e de troca para um elétron são definidos, descrevendo o campo médio sentido por um dos elétrons. A equação de Hartree-Fock é solucionada, gerando um novo conjunto de funções spin-orbitais. Essas novas funções são empregadas na redefinição dos operadores que descrevem o campo médio. Esse é um processo cíclico no qual as soluções alteram a própria equação a ser resolvida. Esse procedimento se repete até que as funções spin-orbitais, e consequentemente os operadores de Coulomb e de troca, não sejam mais modificadas. A partir desse instante, o campo médio também não sofre mais nenhuma alteração, alcançando a auto-consistência.

O método de Hartree-Fock permite calcular soluções aproximadas de sistemas com muitos elétrons, substituindo, em última análise, a interação dos pares de elétrons por um potencial não-local (campo médio). Essa teoria apresentou boa concordância com resultados experimentais para a geometria molecular, energia de formação e momento de dipolo, entre outras propriedades.

#### 1.2.2 - Correlação Eletrônica

O método Hartree-Fock é um dos métodos *ab initio* mais empregados nos cálculos de estrutura eletrônica, mas revelou-se limitado para descrever alguns fenômenos como a dissociação molecular e algumas propriedades como a energia de ionização. Essas limitações estão diretamente associadas à substituição da interação eletrostática pelo campo médio. A posição de cada elétron tem um vínculo local com a dos demais, fato 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 auto-valor exato do Hamiltoniano não-relativístico (E) e o valor esperado da energia na aproximação Hartree-Fock ( $\varepsilon_{tot}$ )<sup>[6]</sup>, expressa por:

$$E_{corr} = E - \varepsilon_{tot}. \tag{1.10}$$

As formas mais usuais para a obtenção das funções de onda correlacionadas no esquema Hartree-Fock são as teoria de perturbação de muitos corpos, o método de interação de configurações e, mais recentemente, a teoria do funcional densidade.

### 1.2.3 - Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RS)

A teoria de perturbação <sup>[7],[8]</sup> procura fundamentalmente obter uma auto-função, aperfeiçoando os auto-vetores e os auto-valores conhecidos de uma auto-função (referência) de um sistema semelhante ao sistema que se quer resolver.

A auto-função para um dado Hamiltoniano H, com auto-vetores  $\phi_i$  é:

$$H|\phi_i\rangle = (H_0 + \lambda V)|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle.$$
(1.11)

O símbolo  $\lambda$  é o parâmetro de perturbação,  $H_0$  e  $\Psi_j$  são o Hamiltoniano e a função de onda de uma equação de auto-valor e auto-vetor solucionada:

$$H_{0} |\Psi_{j}\rangle = E_{j} |\Psi_{j}\rangle. \tag{1.12}$$

Expandindo os auto-vetores e os auto-valores da equação 1.11 em série de Taylor, são obtidas as equações:

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots, \qquad (1.13)$$

$$\left|\phi_{i}\right\rangle = \left|\Psi_{j}\right\rangle + \lambda \left|\Psi_{1}\right\rangle + \lambda^{2} \left|\Psi_{2}\right\rangle + \cdots, \qquad (1.14)$$

9

em que  $E_1$  é a correção de primeira ordem para a energia ( $E=E_j+E_1$ ),  $E_2$  de segunda ordem ( $E=E_j+E_1+E_2$ ) e assim sucessivamente. Fazendo a normalização de  $\phi_i$  tal que  $\langle \Psi_j | \phi_i \rangle = 1$ , substituindo estas expressões na equação 1.11 e separando os termos com os mesmos coeficientes  $\lambda^n$ , são encontradas as expressões para as n-ésimas energias:

$$E_{j} = \left\langle \Psi_{j} \left| H_{0} \right| \Psi_{j} \right\rangle,$$

$$E_{1} = \left\langle \Psi_{j} \left| V \right| \Psi_{j} \right\rangle,$$

$$E_{2} = \left\langle \Psi_{j} \left| V \right| \Psi_{1} \right\rangle.$$
(1.15)

Expandindo a função  $\Psi_1$  em termos dos auto-vetores de  $H_0$  ( $\Psi_n$ ), a energia de segunda ordem fica dependente apenas dos auto-vetores conhecidos de  $H_0$ :

$$E_2 = \sum_{n} \frac{\left| \left\langle \Psi_j \left| V \right| \Psi_n \right\rangle \right|^2}{E_j - E_n}.$$
(1.16)

Dessa maneira, os termos da perturbação podem ser calculados pelo método SCF.

Estas técnicas (Hartree-Fock e teoria de perturbação) se tornaram populares e, em geral, essa combinação fornece bons resultados para a energia, mas é inviável para sistemas com um grande número de elétrons.

Recentemente uma estratégia alternativa para cálculos *ab initio* foi desenvolvida, utilizando uma técnica tradicional da simulação computacional, o método Monte Carlo. Dessa forma, buscou-se ampliar a aplicação dos métodos *ab initio* para sistemas maiores (com muitos elétrons), mantendo a mesma qualidade dos métodos já conhecidos. Os resultados que estão sendo obtidos <sup>[9],[10]</sup> têm estimulado o seu uso e o seu desenvolvimento.

No entanto, apesar desses resultados promissores, uma investigação detalhada revela a necessidade de buscar uma alternativa inovadora para agregar rigor formal a essa nova metodologia e também verificar sua aplicação em sistemas simples que permitem uma avaliação mais minuciosa, controlada e sistemática dos fenômenos envolvidos.

## Capítulo 2 – O MÉTODO MONTE CARLO

O método Monte Carlo faz parte de um conjunto de métodos denominados estocásticos que caracterizam-se pelo emprego de uma seqüência randômica de eventos para calcular integrais numericamente. Esses métodos utilizam elementos das teorias de probabilidade e estatística, mas suas aplicações não ficam restritas aos problemas de natureza probabilística, tratando também sistemas determinísticos <sup>[1]</sup>. Esta grande flexibilidade confere a esse método um largo campo de atuação. Uma definição que envolve todas essas possibilidades é apresentada:

" O método Monte Carlo representa a solução de um problema como um parâmetro de uma população hipotética. Para obter estimativas estatísticas do parâmetro, utiliza uma seqüência de números randômicos para construir uma amostra da população." <sup>[11]</sup>

### 2.1 - A Integração pelo Método Monte Carlo

A estimativa do valor de uma integral definida é um bom exemplo de aplicação direta de Monte Carlo.

Considere a integral unidimensional:

$$I = \int_{a}^{b} g(x) dx.$$
(2.1)

Aplicando-se o teorema do valor médio, essa integral é aproximada para:

$$I_N = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i).$$
(2.2)

Os pontos  $x_i$  são quaisquer, dentro do espaço de integração. O valor  $I_N$  pode ser obtido por

meio de uma amostragem uniforme dos pontos  $x_i$ , que cubra todo o espaço. Estratégias mais sofisticadas, tais como regra de Simpson e quadratura Gaussiana, conferem pesos estatísticos (*w*) aos pontos, reduzindo o tamanho da amostra:

$$I_{N} = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{w_{i}g(x_{i})}{\sum_{j=1}^{N} w_{j}}.$$
(2.3)

Esses métodos são adequados para integrais com poucas dimensões, pois seu custo computacional e seu erro são muito dependentes desse parâmetro.

O método Monte Carlo calcula  $I_N$ , selecionando os pontos  $x_i$  aleatoriamente no intervalo [a,b]:

$$I_{N} = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^{N} g(x_{i}) = (b-a)\overline{g}.$$
(2.4)

O símbolo  $\overline{g}$  representa a média de  $g(x_i)$  dos pontos amostrados. O teorema do limite central garante que o valor de  $I_N$  tende ao valor exato da integral I, no limite de um número muito grande de pontos N. O Monte Carlo é uma abordagem mais apropriada para sistemas multidimensionais, pois seu custo computacional e o erro associado a esse cálculo independem da dimensão do sistema.

Esse método é largamente utilizado em sistemas físicos, para a integração necessária ao cálculo do valor médio de uma propriedade qualquer de interesse.

#### 2.2 – O método Monte Carlo e as Propriedades Físicas

O método Monte Carlo está fortemente associado à conceitos relacionados à probabilidade e à estatística. A sua aplicação em cálculos de valor médio de propriedades físicas e a interpretação dos resultados exige a compreensão dos fundamentos de alguns

desses conceitos.

#### 2.2.1 – Valor Médio, Função Distribuição e Função Densidade de Probabilidade

O valor médio, ou esperado, de uma variável aleatória u é definido pela equação abaixo<sup>[12]</sup>:

$$\overline{u} = \left\langle u \right\rangle = \sum_{j} u_{j} P(u_{j}), \qquad (2.5)$$

Essa equação mostra a dependência do valor médio  $\overline{u}$  com a probabilidade *P* de ocorrência dos valores discretos  $u_j$  que a variável pode assumir. A probabilidade de um evento específico é um número que informa a ocorrência desse evento frente a um número limitado de possibilidades, quando da realização de um experimento <sup>[13]</sup>.

Em sistemas físicos, as propriedades macroscópicas são variáveis contínuas, ou seja, apresentam um número infinito de valores no espaço de amostragem. Isso porque cada valor da propriedade está associado a pelo menos um dos infinitos microestados possíveis. Nesses casos, a probabilidade especificada anteriormente para um evento discreto é substituída por uma função F conhecida como função distribuição de probabilidade. Essa função deve assumir valores entre 0 e 1 porque a integral da sua diferencial fornece a probabilidade de ocorrência dos microestados v incluídos no intervalo de integração. Considerando o espaço total disponível:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dF(v) = F(\infty) - F(-\infty) = 1.$$
(2.6)

Utilizando essa função distribuição de probabilidade, o valor médio de uma variável aleatória *a* contínua é calculado por:

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} a(v) dF(v).$$
 (2.7)

A equação 2.7 assume uma forma mais apropriada para integração, a partir da definição da função densidade de probabilidade *p*:

$$dF(v) = \frac{p(v)dv}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} p(v)dv}.$$
(2.8)

Substituindo a equação 2.8 na equação 2.7:

$$\left\langle a\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} a(v) \frac{p(v)}{\int_{-\infty}^{\infty} p(v) dv} dv.$$
(2.9)

Fazendo a normalização da função densidade de probabilidade, satisfaz-se a condição expressa pela equação 2.6. O valor esperado da propriedade *a* pode, então, ser calculado pela equação:

$$\langle a \rangle = m \int_{-\infty}^{\infty} a(v) p(v) dv$$
. (2.10)

A letra *m* representa a constante de normalização.

#### 2.2.2 – Ensemble e Sistemas Ergódicos

Essas médias (equações 2.5 e 2.10) são chamadas de médias de *ensemble*. Um *ensemble* <sup>[14]</sup> é uma conjunto de microestados consistentes com as condições de contorno que caracterizam o sistema representado. As condições do sistema são impostas no *ensemble* pela função densidade de probabilidade. Acredita-se que para a maioria dos sistemas a média de *ensemble* seja igual a média temporal, que são as medidas experimentais de uma propriedade. Os sistemas que obedecem esta equivalência são ditos *ergódicos*. O valor médio da propriedade *a* pode ser calculado analiticamente pelas equações 2.9 ou 2.10 apenas para sistemas muito simples. A função densidade de probabilidade para sistemas mais elaborados normalmente inviabiliza o cálculo analítico, tanto pelo número de variáveis envolvidas quanto pela sua complexidade. O cálculo numérico é a alternativa mais apropriada para a resolução dessas equações.

O método Monte Carlo é um método de cálculo numérico que é empregado a partir da geração de um conjunto de n microestados aleatórios e de uma função densidade de probabilidade (p) que caracterize o sistema. Utilizando o teorema do valor médio, da mesma forma como foi apresentado no cálculo da integral definida I (equações 2.1 e 2.2), a equação 2.10 é aproximada a um cálculo de média aritmética que é adequada à aplicação do Monte Carlo:

$$\left\langle a\right\rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} a(v_i) p(v_i).$$
(2.11)

A constante de normalização *m* foi incorporada na função densidade de probabilidade.

No entanto, a utilização direta dessa estratégia é pouco produtiva. Vários microestados gerados terão uma probabilidade muito baixa de ocorrerem, ou seja, os valores de  $p(v_i)$  destes microestados são muito pequenos. Assim, eles pouco contribuem para a média. O esquema largamente aplicado a sistemas físicos é uma variante desse apresentado, conhecido como Monte Carlo modificado (MC). Essa técnica emprega o conceito de amostragem preferencial, tornando o método Monte Carlo muito eficiente.

#### 2.3 – Amostragem Preferencial

O MC não calcula a equação 2.10 diretamente. Ao invés de utilizar todas as configurações geradas randomicamente e atribuir pesos de acordo com a função

distribuição p(v) para obter o valor médio, o MC seleciona as configurações mais prováveis por meio da função densidade p(v), conferindo pesos estatísticos iguais para todas elas,

$$\left\langle a\right\rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} a(\mathbf{v}_i) \,. \tag{2.12}$$

As configurações  $v_i$  são aquelas escolhidas pela função p(v). Apesar de todas as configurações possuírem o mesmo peso estatístico, existe uma diferença de contribuição para a média de cada configuração, pois aquelas com maior probabilidade serão mais freqüentemente escolhidas para compor a média.

Essa estratégia é o que denomina-se amostragem preferencial (*importance sampling*) <sup>[15]</sup>. Ela baseia-se sempre na probabilidade de ocorrência para avaliar se a configuração é representativa do sistema. O cálculo dessa probabilidade requer que a constante de normalização (constante *m* na equação 2.10) da função densidade de probabilidade seja conhecida, ou seja, que a integração dessa função em todo o espaço seja realizada. Essa integração apresenta exatamente os mesmos inconvenientes que impedem a própria integração para o cálculo do valor médio da propriedade (equações 2.9 e/ou 2.10).

Assim, essa abordagem centraliza o problema, mas não o soluciona definitivamente. Toda a dificuldade fica focalizada na geração das configurações compatíveis com a função densidade de probabilidade proposta.

#### 2.4 – Método de Metropolis

O objetivo do MC não é seguir exatamente a dinâmica do sistema mas construir um conjunto de configurações que, no limite, obedeça a função densidade de probabilidade. Essa independência temporal exige que seja estabelecida uma outra regra, que não haja a necessidade de resolver as equações de movimento de Newton para gerar as configurações. Isso é feito no MC utilizando o conceito de cadeia de Markov ou processo de Markov <sup>[11],[12]</sup>.

#### 2.4.1 – Processo de Markov e Algoritmo de Metropolis

Considere uma seqüência de estados  $S_0$ , ... ,  $S_n$  de um sistema. A probabilidade de um desses estados ( $S_i$ ) ocorrer é dada pela fórmula das probabilidades totais <sup>[13]</sup>:

$$P(S_i) = \sum_{k=1}^{n} P(S_i | S_k) P(S_k).$$
(2.13)

A probabilidade condicional  $P(S_i|S_k)$  é a chance de ocorrência de  $S_i$ , sendo que o estado  $S_k$  ocorreu. Uma seqüência de estados é um processo de Markov se para qualquer i for obedecida a relação abaixo:

$$P(S_i | S_k) = 0 \text{ para } k \neq i-1 \qquad e$$

$$P(S_i | S_k) \neq 0 \text{ para } k = i-1. \qquad (2.14)$$

As equações 2.14 estabelecem que nos processos markovianos, cada configuração gerada depende exclusivamente da sua predecessora imediata. Portanto, a probabilidade de  $S_i$  ocorrer é:

$$P(S_{i}) = P(S_{i}|S_{i-1})P(S_{i-1}).$$
(2.15)

A equação que governa a evolução temporal desses processos é a equação mestra<sup>[13]</sup>:

$$\frac{\partial P(S_i)}{\partial t} = P(S_i | S_{i-1})P(S_{i-1}) - P(S_{i-1} | S_i)P(S_i).$$
(2.16)

Para a situação de equilíbrio do sistema, a seqüência de estados é temporalmente invariante, portanto:

$$\frac{\partial P(S_i)}{\partial t} = 0.$$
(2.17)

Aplicando a equação 2.17 na equação 2.16, é encontrada a condição:

$$P(S_i | S_{i-1})P(S_{i-1}) = P(S_{i-1} | S_i)P(S_i)$$

$$\frac{P(S_i | S_{i-1})}{P(S_{i-1} | S_i)} = \frac{P(S_i)}{P(S_{i-1})},$$
(2.18)

condição essa conhecida como princípio do balanceamento detalhado. A equação 2.18 indica que, no estado estacionário (equação 2.17), a razão entre o número de transições de  $S_{i-1}$  para  $S_i$  e o número de transições de  $S_i$  para  $S_{i-1}$  é igual a razão entre as probabilidade do sistema estar no estado  $S_i$  e no estado  $S_{i-1}$  (equação 2.18).

Utilizando a equação 2.18 pode-se construir uma seqüência de estados que obedece a função densidade de probabilidade, utilizada no cálculo da razão entre as probabilidades dos estados, permitindo calcular o valor médio de qualquer propriedade através da equação 2.12.

A seqüência é gerada, calculando-se a razão das probabilidades de duas configurações contíguas, o que não exige a integração em todo o espaço da função densidade de probabilidade porque a constante de normalização é cancelada entre o numerador e o denominador, avaliando qual delas é a mais provável:

$$\frac{P(S_{i} | S_{i-1})}{P(S_{i-1} | S_{i})} = \frac{P(S_{i})}{P(S_{i-1})} = \frac{P(S_{i})}{P(S_{i-1})} = R.$$
(2.19)

Se R > 1,  $S_i$  é a mais provável, se R < 1  $S_{i-1}$  é a configuração mais provável. A configuração

selecionada é utilizada no cálculo da média da propriedade.

Essa estratégia para o cálculo das propriedades é conhecida como algoritmo de Metropolis <sup>[16]</sup> (apêndice A). A aleatoriedade fica centrada na criação das configurações e na sua aceitação como representativa do sistema.

## Capítulo 3 – MONTE CARLO VARIACIONAL

O conjunto de técnicas que aplicam o MC para calcular propriedades quânticas de sistemas atômicos e moleculares é genericamente conhecido como Monte Carlo Quântico (MCQ) <sup>[2],[17]</sup>. Esta utilização do MC é relativamente recente quando comparada com seu emprego em sistemas clássicos. Porém, a abordagem estatística para resolver os problemas quânticos remonta aos anos 30 do século XX, especificamente a Wigner <sup>[18]</sup> e Fermi que inicialmente vislumbraram esta possibilidade. Os primeiros resultados de simulações quânticas foram efetivamente obtidos muitos anos depois por McMillan <sup>[20]</sup> e Kalos <sup>[21],[22]</sup> que, independentemente, calcularam propriedades do hélio líquido, utilizando diferentes metodologias. O desenvolvimento e a criação de técnicas em MCQ recebeu contribuições importantes de autores como: Ceperley <sup>[23]</sup>, no tratamento de férmions; Anderson <sup>[24]</sup>, introduzindo a aproximação de nós fixos e o pioneiro no cálculo de moléculas, dentre outros <sup>[25],[26]</sup>.

O uso do MCQ está em expansão devido às constantes inovações <sup>[27],[28],[29]</sup>. 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 moléculas <sup>[30]</sup>, mas também para grandes <sup>[31],[32]</sup> e variados <sup>[33],[34]</sup> sistemas moleculares. Alguns estudos recentes exemplificam a dimensão atual de aplicação do MCQ: excitação eletrônica em porfirina <sup>[58]</sup>, formação de dímeros uracil-água em nanogotas de hélio <sup>[59]</sup> e cálculo de propriedades óticas de nanopartículas (diamantóides: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>, C<sub>66</sub>H<sub>64</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> e C<sub>87</sub>H<sub>76</sub>)<sup>[60]</sup>.

O esquema mais simples dentre todos os métodos MCQ é o Monte Carlo Variacional (MCV)<sup>[35]</sup>. Essa estratégia faz uma exploração sistemática do espaço de fase das equações que não possuem integração analítica de sistemas multieletrônicos, obtendo valores esperados das propriedades físicas por meio das funções de onda e dos seus respectivos operadores.

3.1 - Fundamentos do Monte Carlo Variacional

O MCV foi utilizado primeiramente por McMillan no estudo do hélio líquido <sup>[20]</sup>. Este método pode ser interpretado como uma generalização da simulação de Monte Carlo, quando são comparadas as identidades das formas funcionais das equações resolvidas. A sua atual importância é devida a sua simplicidade e por ser o ponto de partida das demais simulações MCQ. A essência desse método é a aplicação do MC no princípio variacional da mecânica quântica para calcular o valor esperado da energia, dada uma função de onda tentativa.

O princípio variacional é a formulação mais eficiente e difundida para encontrar soluções aproximadas da equação de Schrödinger eletrônica. Ele estabelece que a energia de uma função de onda aproximada é superior ou igual à energia associada à função de onda exata do sistema <sup>[7]</sup>. Este princípio pode ser derivado a partir de um sistema de interesse, cujo operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  é independente do tempo e de uma função de onda tentativa  $\psi$ , não normalizada, dependente das coordenadas  $\omega$  das partículas do sistema. Neste caso, um dos postulados da mecânica quântica <sup>[5]</sup> assegura que o valor médio (ou esperado) da energia é calculado pela expressão:

$$\left\langle E \right\rangle = \frac{\int \psi_{(\omega)}^* \hat{H} \psi_{(\omega)} \, d\omega}{\int \psi_{(\omega)}^* \psi_{(\omega)} \, d\omega}.$$
(3.1)

Escrevendo  $\psi_{(\omega)}$  como uma expansão em termos do conjunto completo de auto-funções ortonormais de  $\hat{H}$ :

$$\Psi_{(\omega)} = \sum_{i} a_i \phi_i . \tag{3.2}$$

Lembrando que:

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i,\tag{3.3}$$

tem-se a equação 3.1 sob a forma:

$$\left\langle E \right\rangle = \frac{\int \sum_{j} a_{j}^{*} \phi_{j(\omega)}^{*} \hat{H} \sum_{k} a_{k} \phi_{k(\omega)} d\omega}{\int \sum_{j} a_{j}^{*} \phi_{j(\omega)}^{*} \sum_{k} a_{k} \phi_{k(\omega)} d\omega} = \frac{\int \sum_{j} a_{j}^{*} \phi_{j(\omega)}^{*} \sum_{k} a_{k} E_{k} \phi_{k(\omega)} d\omega}{\int \sum_{j} a_{j}^{*} \phi_{j(\omega)}^{*} \sum_{k} a_{k} \phi_{k(\omega)} d\omega}.$$
(3.4)

Utilizando a ortogonalidade:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\sum_{j=k}^{k} a_{j}^{*} a_{k} E_{k} \delta_{jk}}{\sum_{j=k}^{j} \sum_{k=k}^{k} a_{j}^{*} a_{k} \delta_{jk}}.$$
(3.5)

O delta de Kronecker,  $\delta_{jk}$ , indica que todos os termos da integral são iguais a zero, exceto aqueles em que *j*=*k*:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{k} |a_{k}|^{2} E_{k} \delta_{kk}}{\sum_{k} |a_{k}|^{2} \delta_{kk}}.$$
(3.6)

Considerando-se  $E_0$  o menor auto-valor de  $\hat{H}$ :

$$\frac{\int \psi_{(\omega)}^{*} \hat{H} \psi_{(\omega)} d\omega}{\int \psi_{(\omega)}^{*} \psi_{(\omega)} d\omega} = \langle E \rangle = \frac{\sum_{k} |a_{k}|^{2} E_{k}}{\sum_{k} |a_{k}|^{2}} \ge \frac{\sum_{k} |a_{k}|^{2} E_{0}}{\sum_{k} |a_{k}|^{2}} = E_{0} \cdot$$
(3.7)

Estabelece-se, assim, o princípio variacional:  $\langle E \rangle \ge E_0$ .

A forma da função de onda não é especificada neste princípio. O cálculo do valor médio da energia pode então ser realizado com qualquer função bem comportada (contínua, normalizável e com derivadas parciais contínuas). No tratamento de sistemas multieletrônicos, o princípio da indistinguibilidade eletrônica exige que a função de onda
eletrônica seja anti-simétrica para férmions.

O princípio variacional permite também avaliar a qualidade das funções empregadas no cálculo da energia uma vez que, a função de onda tentativa estará mais próxima da função de onda exata quanto mais próxima a energia a ela associada estiver da energia exata. Em outras palavras, quanto menor a energia, melhor a função de onda. A confiabilidade e a popularidade dos métodos variacionais estão justamente nesta certeza da energia calculada ser sempre maior que a energia exata, proporcionando um parâmetro de comparação entre as funções de onda tentativa e também entre os resultados calculados e os experimentais. O cálculo do valor esperado da energia resume-se, portanto, a resolver as integrais da equação 3.1.

Vários métodos podem ser empregados para solucionar estas integrais. A utilização do MC com amostragem preferencial para este fim, reestrutura a equação 3.1 para a forma de uma equação para o cálculo de média<sup>[2]</sup>.

Multiplicando o integrando do numerador por  $\frac{\Psi_{(\omega)}}{\Psi_{(\omega)}}$ , pela esquerda do operador

Hamiltoniano, obtêm-se:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_{(\omega)}^* \Psi_{(\omega)} \frac{\hat{H}\Psi_{(\omega)}}{\Psi_{(\omega)}} d\omega}{\int \Psi_{(\omega)}^* \Psi_{(\omega)} d\omega}.$$
(3.8)

Definindo-se a energia local  $(E_L)$  como:

$$E_{L(\omega)} = \frac{\hat{H} \,\psi_{(\omega)}}{\psi_{(\omega)}}, \qquad (3.9)$$

têm-se que:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int \psi_{(\omega)}^* \psi_{(\omega)} E_{L(\omega)} d\omega}{\int \psi_{(\omega)}^* \psi_{(\omega)} d\omega}.$$
(3.10)

Utilizando-se do teorema do valor médio e do conceito de amostragem preferencial do MC (equação 2.12), a equação 3.10 é alterada para a forma de uma média ponderada:

$$\left\langle E \right\rangle = \left( \lim_{M \to \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} E_{L(\omega_i)} \right)_{\psi^2} = \left\langle E_L \right\rangle_{\psi^2}, \qquad (3.11)$$

sendo que *M* é o número de pontos utilizados para o cálculo da média. O subscrito  $\psi^2$ indica que esta média é obtida de uma população de pontos distribuídos segundo a função peso  $p_{(\omega)}$ :

$$p_{(\omega)} = \frac{\Psi_{(\omega)}^2}{\int \Psi_{(\omega)}^2 d\omega}.$$
(3.12)

Esta função peso é a própria função densidade de probabilidade eletrônica. Desta maneira, o cálculo do valor esperado da energia é transformado de uma integral para uma simples média aritmética. O valor médio da energia é, então, igual à média da energia local, calculada nos pontos do espaço de fase gerados (equação 2.19) de acordo com a função peso. O erro nesse cálculo é dado pelo desvio padrão, que representa a dispersão dos pontos utilizados ao redor da média:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\left\langle E_L^2 \right\rangle_{\psi^2} - \left\langle E_L \right\rangle_{\psi^2}^2}{M - 1}}.$$
(3.13)

O MCV apresenta uma particular e importante característica, além daquelas herdadas do princípio variacional. Considerando o caso em que a função de onda tentativa é

uma auto-função ( $\phi$ ) do Hamiltoniano, a energia local calculada em cada ponto do espaço de fase ( $E_{L(\omega)}$ ) é uma constante ( $E_x$ ):

$$E_{L(\omega)} = \frac{\hat{H}\phi_{(\omega)}}{\phi_{(\omega)}} = \frac{E_x\phi_{(\omega)}}{\phi_{(\omega)}} = E_x.$$
(3.14)

Consequentemente, o valor médio da energia apresentará um desvio padrão (equação 3.13) igual a zero. Esta constatação permite afirmar que o erro associado aos resultados é causado unicamente pela imprecisão da função de onda tentativa, podendo o desvio padrão ser empregado como uma medida na avaliação da qualidade destas funções. Assim, o MCV estabelece adicionalmente que quanto mais próxima a função de onda tentativa estiver da função de onda exata, menor será o desvio padrão associado à média da propriedade calculada.

Na prática, o MCV consiste em calcular a média da energia local (ou qualquer outra propriedade local), a partir dos pontos distribuídos conforme a função densidade de probabilidade. Por isto, a qualidade dos resultados está intrinsecamente relacionada com a função de onda tentativa. As equações 3.9 e 3.11 são as bases do MCV e, portanto, resumem o método.

#### 3.1.1 – A Equação 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<sup>[2]</sup> para o modelo contínuo da matéria:

$$\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = \sum_{i} \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 A_{i(x)}}{\partial x^2} - \frac{\partial F_{i(x)}}{\partial x} \right] p_{(x|y;t)} .$$
(3.15)

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 da direita descreve o processo de difusão e o segundo termo é uma conseqüência de uma força de fricção, contrária ao movimento de difusão. Os coeficientes  $A_{i(x)} \in F_{i(x)}$  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  $A_{i(x)} = 1$ :

$$\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = \sum_{i} \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 p_{(x|y;t)}}{\partial x^2} - \frac{\partial \left(F_{i(x)} p_{(x|y;t)}\right)}{\partial x} \right].$$
(3.16)

A estabilidade dos sistemas microscópicos está associada ao estado estacionário desses sistemas. Nesse caso, a função distribuição de probabilidade  $f_{(x)}$  é :

$$f_{(x)} = \frac{\Psi_{(x)}^2}{\int \Psi_{(x)}^2 \, dx},\tag{3.17}$$

e a convergência para esse estado é alcançada fazendo  $\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = 0$ :

$$\sum_{i} \left[ \frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} - \frac{\partial \left( F_{i(x)} f_{(x)} \right)}{\partial x} \right] = 0.$$
(3.18)

Esta soma é nula para a condição:

$$\frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} = f_{(x)} \frac{\partial F_{i(x)}}{\partial x} + F_{i(x)} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x}.$$
(3.19)

A função  $F_{i(x)}$  assume a forma  $F_{i(x)} = g_{(x)} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x}$  para que surja a 2<sup>ª</sup> derivada da função f à direita da expressão 3.19, caso contrário a igualdade nunca seria estabelecida. Fazendo essa substituição:

$$\frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} = f_{(x)} \frac{\partial g_{(x)}}{\partial x} \frac{\partial f_{(x)}}{\partial x} + f_{(x)} g_{(x)} \frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} + g_{(x)} \left(\frac{\partial f_{(x)}}{\partial x}\right)^2.$$
(3.20)

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

definida como:

$$F_{i(x)} = \frac{1}{f_{(x)}} \frac{\partial^2 f_{(x)}}{\partial x^2} = 2 \frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} \frac{1}{\Psi_{(x)}}.$$
(3.21)

As trajetórias das partículas compatíveis com a equação de difusão de Fokker-Planck – equação 3.16 – são geradas por meio da equação de Langevin.

A descrição microscópica de Langevin para o movimento browniano <sup>[12]</sup>, originário das forças produzidas somente pelas colisões as que estão sujeitas as partículas de um fluído, assume que a força resultante da equação de movimento de Newton para essas

partículas  $(\Lambda_{(x,t)})$  pode ser dividida em força de fricção (atrito;  $\mu v$ ) e força randômica  $(R_{(t)})$ :

$$\Lambda_{(x,t)} = m \frac{\partial v_{(x,t)}}{\partial t} = -\mu v + R_{(t)}.$$
(3.22)

A força randômica é considerada uma variável aleatória, como conseqüência de uma combinação de efeitos. A determinação da dinâmica dessa equação requer algumas considerações sobre as propriedades estatísticas da variável aleatória. Uma delas, assume que o valor médio de  $R_{(t)}$  é zero. Esta afirmação é justificada pelo cálculo do valor médio da equação de Langevin para um sistema em equilíbrio:

$$\left\langle \frac{\partial v}{\partial t} \right\rangle = 0$$
 e  $\left\langle \mu v \right\rangle = 0;$  (3.23)

logo

$$\left\langle R_{(t)}\right\rangle = 0. \tag{3.24}$$

A equação de Langevin que corresponde à equação 3.19 é:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = F_{i(x,t)} + \eta, \qquad (3.25)$$

sendo  $\eta$  a variável randômica com distribuição gaussiana, apresentando média zero e variância 1,0. Integrando num intervalo de tempo *t*, é obtida uma expressão para o movimento das partículas adequada às simulações de Monte Carlo:

$$y = x + F_{i(x)}\delta t + \chi.$$
(3.26)

Nessa última expressão,  $\chi$  é uma variável aleatória gaussiana com média zero e variância igual a um e  $\delta t$  o intervalo de tempo. Adicionando essa movimentação ao algoritmo de Metropolis, os pontos serão deslocados preferencialmente para regiões com maior probabilidade, isto significa que as configurações mais significativas para o cálculo das médias das propriedades serão mais exploradas do que as configurações com pequenas probabilidades de ocorrência.

## 3.1.2 - Correção dos Deslocamentos no Algoritmo de Metropolis

A equação 3.26 produz uma distribuição de probabilidades que é solução exata da equação de difusão de Fokker-Planck, mas apenas quando é empregada na sua forma contínua. A utilização discreta dessa equação ( $\delta t > 0$ ) introduz desvios crescentes nas trajetórias, e portanto no cálculo da energia, com o aumento de  $\delta t$ . Mesmo o uso de valores próximos de zero para este parâmetro não é aconselhável porque a taxa de aceitação da simulação ficaria muito alta, o que não é comum em simulações de Monte Carlo<sup>[15]</sup>. Esse erro pode ser eliminado na etapa de aceitação e rejeição do algoritmo de Metropolis.

A escolha das configurações no método de Metropolis é feita comparando-se a probabilidade de transição *P* entre dois estados subseqüentes *x* e *y*. A probabilidade de transição do estado *x* para o estado *y* ( $P_{(y,x)}$ ) é composta pela probabilidade de transição marginal  $G_{(y,x;\hat{\alpha})}$ , multiplicada pela probabilidade de encontrar o sistema no estado *x* ( $\Psi_{(x)}^2$ ). A probabilidade de ocorrer o movimento contrário, de *y* para *x*, também deve ser considerado, o que leva a aceitar o movimento de acordo com a expressão:

$$A_{(y,x)} = \min(1, q_{(y,x)}), \qquad (3.27)$$

sendo

$$q_{(y,x)} = \frac{G_{(x,y;\delta t)} \Psi_{(y)}^2}{G_{(y,x;\delta t)} \Psi_{(x)}^2},$$
(3.28)

30

o que define o balanceamento detalhado.

O desvio provocado pelo uso de  $\delta t > 0$  na equação 3.26 é corrigido, empregando-se a solução contínua da equação de Fokker-Planck como probabilidade marginal. A equação 3.15 pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = Lf , \qquad (3.29)$$

sendo  $L = \frac{1}{2}\nabla^2 - \nabla F_i$ . A solução dessa equação é:

$$G_{(y,x;\delta t)} = \exp\left[\left(\frac{1}{2}\nabla^2 - \nabla F_i - F_i \nabla\right)\delta t\right].$$
(3.30)

Assumindo que a força *F* permanece constante durante o movimento, a equação 3.30 pode ser integrada em função de  $\delta t$ . Após normalizada, é obtida a expressão abaixo:

$$G_{(y,x;\delta t)} = (2\pi\delta t)^{-3N/2} \exp\left[-\left(y - x - \delta t F_{i(x)}\right)^2 / 2\delta t\right]$$
(3.31)

que é utilizada como probabilidade marginal na equação 3.28.

A densidade de probabilidade no ponto  $y(f_{(y)})$ , no estado estacionário, é dada pela integral realizada no espaço de fase, da probabilidade de transição *G* multiplicada pela densidade de probabilidade de cada ponto desse espaço:

$$f_{(y,t+\delta t)} = \int G_{(y,x;\delta t)} f_{(x,t)} dx.$$
(3.32)

Iterações repetidas das equações 3.26 e 3.27, produzem uma distribuição compatível com a equação 3.32 para o estado estacionário no ponto y,  $f_{(y,t\to\infty)} = \psi^2$ .

31

### 3.1.3 – A Função de Onda

A construção de uma função de onda aproximada para ser utilizada em metodologias de cálculo de estrutura eletrônica, deve considerar alguns aspectos gerais das funções de onda exatas <sup>[5],[7]</sup>. São conhecidas várias propriedades das soluções analíticas da equação de Schrödinger para sistemas simples, monoeletrônicos, e que devem ser obedecidas na medida do possível, para que uma função de onda aproxime-se da função de onda exata do sistema. Algumas delas são:

- A função deve fornecer valores reais para as observáveis calculadas e ser quadrado integrável, para que existam interpretações físicas associadas aos resultados experimentais.
- A densidade eletrônica deve apresentar um comportamento assintótico para zero com o aumento das distâncias para os núcleos da molécula.
- A função de onda exata deve ser anti-simétrica com a permutação de qualquer par de elétrons.

Além dessas propriedades globais, existem também outras considerações de caráter local. A energia local deve ter um valor finito para quaisquer posições espaciais dos elétrons, portanto, as singularidades que surgem no potencial pela superposição de cargas devem ser compensadas pelo termo correspondente da energia cinética local. Essa compensação resulta numa descontinuidade na primeira derivada da função de onda ( $\Psi_{(x)}$ ) quando duas partículas carregadas estão sobrepostas, conhecida como cúspide nuclear. Um melhor entendimento dessa propriedade é obtido, examinando-se o átomo de hélio <sup>[36]</sup>.

O Hamiltoniano eletrônico não-relativístico para o átomo de hélio em unidades atômicas é apresentado a seguir:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{|r_1|} - \frac{Z}{|r_2|} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}.$$
(3.33)

O sistema de coordenadas está centrado no núcleo. A variável  $r_i$  corresponde às coordenadas cartesianas do elétron  $i \in Z$  é a carga nuclear. Esse Hamiltoniano apresenta singularidades nos termos atrativos quando  $r_1 = 0$  e  $r_2 = 0$  e no termo repulsivo quando  $r_1 = r_2$ , considerando que as partículas se comportam como cargas pontuais. Nesses pontos, a solução da equação de Schrödinger deve balancear as singularidades do Hamiltoniano para assegurar que a energia local ( $\epsilon$ ) permaneça constante e igual ao auto-valor *E* do sistema.

$$E = \varepsilon_{(r_1, r_2)} = \frac{H \Psi_{(r_1, r_2)}}{\Psi_{(r_1, r_2)}}.$$
(3.34)

Esse balanceamento poderá ocorrer somente nos termos relacionados à energia cinética  $(E_c)$  dos elétrons (i):

$$E_c = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_{(r_1, r_2)}.$$
(3.35)

As implicações dessa exigência na função de onda são explicitadas se o operador de energia cinética for reescrito em termos das coordenadas radiais  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$ , que são as distâncias entre cada um dos elétrons e o núcleo, e a distância intereletrônica,  $\mathbf{r}_{12}$ . Isso é possível devido à simetria angular do sistema:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2} \left( \frac{\partial^{2}}{\partial \mathbf{r}_{i}^{2}} + \frac{2}{\mathbf{r}_{i}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i}} + \frac{2Z}{\mathbf{r}_{i}} \right) - \left( \frac{\partial^{2}}{\partial \mathbf{r}_{12}^{2}} + \frac{2}{\mathbf{r}_{12}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} - \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \right) - \left( \frac{r_{1}}{\mathbf{r}_{12}} \frac{r_{12}}{\partial \mathbf{r}_{1}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{1}} + \frac{r_{2}}{\mathbf{r}_{2}} \frac{r_{12}}{\mathbf{r}_{12}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{2}} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}}.$$
(3.36)

A singularidade do núcleo pode ser balanceada pelo termo da energia cinética proporcional a  $1/\mathbf{r}_i$ :

$$\left(\frac{2}{\mathbf{r}_{i}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{i}} + \frac{2Z}{\mathbf{r}_{i}}\right)\psi_{(\mathbf{r}_{i}=0)} = 0$$
(3.37)

portanto,

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}_i}\Big|_{\mathbf{r}_i=0} = -Z \Psi_{(\mathbf{r}_i=0)}.$$
(3.38)

Essa equação estabelece o comportamento da função de onda do estado fundamental nas proximidades do núcleo e que é conhecida como condição de cúspide nuclear. Se a função de onda não for anulada quando  $\mathbf{r}_i=0$ , a condição de cúspide nuclear será satisfeita se essa função exibir um comportamento exponencial em  $\mathbf{r}_i$ . As funções orbitais de Slater apresentam esta característica. Especificamente, para o elétron 1:

$$\psi_{(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{12})} = \exp(-Z\mathbf{r}_{1})\psi_{(0,\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{12})},$$
(3.39)

Apesar da condição de cúspide nuclear ter sido gerada para um caso atômico, suas implicações não ficam restritas somente a este tipo de sistema. O comportamento eletrônico em moléculas é feito através de funções moleculares obtidas a partir de funções monoeletrônicas, que são normalmente expansões em funções de base centradas nos núcleos atômicos. Assumindo que o comportamento dos elétrons próximos dos núcleos são completamente determinados pela forma analítica da função de base, a condição de cúspide nuclear impõe a mesma restrição das funções de onda atômicas à forma dessas funções de base nas regiões próximas dos núcleos. Portanto, utilizando funções orbitais atômicas, que satisfazem a equação 3.32, são obtidas funções de onda moleculares aproximadas que também obedecem completamente a condição de cúspide nuclear.

Analogamente, a singularidade que surge da superposição dos elétrons também deve ser balanceada pelo termo cinético proporcional a  $1/\mathbf{r}_{12}$ :

$$\left(\frac{2}{\mathbf{r}_{12}}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_{12}} - \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}\right)\psi_{(\mathbf{r}_i=0)} = 0, \qquad (3.40)$$

sendo, portanto, também estabelecida uma condição de cúspide Coulômbica ou eletrônica:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{r}_{12}}\Big|_{\mathbf{r}_{12}=0} = \frac{1}{2} \Psi_{(\mathbf{r}_{12}=0)} \,. \tag{3.41}$$

Essa condição de cúspide tem implicações mais profundas na função de onda do que o caso nuclear. Considerando um arranjo colinear entre os elétrons e o núcleo do átomo de hélio no estado fundamental, a expansão da função de onda na região próxima a  $\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2$  e  $\mathbf{r}_{12}=0$  é:

$$\psi_{(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_{12})} = \psi_{(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,0)} + (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_2} \Big|_{\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1} + \mathbf{r}_{12} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_{12}} \Big|_{\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1} + \cdots$$
(3.42)

Substituindo a equação 3.41:

$$\psi_{(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{2},\mathbf{r}_{12})} = \psi_{(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{1},0)} + (\mathbf{r}_{2} - \mathbf{r}_{1}) \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}_{2}} \Big|_{\mathbf{r}_{2} = \mathbf{r}_{1}} + \frac{1}{2} |\mathbf{r}_{2} - \mathbf{r}_{1}| \psi_{(\mathbf{r}_{1},\mathbf{r}_{1},0)} + \cdots$$
(3.43)

Dessa forma, a condição de cúspide eletrônica exige que a função de onda seja contínua mas que tenha a derivada primeira descontínua, quando os elétrons estiverem sobrepostos.

## 3.1.4 - Função de Onda Teste no Monte Carlo Variacional

A escolha da função de onda teste  $(\Psi_{(x)})$  é crucial para a qualidade dos resultados do MCV, porque todas as observáveis são calculadas com respeito à distribuição de probabilidade  $|\Psi|^2$ . Nesse método, a energia é calculada por meio das equações 3.9 e 3.11, observando-se os detalhes destacados anteriormente. Um exame cuidadoso dessas expressões revela uma exigência adicional para a função de onda teste, além daquelas provenientes do formalismo quântico. Essas equações podem ser utilizadas apenas se a função de onda teste empregada permitir o cancelamento das coordenadas de spin entre o numerador e o denominador. O completo desconhecimento da forma funcional das funções de spin impede que a energia local (equação 3.9) seja calculada por meio de funções de onda teste que apresentem dependência com a variável de spin, e que a integral (equação 3.11) possa ser resolvida por simulação de Monte Carlo.

A função de onda teste típica em simulação MCQ que permite o cancelamento das coordenadas de spin, é descrita como um produto entre determinantes de Slater de funções de spins opostos <sup>[37],[38]</sup>:

$$\Psi = \varphi_{\alpha} \varphi_{\beta}, \qquad (3.44)$$

.

$$\varphi_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{1(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{1(n)} \alpha_{(n)} \\ \phi_{2(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{2(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{2(n)} \alpha_{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N1(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{N(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{N(n)} \alpha_{(n)} \end{vmatrix},$$

.

$$\phi_{\beta} = \frac{1}{\sqrt{(2n-n+1)!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{1(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{1(2n)}\beta_{(2n)} \\ \phi_{2(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{2(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{2(2n)}\beta_{(2n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{N(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{N(2n)}\beta_{(2n)} \end{vmatrix},$$

sendo  $\phi_i$  a parte espacial da função de onda monoeletrônica.

Essa função de onda permite fatorar os termos de spins podendo ser cancelados

quando do uso dessa função nas equações do MCQ. O desdobramento do determinante de Slater em dois outros de spins opostos é justificada porque todas as permutações existentes numa função de onda anti-simétrica têm um equivalente operacional presente na função de onda fatorada. A correspondência entre os termos é observada renumerando os elétrons da função fatorada.

Essa função (equação 3.44) obedece várias propriedades globais das funções de onda exata: assume valores reais, com a escolha adequada das funções espaciais monoeletrônicas, e é quadrado integrável. Ela pode também satisfazer propriedades locais <sup>[2]</sup>, como a correta representação dos nós e a condição de cúspide. Essa última característica é facilmente verificada, observando-se que a equação 3.38 requer a derivada da função de onda com relação às coordenadas espaciais dos elétrons. Sendo esta função de onda um determinante, sua derivada será simplesmente a soma dos determinantes, cujas colunas foram seqüencialmente substituídas por suas respectivas derivadas. Mas cada coluna do determinante (equação 3.44) envolve apenas as coordenadas de um elétron, portanto, a derivada desse determinante, o qual teve os elementos da coluna referente a posição desse elétron substituídos por suas derivadas. Para o elétron 1:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r_1} = \frac{\phi_\beta \partial \phi_\alpha}{\partial r_1},\tag{3.45}$$

$$\frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial r_{1}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \frac{\partial \phi_{1(1)} \alpha_{(1)}}{\partial r_{1}} & \phi_{1(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{1(n)} \alpha_{(n)} \\ \frac{\partial \phi_{2(1)} \alpha_{(1)}}{\partial r_{1}} & \phi_{2(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{2(n)} \alpha_{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_{N(1)} \alpha_{(1)}}{\partial r_{1}} & \phi_{N(2)} \alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{N(n)} \alpha_{(n)} \end{vmatrix}.$$

Substituindo as equações acima na expressão 3.38, têm-se que a condição de cúspide nuclear deve ser obedecida individualmente por elétron, independente da posição

dos demais elétrons. Considerando a condição de cúspide para o elétron 1:

$$\frac{\partial \phi_{k(1)}}{\partial r_{1}}\Big|_{\mathbf{r}_{1}=0} = -Z\phi_{k(1)(\mathbf{r}_{1}=0)}.$$
(3.46)

Assim, a função de onda fatorada satisfaz a condição de cúspide nuclear se na sua construção for utilizada funções monoeletrônicas que, individualmente, obedecem essa mesma exigência. As funções de Slater monoeletrônicas apresentam este comportamento e, por isso, são as mais empregadas em MCQ; ao contrário das funções gaussianas que não apresentam um perfil adequado nas regiões próximas dos núcleos, mas são largamente empregadas nos métodos iterativos por causa da sua conveniência matemática.

Por sua vez, a condição de cúspide eletrônica (equação 3.41) não pode ser satisfeita por funções de onda compostas por um único determinante, que é o caso da função de onda fatorada, porque não apresentam dependência com a distância intereletrônica  $(r_{ii})$ .

Estas características fazem com que a função de onda fatorada forneça os mesmos valores médios e também os valores locais de qualquer observável, calculados com uma função de onda formada por um determinante de Slater.

#### 3.2 – Limitações da Função de Onda Fatorada

Apesar dos aspectos positivos da função de onda fatorada viabilizarem o MCQ, essa função ignora postulados fundamentais da teoria quântica, como a anti-simetria dos elétrons de spins opostos e a indistinguibilidade eletrônica.

3.2.1 – A Anti-simetria de Pauli

.

A descrição de um sistema pela mecânica clássica não sofre nenhuma interferência quando as partículas são identificadas, seja por sua trajetória, velocidade ou energia. Por sua vez, a mecânica quântica não permite esta forma de discriminação. O princípio da

incerteza estabelece que não é possível conhecer simultaneamente a posição e o momento de uma partícula microscópica, ou melhor, que não é possível conhecer simultaneamente os valores de propriedades complementares (propriedades cujos operadores não comutam). Portanto, as partículas microscópicas podem ser identificadas somente por características como a massa, carga ou spin. A função de onda de um sistema formado por partículas microscópicas idênticas não pode, então, distinguir estas partículas.

A função de onda que representa um sistema formado por *n* partículas depende das coordenadas espaciais e das coordenadas de spin de todas essas partículas. Definido o operador permutação  $\hat{P}_{ij}$  como um operador que troca as coordenadas espaciais e de spins, genericamente representadas pela letra *q*, entre duas partículas *i* e *j*:

$$\hat{P}_{12}\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = \chi_{(q2(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.47)

Uma vez que as partículas são indistinguíveis, a permutação dos elétrons pelas coordenadas não pode alterar o estado do sistema. As duas funções de onda,  $\psi e \chi$ , devem representar o mesmo estado e isto só é possível se elas diferirem entre si por somente uma constante multiplicativa *c*:

$$\chi_{(q^{2}(1),q^{1}(2),q^{3}(3),\dots,q^{n}(n))} = c \,\psi_{(q^{1}(1),q^{2}(2),q^{3}(3),\dots,q^{n}(n))}.$$
(3.48)

Substituindo a equação 3.48 em 3.47:

$$\hat{P}_{12}\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = c\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.49)

O valor numérico da constante c é obtido se for observado que duas aplicações sucessivas do operador permutação sobre uma função de onda mantém esta função inalterada:

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = \psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.50)

Utilizando a equação 3.47:

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = P_{12}\chi_{(q2(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))},\tag{3.51}$$

a equação 3.48:

$$\hat{P}_{12}\chi_{(q2(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))} = c\hat{P}_{12}\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))}$$
(3.52)

e a equação 3.49:

$$c\hat{P}_{12}\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = c^2\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))},\tag{3.53}$$

têm-se:

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = c^2\,\psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.54)

Utilizando as equações 3.50 e 3.54:

$$\Psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = c^2 \Psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.55)

A igualdade é alcançada apenas se *c* assumir os valores +1 ou -1. Assim, conclui-se que a função de onda de um sistema de *n* partículas independentes deve ser simétrica (*c*=1) ou anti-simétrica (*c*=-1). A opção por uma dessas funções de onda para representar os elétrons de um sistema só foi possível a partir de evidências experimentais, diretamente relacionadas com o spin eletrônico.

No início da década de 1920, Stern e Gerlach realizaram um experimento mostrando que os átomos de prata apresentavam duas orientações diferentes para o momento angular magnético, o que estaria em desacordo com a teoria quântica vigente que previa apenas uma linha espectral. Uhlenbeck e Goudsmit propuseram, em 1925, que o elétron teria um momento magnético intrínseco – momento de spin – , além do momento angular orbital, explicando a estrutura fina de espectros atômicos. Em 1928, Paul Dirac desenvolveu a mecânica quântica relativística do elétron, na qual o spin eletrônico aparece naturalmente. Essas observações demonstraram que a função de onda que especifica o estado eletrônico completamente não depende somente das coordenadas espaciais, mas também do estado de spin do elétron. Essa dependência pode ser inserida no modelo teórico não-relativístico, multiplicando-se a parte espacial da função de onda por uma das duas funções de spin.

Considerando os primeiros postulados da química quântica – anteriores a proposta de spin eletrônico – essa simples operação de multiplicação não acarretaria nenhuma alteração nos valores das propriedades calculadas por operadores que atuam apenas nas coordenadas espaciais, o que inclui o operador Hamiltoniano. Nesse contexto, era esperado que estados que diferissem apenas nos seus estados de spins eletrônicos, tivessem o mesmo valor para várias propriedades, inclusive a energia. No entanto, foi verificado experimentalmente que dois estados de um mesmo átomo, com o mesmo momento angular total, mas com diferentes momentos de spin, não possuíam a mesma energia. Esta inconsistência entre a observação experimental e a previsão teórica, foi superada com o emprego de funções de onda eletrônica anti-simétricas. Essa exigência foi incorporada ao formalismo da mecânica quântica na forma de postulado:

"A função de onda de um sistema multieletrônico deve mudar de sinal quando as quatro coordenadas, x, y, z, e spin s, de quaisquer dois elétrons são intercambiadas"<sup>[5]</sup>

Esse é o postulado da anti-simetria de Pauli. Ele não pode ser derivado diretamente da equação de Schrödinger, ou das propriedades do momento de spin eletrônico, semelhante ao trabalho de Dirac. Esta é uma lei independente <sup>[39]</sup>.

Uma importante consequência desse postulado é observado quando são fixadas as mesmas coordenadas espaciais e de spin para dois elétrons. A anti-simetria exige que:

$$\Psi_{(q1(1),q2(2),q3(3),\dots,qn(n))} = -\Psi_{(q1(2),q2(1),q3(3),\dots,qn(n))}.$$
(3.56)

Considerando que os elétrons 1 e 2 têm as mesmas coordenadas, q1=q2:

$$\Psi_{(q1(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))} = -\Psi_{(q1(2),q1(1),q3(3),\dots,qn(n))},$$
(3.57)

$$2\psi_{(q1(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))} = 0.$$
(3.58)

Para a equação 3.58 ser satisfeita:

$$\Psi_{(q1(1),q1(2),q3(3),\dots,qn(n))} = 0.$$
(3.59)

A equação acima indica que dois elétrons não poderão assumir as mesmas coordenadas espaciais e de spin simultaneamente, ou que elétrons com mesmo spin têm probabilidade igual a zero de serem encontrados no mesmo ponto do espaço. Esta restrição é conhecida como princípio de exclusão de Pauli.

## 3.2.2 - A Função de Onda Fatorada e a Anti-simetria

Analisando a função de onda fatorada – equação 3.44 – , observa-se que ao separar parte dos elétrons do sistema, fixando uma mesma função de spin para eles e uma outra função de spin para os elétrons restantes, cria-se identidades distintas entre estes dois conjuntos de elétrons. Essa separação, além de impor uma característica diferente para cada elétron, impede a função de onda de satisfazer o postulado de anti-simetria de Pauli, com respeito aos elétrons de spins opostos. Os elétrons com spin alfa não assumem as

coordenadas com spin beta e vice-versa, assim, ao aplicar o operador permutação entre dois elétrons com spins diferentes, a função de onda não troca de sinal, como exigido pelo postulado da anti-simetria. Considerando o átomo de lítio:

$$\Psi_{(1,2,3)} = \varphi_{\alpha(1,2)} \varphi_{\beta(3)}; \qquad (3.60)$$

em que os números representam as coordenadas dos respectivos elétrons,

$$\varphi_{\alpha(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{1(2)} \alpha_{(2)} \\ \phi_{2(1)} \alpha_{(1)} & \phi_{2(2)} \alpha_{(2)} \end{vmatrix} e \ \varphi_{\beta(3)} = \frac{1}{\sqrt{1!}} \phi_{1(3)} \beta_{(3)}.$$
(3.61)

Substituindo as equações 3.61 em 3.60:

$$\psi_{(1,2,3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi_{1(1)} \alpha_{(1)} \phi_{2(2)} \alpha_{(2)} - \phi_{2(1)} \alpha_{(1)} \phi_{1(2)} \alpha_{(2)} \right) \phi_{1(3)} \beta_{(3)}.$$
(3.62)

Aplicando o operador permutação entre os elétrons 1 e 3:

$$\hat{P}_{13}\psi_{(1,2,3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi_{1(3)}\alpha_{(3)}\phi_{2(2)}\alpha_{(2)} - \phi_{2(3)}\alpha_{(3)}\phi_{1(2)}\alpha_{(2)} \right) \phi_{1(1)}\beta_{(1)}.$$
(3.63)

A permutação entre os elétrons 1 e 3 criou uma função de onda – equação 3.63 – que representa um outro estado eletrônico para o lítio que não aquele representado pela equação 3.62, uma vez que a diferença entre essas duas funções de onda não se resume a uma constante multiplicativa.

Diante dessas observações, tem-se um paradoxo no MCQ, qual seja, o método necessita de uma função de onda que permita cancelar as coordenadas de spins dos elétrons para calcular os valores médios de propriedades quânticas. Contudo, a função de onda que viabiliza o método, não satisfaz um dos postulados mais importantes da química quântica.

Em suma, ou o MCQ é utilizado mesmo violando postulados da teoria quântica, ou opta-se pela integridade dessa teoria em detrimento do método.

## Capítulo 4 – A MATRIZ DENSIDADE

A relação excludente criada entre o método e a teoria, pode ser superada através do conceito de matriz densidade para a descrição dos estados eletrônicos dos sistemas. Em seguida, é apresentado o conceito de matriz densidade que será empregada na construção das propostas metodológicas desse trabalho.

#### 4.1 - Matriz Densidade

A descrição precisa e conveniente de fenômenos observáveis da natureza é entendida como sendo a representação dos estados desses sistemas físicos e que utiliza parâmetros consistentes e com significado operacional <sup>[40]</sup>. Uma descrição com estas características, permite prever o comportamento dos sistemas e/ou interpretar fisicamente os resultados experimentais. Nos sistemas quânticos, isso significa conhecer os estados quânticos puros, que são caracterizados pelo conjunto de números quânticos (principal, angular, magnético e de spin) que os definem e cujas propriedades são unívocas para um mesmo experimento. Matematicamente isso quer dizer que dado um estado quântico puro, o resultado da operação de um operador Hermitiano sob uma função que represente exatamente este estado é um auto-valor desse operador, sendo esta constante a observável representada pelo operador. Os sistemas quânticos multieletrônicos possuem particularidades que impedem especificar os estados quânticos puros. Nesses casos, o estado quântico é descrito como uma superposição de estados e o resultado para a observável é um valor médio ou mais provável de ser encontrado numa observação. Nessas circunstâncias, a forma mais apropriada de representar estes sistemas é através do conceito de matriz densidade que desempenha um papel semelhante ao das funções densidade de probabilidade da mecânica estatística.

### 4.1.1 - Definição

A matriz densidade foi desenvolvida por von Neumann<sup>[41],[42]</sup> e Dirac introduziu-a

no método Hartree-Fock <sup>[43]</sup>. Löwdin generalizou o conceito para incluir o tratamento de função de onda exata ou de quaisquer funções de onda aproximadas <sup>[44]</sup>. Estes desenvolvimentos permitiram simplificar e interpretar diretamente a descrição dos sistemas.

Uma quantidade física  $\omega$  associada a um sistema é representada por um operador Hermitiano  $\Omega$ , simétrico para todas as partículas com a mesma natureza, podendo ser expresso sob a forma de um somatório de operadores <sup>[6]</sup>:

$$\Omega = \Omega_0 + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \Omega_{ijk} + \cdots$$
(4.1)

O primeiro operador,  $\Omega_0$ , independe das coordenadas das partículas; o segundo , $\Omega_{i,}$ , depende das coordenadas de apenas uma partícula, o terceiro,  $\Omega_{ij}$ , tem como variáveis as coordenadas de duas partículas simultaneamente e assim sucessivamente. As frações que multiplicam cada parcela estão excluindo as permutações que são repetidas. Exemplificando: Fazendo *i*=1 e *j*=2, o operador de duas partículas ( $\Omega_{12}$ ) irá atuar nas coordenadas destas partículas, contribuindo com um determinado valor para o cálculo da propriedade. A contribuição dessas mesmas duas partículas será contabilizada para a propriedade uma segunda vez, quando *i*=2 e *j*=1. Esta duplicidade de contribuições é compensada, dividindo-se o somatório pelo número de permutações possíveis entre essas partículas. A extensão é direta para os demais casos. O sinal sobrescrito à direita do somatório indica que a respectiva soma omite os termos que apresentam dois ou mais índices iguais. O valor médio da propriedade para um sistema caracterizado por uma função de onda normalizada  $\Psi$  é calculado pela equação abaixo:

$$\left\langle \boldsymbol{\omega} \right\rangle = \int \boldsymbol{\psi}^* \, \boldsymbol{\Omega} \, \boldsymbol{\psi} \, dq \,, \tag{4.2}$$

sendo que q representa as coordenadas que definem o estado de todas as partículas. Substituindo a equação 4.1 na expressão acima:

$$\left\langle \omega \right\rangle = \int \psi^* \left( \Omega_0 + \sum_i \Omega_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \Omega_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \Omega_{ijk} + \cdots \right) \psi \, dq \,. \tag{4.3}$$

Considerando que as *N* partículas são idênticas, as parcelas de cada um dos somatórios são iguais para cada conjunto de índices e, por isso, podem ser substituídas por operações de multiplicação:

$$\langle \omega \rangle = \int \psi^* \left[ \Omega_0 + N \Omega_1 + \frac{1}{2!} N(N-1) \Omega_{12} + \frac{1}{3!} N(N-1)(N-2) \Omega_{123} + \cdots \right] \psi dq \,.$$
 (4.4)

Essa expressão pode assumir uma outra forma:

$$\left\langle \omega \right\rangle = \Omega_0 \int \psi^* \psi \, dq + \int \psi^* N \Omega_1 \psi \, dq + \int \psi^* \frac{1}{2!} N(N-1) \Omega_{12} \psi \, dq + \int \psi^* \frac{1}{3!} N(N-1)(N-2) \Omega_{123} \psi \, dq + \cdots$$

$$(4.5)$$

Os operadores atuam individualmente nas coordenadas das partículas especificadas. Se as integrações nas coordenadas das demais partículas forem realizadas antes da operação sobre as funções de onda, a contribuição de cada parcela para o valor médio da propriedade fica inalterada. Para que isso ocorra, é necessário alterar as coordenadas das partículas especificadas no complexo conjugado para um espaço complementar, evitando que o respectivo operador atue nessas coordenadas:

$$\langle \omega \rangle = \Omega_0 + \int \Omega_1 \left( N \int \psi^*_{(123...N)} \psi_{(123...N)} \, dq_{23...N} \right) dq_1 + \\ + \int \Omega_{12} \left( \frac{1}{2!} N(N-1) \int \psi^*_{(123...N)} \psi_{(123...N)} \, dq_{3...N} \right) dq_{12} + \cdots .$$
(4.6)

Os índices referem-se às coordenadas das partículas indicadas. Aqueles que apresentam uma marca sobrescrita representam as coordenadas modificadas. O valor médio da propriedade é corretamente calculado realizando, inicialmente, a integração nas coordenadas das partículas que não são afetadas pelo operador  $(q_{i...N})$ . Após a atuação dos operadores, as coordenadas modificadas são restituídas à sua condição original, para em seguida se efetuar as integrais nas coordenadas das partículas excluídas da primeira integração  $(q_{12...i-1})$ .

As expressões entre parênteses na equação 4.6 definem as matrizes densidades de várias ordens <sup>[44],[6]</sup>:

 $1^{\underline{a}}$  ordem:

$$\gamma(q1'| q1) = N \int \psi^*_{(1'23...)} \psi_{(1'23...)} dq_{23...N}$$
(4.7)

 $2^{\underline{a}}$  ordem:

$$\Gamma(q1', q2'| q1, q2) = \frac{1}{2!} N(N-1) \int \psi^*_{(1'2'3...N)} \psi_{(123...N)} dq_{3...N}$$
(4.8)

p-ésima ordem:

$$\Gamma(q1', q2', \dots, qp'| q1, q2, \dots, qp) = \binom{N}{p} \int \Psi^*_{(1'2' \dots p' \dots N)} \Psi_{(123 \dots p \dots N)} dq_{p+1 \dots N}$$
(4.9)

n-ésima ordem:

$$\Gamma(q1', q2', \dots, qN'| q1, q2, \dots, qN) = \Psi_{(12', \dots, N')}^{*} \Psi_{(123\dots N)}.$$
(4.10)

Essas definições estão inter-relacionadas pela equação abaixo:

$$\Gamma(q1', q2', ..., qp - 1'| q1, q2, ..., qp - 1) =$$

$$= \frac{p}{N+1-p} \int \Gamma(q1', q2', ..., qp'| q1, q2, ..., qp) dqp.$$
(4.11)

Os resultados das integrais totais das matrizes densidades são obtidos das suas próprias definições:

$$\int \gamma(q1'|\,q1)dq1 = N , \qquad (4.12)$$

48

$$\int \Gamma(q1', q2'| q1, q2) dq1 dq2 = \frac{1}{2!} N(N-1), \qquad (4.13)$$

$$\int \Gamma(q1', q2', \dots, qp'| q1, q2, \dots, qp) dq1 dq2 \dots dqp = \binom{N}{p}.$$
(4.14)

A integral total da matriz densidade de primeira ordem informa o número de partículas do sistema. Para a matriz densidade de segunda ordem é obtido o número de pares de partículas distintos que podem ser formados. A seqüência das integrais totais para as demais matrizes densidades fornece resultados similares a esses.

#### 4.1.2 – Matriz Densidade e a Anti-simetria

As matrizes densidades de várias ordens apresentam as propriedades de simetria correspondentes da função de onda utilizada para formá-las. Para a situação física de um sistema de *N* elétrons, que é descrita por uma função de onda normalizável e que satisfaz o postulado da anti-simetria de Pauli, as matriz densidades criadas com essas funções serão também anti-simétricas <sup>[43],[45]</sup>. No caso particular da matriz densidade de  $2^{a}$  ordem:

$$P_{12}\Gamma(q1',q2'|q1,q2) = \Gamma(q1',q2'|q2,q1), \qquad (4.15)$$

$$\Gamma(q1', q2'| q2, q1) = \frac{1}{2!} N(N-1) \int \psi^*_{(1'2'3...N)} \psi_{(213...N)} dq_{3...N} .$$
(4.16)

Utilizando a propriedade anti-simétrica da função de onda:

$$\Gamma(q1', q2'| q2, q1) = \frac{1}{2!} N(N-1)(-1) \int \psi^*_{(12'3...N)} \psi_{(123...N)} dq_{3...N} = -\Gamma(q1', q2'| q1, q2) .$$
(4.17)

Observa-se, então, que a matriz densidade conserva a mesma característica anti-simétrica da função de onda.

A extensão desse resultado para as demais matrizes densidades é direta. A conseqüência imediata é que essas matrizes serão identicamente nulas se duas coordenadas eletrônicas – espaciais e de spin – forem iguais. Fisicamente, tem-se que a anti-simetria correlaciona os elétrons de mesmo spin, mantendo-os o mais afastado possível entre si. Este fenômeno é conhecido como "buraco de Fermi".

Em termos práticos, a representação através das matrizes densidades de um sistema eletrônico, cujo o Hamiltoniano eletrônico é composto pela soma dos operadores de energia cinética dos elétrons (*T*), energia de atração núcleo-elétron ( $Z_k/r_{1k}$ ) e repulsão elétron-elétron ( $1/r_{12}$ ), é adequadamente feita pela equação 4.18:

$$\left\langle E \right\rangle = \int T\gamma(q1'|q1)dq1 - \sum_{k} Z_{k} \int \frac{\gamma(q1|q1)}{r_{1k}} dq1 + \int \frac{\Gamma(q1,q2|q1,q2)}{r_{12}} dq1 dq2 \,. \tag{4.18}$$

O cálculo do valor esperado da energia exige o conhecimento das matrizes densidades de primeira e segunda ordens. As interações Coulômbicas utilizam apenas os elementos da diagonal,  $\gamma(q1|q1) \in \Gamma(q1,q2|q1,q2)$ , porque os operadores são multiplicativos, enquanto que no cálculo da energia cinética dos elétrons é utilizado o elemento fora da diagonal,  $\gamma(q1|q1)$ .

### 4.1.3 – Interpretação Física

Os elementos da diagonal da matriz densidade tem interpretação física simples e direta <sup>[46]</sup>. Essa interpretação é imediata, considerando que  $|\psi|^2 dq$  é a probabilidade de encontrar o sistema num elemento de volume dq ao redor de um ponto q do espaço de configurações:

 $\gamma(q1 | q1)dq1$  é a probabilidade de encontrar qualquer um dos elétrons do sistema no

elemento de volume  $dq_1$ , ao redor de um ponto  $r_1$  e coordenada de spin  $\xi_1$ , com todas as demais partículas assumindo coordenadas espaciais e de spin arbitrárias.

 $\Gamma(q1,q2 | q1,q2) dq12$  é a probabilidade de encontrar um dos elétrons do sistema no elemento de volume dq1 ao redor de um ponto r1 e coordenada de spin  $\xi1$ , e um outro elétron em r2, no elemento de volume dq2 e coordenada de spin  $\xi2$ , independente das coordenadas espaciais e de spin das demais partículas integrantes do sistema.

Essas interpretações seguem sucessivamente para a seqüência de matrizes densidades. Por sua vez, os elementos fora da diagonal são necessários para preservar o caráter complementar da descrição.

# *Capítulo 5 - INOVAÇÕES TEÓRICAS E EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS EM MONTE CARLO VARIACIONAL*

A inconsistência entre o MCQ e a química quântica está centrada na forma em que é feita a descrição do sistema. Portanto, esse trabalho se inicia com o estudo da diferença entre a descrição do sistema pela função de onda fatorada e pela função de onda proveniente do determinante de Slater.

Nesse capítulo também será apresentado o desenvolvimento teórico e a proposta metodológica desenvolvida para resgatar a integridade do formalismo da química quântica no MCV, por meio da matriz densidade.

5.1 – O Determinante de Slater e a Função de Onda Fatorada

A descrição de matriz densidade apresentada foi utilizada inicialmente para identificar as principais semelhanças e diferenças entre uma função de onda fatorada e uma função de onda construída com o determinante de Slater original. Comparou-se as matrizes densidades de ordem *n* integradas nas coordenadas de spin, formadas pelas citadas funções de onda (respectivamente, matriz densidade fatorada e matriz densidade). As funções *single-zeta* de Clementi e Roetti <sup>[47]</sup>, reotimizadas por Thakkar <sup>[48]</sup>, foram empregadas na construção das funções de onda.

O mapeamento destas duas matrizes densidades foi feito para o átomo de lítio. Todo o sistema ficou confinado no plano z=0, com o núcleo nas coordenadas x=0,0 e y=0,0 e dois dos elétrons mantidos fixos. O terceiro elétron transitou por regiões definidas do espaço. As matrizes densidades foram calculadas para cada conjunto de coordenadas espaciais. Inicialmente os elétrons fixos foram mantidos nas coordenadas arbitrariamente escolhidas [x=1,269867 ; y=0,834961] para o elétron 1 e [x=-1,669867 ; y=0,834961] para o elétron 2 ficaram a 1,52 Å e a 1,87 Å do núcleo, respectivamente. As superfícies obtidas são apresentadas a seguir:



gráfico 5.1 – mapeamento da matriz densidade da função de onda construída com o determinante de Slater.



gráfico 5.2 – mapeamento da matriz densidade da função de onda fatorada.

As duas superfícies apresentam o mesmo perfil: ambas possuem uma região de cúspide localizada sobre o núcleo que tende a zero exponencialmente, conforme o elétron movimentado se afasta do núcleo, num comportamento assintótico. A diferença nos valores das duas matrizes, para um mesmo conjunto de coordenadas, não se reflete nos cálculos das propriedades por serem estes cálculos ponderados pela própria matriz densidade. Nessas superfícies, a região próxima ao núcleo tem grandes valores para a matriz densidade, o que encobre as diferenças entre elas.

As superfícies em seguida mostram detalhe da região onde um dos elétrons fixos foi posicionado.



gráfico 5.3 – detalhe do mapeamento próximo do elétron 1 (fixo) para a matriz densidade.



gráfico 5.4 – detalhe do mapeamento próximo do elétron 1 (fixo) para a matriz densidade fatorada.



gráfico 5.5 - sobreposição das superfícies dos mapeamentos próximos do elétron 1

(fixo) para a matriz densidade (gráfico 5.3) e para a matriz densidade fatorada (gráfico 5.4).

Nesta região, a diferença das duas matrizes densidades fica evidente, em particular para x=1,0; pois, enquanto a matriz densidade tem um aumento do seu valor que é possível ser verificado nos gráficos 5.3 e 5.5, a matriz densidade fatorada assume o valor zero, como nota-se nos gráficos 5.4 e 5.5. Quando um dos elétrons fixos é aproximado do núcleo [x=-0,2;y=0,2], essa diferença fica ainda mais acentuada. Os gráficos que se seguem são das superfícies obtidas para essa nova configuração.



gráfico 5.6 – detalhe do mapeamento na região do elétron fixo próximo do núcleo obtido com a matriz densidade.



gráfico 5.7 – detalhe do mapeamento na região do elétron fixo próximo do núcleo obtido com a matriz densidade fatorada.



gráfico 5.8 – detalhe do mapeamento na região do elétron fixo próximo do núcleo obtido com a matriz densidade fatorada – ampliação do espaço observado.

A matriz densidade não apresenta nenhuma deformação próximo do núcleo, onde um dos elétrons fixos foi posicionado (gráfico 5.6). A matriz densidade fatorada mostra um mínimo nesta posição (gráfico 5.7) e um alargamento da base do cúspide (gráfico 5.8). Todos estes desvios de comportamento estão diretamente ligados à separação do determinante de Slater em dois outros com spins opostos e ao buraco de Fermi artificialmente criado.

### 5.2 - O MCV com Matriz Densidade.

As equações do MCV 3.9 e 3.11 requerem funções de onda que possibilitem o cancelamento das coordenadas de spin para serem calculadas (item 3.1.4 – Função de Onda Teste no Monte Carlo Variacional). A fatoração do determinante de Slater (equação 3.44) é a solução utilizada atualmente para efetuar os cálculos, apesar de sua limitação teórica (3.2.2 – A Função de Onda Fatorada e a Anti-simetria). Toda a aparente incompatibilidade entre o método MCV e a teoria quântica reside, portanto, na necessidade do método em cancelar as coordenadas de spin.

Essa dissociação pode ser superada pela utilização do conceito de matriz densidade de ordem *n*, que permite descrever o sistema rigorosamente, independente da coordenada de spin. Desta forma, o MCV tem sua condição corrente ampliada para os limites do próprio formalismo da atual química quântica.

A independência da coordenada de spin na descrição dos elétrons de um sistema

atômico ou molecular é obtida pela integração da respectiva matriz densidade de ordem n nessas coordenadas ( $\xi$ ). Para tal, apenas as coordenadas espaciais, r, sofrem alteração na matriz densidade:

$$\int \Gamma(r'\xi \mid r\xi) d\xi = \int \Gamma(r1'\xi 1, r2'\xi 2, \dots, rN'\xi N \mid r1\xi 1, r2\xi 2, \dots, rN\xi N) d\xi 1 d\xi 2 \dots d\xi N =$$
  
=  $\Gamma(r1', r2', \dots, rN' \mid r1, r2, \dots, rN) = \Gamma(r' \mid r)$ . (5.1)

Os valores médios das propriedades que independem das coordenadas de spin serão formalmente iguais, tanto quando calculados pela descrição pela matriz densidade quanto pela função de onda formada pelo determinante de Slater original.

#### 5.2.1 – Aspectos Teóricos

A introdução da matriz densidade independente de spin na descrição do sistema, no MCV, exige que as equações 3.9 e 3.11 sejam alteradas, transformando-as em funções dependentes dessa matriz densidade. Para isto, multiplica-se a equação 3.9 por  $\frac{\psi_{(q)}^*}{\psi_{(q)}^*}$ , pela esquerda:

$$E_{L(\tau)} = \frac{\hat{H}\psi_{(q)}}{\psi_{(q)}} = \frac{\psi_{(q)}^{*}\hat{H}\psi_{(q)}}{\psi_{(q)}^{*}\psi_{(q)}}.$$
(5.2)

A letra q corresponde genericamente às coordenadas espaciais e de spin de todos os elétrons. Modificando-se as coordenadas espaciais (r) dos elétrons na função conjugada:

$$E_{L(\tau)} = \frac{\Psi_{(r'\xi)}^{*} \hat{H} \Psi_{(q)}}{\Psi_{(r'\xi)}^{*} \Psi_{(q)}}.$$
(5.3)

As coordenadas de spin ( $\xi$ ) dos elétrons permanecem inalteradas. O operador Hamiltoniano atua apenas nas coordenadas espaciais (r) dos elétrons. As funções conjugadas tiveram suas coordenadas espaciais modificadas (r'), o que impede que o Hamiltoniano atue sobre elas. Desta forma, essas funções podem ser reposicionadas à frente do operador, sem alterar o valor da energia local:

$$E_{L(x)} = \frac{\hat{H} \,\psi_{(r'\xi)}^* \,\psi_{(q)}}{\psi_{(r'\xi)}^* \,\psi_{(q)}} = \frac{\hat{H} \Gamma(r'\xi \,|\, r\xi)}{\Gamma(r'\xi \,|\, r\xi)}.$$
(5.4)

A função criada –  $\Gamma(r'\xi | r\xi)$  – é a própria matriz densidade de ordem *n*. As coordenadas modificadas são restauradas à sua condição inicial após a operação do Hamiltoniano sobre a matriz densidade. Uma vez que a energia local depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons, a integração do numerador e do denominador da equação 5.4 nas coordenadas de spin não altera seu valor:

$$E_{L(r)} = \frac{\int \hat{H}\Gamma(r'\xi \mid r\xi)d\xi}{\int \Gamma(r'\xi \mid r\xi)d\xi} = \frac{\hat{H}\Gamma(r'\mid r)}{\Gamma(r'\mid r)}.$$
(5.5)

O símbolo  $\Gamma(r'|r)$  representa a matriz densidade de ordem *n*, independente das coordenadas de spin dos elétrons. Utilizando os conceitos apresentados, a equação 3.10 também é adequadamente adaptada para depender dessa mesma matriz densidade:

$$\left\langle E \right\rangle = \frac{\int \psi_{(q)}^{*} \psi_{(q)} E_{L(q)} dq}{\int \psi_{(q)}^{*} \psi_{(q)} dq} = \frac{\int \int \psi_{(r\xi)}^{*} \psi_{(r\xi)} E_{L(r)} dr d\xi}{\int \int \psi_{(r\xi)}^{*} \psi_{(r\xi)} dr d\xi}.$$
(5.6)

Como a energia local independe das coordenadas de spin:

$$\left\langle E \right\rangle = \frac{\int E_{L(r)} \int \psi_{(r\xi)}^* \psi_{(r\xi)} d\xi dr}{\int \int \psi_{(r\xi)}^* \psi_{(r\xi)} d\xi dr}.$$
(5.7)

Fazendo uso, mais uma vez, do conceito de matriz densidade:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int E_{L(r)} \Gamma(r \mid r) dr}{\int \Gamma(r \mid r) dr}.$$
(5.8)

Vale ressaltar que sendo a energia local um número real multiplicativo, são utilizados somente os elementos da diagonal da matriz densidade nas integrações explicitamente apresentadas na equação 5.8. Dada a interpretação desses elementos, a similaridade com as equações da termodinâmica estatística fica ainda mais evidente.

O teorema do valor médio (2.1.1 – Valor Médio, Função Distribuição e Função Densidade de Probabilidade) e o conceito de amostragem preferencial (2.2 – Amostragem Preferencial) do MC permitem encontrar uma expressão para o valor esperado da energia na forma de uma média ponderada da energia local:

$$\left\langle E \right\rangle = \left( \lim_{M \to \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} E_{L(r_i)} \right)_{\Gamma(r|r)} = \left\langle E_L \right\rangle_{\Gamma(r|r)}, \tag{5.9}$$

sendo que M é o número de pontos utilizados para o cálculo da média. Essa média é obtida de uma população de pontos distribuídos segundo a função peso ( $Q_{r}$ ):

$$Q_{(r)} = \frac{\Gamma(r \mid r)}{\int \Gamma(r \mid r) dr}.$$
(5.10)

As interpretações dessas equações são iguais às suas equivalentes em termos da função de onda, já apresentadas (equações 3.11 e 3.12).

A equação 5.9 possibilita realizar o cálculo do valor médio da energia através do
algoritmo de Metropolis, com qualquer função de onda que permita a integração nas coordenadas de spin da matriz densidade de ordem *n* correspondente.

A taxa de rejeição de configurações desse algoritmo pode ser reduzida, utilizando a equação de Fokker-Planck adaptada à matriz densidade.

5.2.2 – A Matriz Densidade na Equação de Fokker-Planck

A similaridade entre a equação de difusão de Fokker-Planck (equação 3.15) e a equação de Schrödinger já foi destacada anteriormente. A comparação entre elas sugere uma equação que descreve a evolução temporal da distribuição de probabilidade p dos estados microscópicos:

$$\frac{\partial p_{(x|y;t)}}{\partial t} = \sum_{i} \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 p_{(x|y;t)}}{\partial x^2} - \frac{\partial \left(F_{i(x)} p_{(x|y;t)}\right)}{\partial x} \right].$$
(5.11)

A distribuição de probabilidade dos estados estados estacionários dos sistemas microscópicos pode ser descritos pela matriz densidade,  $f = \frac{\Gamma^2(r'|r)}{[\Gamma^2(r'|r)dr]}$ . Logo:

$$\frac{\partial f_{(r)}}{\partial t} = \sum_{i} \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 f_{(r_i)}}{\partial r_i^2} - \frac{\partial \left( F_{i(r_i)} f_{(r_i)} \right)}{\partial r_i} \right].$$
(5.12)

Esses estados são obtidos com o auxílio da equação 5.10, fazendo  $\frac{\partial f_{(r)}}{\partial t} = 0$ :

$$\sum_{i} \left[ \frac{\partial^2 f_{(r)}}{\partial r_i^2} - \frac{\partial \left( F_{i(r_i)} f_{(r)} \right)}{\partial r_i} \right] = 0.$$
(5.13)

60

Desta forma:

$$\frac{\partial^2 f_{(r)}}{\partial r_i^2} = f_{(r)} \frac{\partial F_{i(r)}}{\partial r_i} + F_{i(r)} \frac{\partial f_{(r)}}{\partial r_i}.$$
(5.14)

A igualdade é estabelecida se  $F_{i(r)} = g_{(r)} \frac{\partial f_{(r)}}{\partial r_i}$ . Fazendo essa substituição:

$$\frac{\partial^2 f_{(r)}}{\partial r_i^2} = f_{(r)} \frac{\partial g_{(r)}}{\partial f_{(r)}} \left(\frac{\partial f_{(r)}}{\partial r_i}\right)^2 + f_{(r)} g_{(r)} \frac{\partial^2 f_{(r)}}{\partial r_i^2} + g_{(r)} \left(\frac{\partial f_{(r)}}{\partial r_i}\right)^2.$$
(5.15)

Assim, temos que  $g_{(r)} = \frac{1}{f_{(r)}}$ . Portanto:

$$F_{i(r_{i})} = \frac{1}{f_{(r_{i})}} \nabla f_{(r_{i})} = \frac{\psi_{(r_{i}')}^{2} \nabla \psi_{(r_{i})}^{2}}{\psi_{(r_{i}')}^{2} \psi_{(r_{i})}^{2}} = 2 \frac{\nabla \psi_{(r_{i})}}{\psi_{(r_{i})}}.$$
(5.16)

O movimento dos elétrons compatível com a equação 5.10 segue a expressão abaixo:

$$y = x + F_{(x)}\delta t + \chi.$$
(5.17)

Nessa expressão,  $\chi$  é a variável aleatória gaussiana com média zero e variância igual ao intervalo de tempo arbitrário  $\delta t$ .

A escrita de um programa MCV empregando a matriz densidade exigiu o desenvolvimento de um algoritmo para calcular a matriz densidade, o qual é apresentado a seguir.

5.3 – Algoritmo Generalizado para Construção da Matriz Densidade

As informações prévias necessárias para a utilização desse algoritmo são o número de elétrons n e as funções spin-orbitais monoeletrônicas do sistema ( $\phi_i$ ). O algoritmo é composto pelas seguintes etapas:

 a) Distribuição dos elétrons nos orbitais, formando uma configuração inicial. Por exemplo, para três elétrons:

$$\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)$$

É escolhida a seqüência numérica crescente como configuração inicial, pois isso facilita a contagem do número de permutações realizadas entre os elétrons a partir dessa configuração de referência para a formação de uma nova configuração,

b) Fazer todas as permutações possíveis entre os elétrons pelos orbitais, o que define novas configurações. A definição de todas as possíveis permutações de um conjunto de n partículas distinguíveis pode ser feita de maneira crescente, ou seja, definem-se as permutações para duas partículas e utiliza-se este resultado para a permutação de três partículas. Posteriormente, com a definição das permutações prescedentes, define-se para quatro partículas e assim sucessivamente <sup>[54]</sup>. Para exemplificar esse procedimento, considere um conjunto de objetos numerados - 1, 2 e 3 - que se queira determinar todas as permutações possíveis. Para n = 1, só existe um único conjunto de índices possível. Para n = 2, tem-se um total de 2! permutações. As duas posições possíveis para se arranjar o objeto de número 2 em relação ao de número 1 são:

As 3! = 6 permutações para três objetos podem ser definidas em relação às duas permutações anteriores. A partir da primeira permutação (12), pode-se distribuir o objeto de número 3 em três diferentes posições:

3 1 2 1 3 2 1 2 3

e para a segunda permutação, tem-se:

Estas 6 permutações correspondem as 6 possibilidades para os três objetos. No caso de 4 objetos, as 24 permutações podem ser definidas em relação às 6 permutações definidas acima. Neste caso, cada permutação anterior permitirá 4 posições distintas do objeto de número 4.

Este algoritmo pode ser estendido para qualquer número de objetos. No caso do determinante de Slater, as permutações possíveis de n elétrons devem ser distribuídas em n spin-orbitais. Assim, no caso de três elétrons, tem-se que o determinante de Slater será escrito como o somatório dos seguintes termos:

$\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)$	$\phi_1(3)\phi_2(2)\phi_3(1)$
$\phi_1(1)\phi_2(3)\phi_3(2)$	$\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_3(1),$
$\phi_1(3)\phi_2(1)\phi_3(2)$	$\phi_1(2)\phi_2(1)\phi_3(3)$

c) Considerando que determinantes de Slater apresentam a propriedade de anti-simetria, o somatório das configurações deve levar em consideração o produto de cada termo por  $(-1)^p$ , em que p representa o número de permutações em relação a configuração inicial. Assim, as configurações novas que são obtidas por meio de um número par de permutações, a partir da configuração inicial, deve ser multiplicada pelo coeficiente +1, enquanto que aquelas geradas por um número ímpar de permutações deve ser multiplicada pelo coeficiente -1. Uma vez que a configuração inicial foi determinada pela seqüência numérica crescente, nessa configuração, o j-ésimo número da seqüência será sempre maior que o j-1. O número de permutações é determinado, comparando-se cada algarismo com todos os algarismos anteriores. Cada vez que um dos algarismos anteriores for maior que o algarismo que está sendo comparado, conta-se uma permutação. Como exemplo, é considerada uma dada configuração de quatro objetos, descrita pela seguinte seqüência numérica: 4 2 1 3. Esta seqüência pertence a uma das permutações da configuração inicial: 1 2 3 4. O número de permutações utilizadas para encontrar a nova configuração a partir da configuração inicial pode ser determinada pela comparação de cada algarismo. Iniciando-se pelo segundo algarismo (2), ele é comparado com o primeiro (4). Como (4) > (2), conta-se uma permutação. O terceiro número na seqüência é o (1) e deve ser comparado com os dois primeiros, (4) e (2): (4) > (1) e (2) > (1). Portanto, têm-se mais duas permutações. Finalmente, o quarto número corresponde ao (3) e deve ser comparado com o primeiro (4), o segundo (2) e o terceiro (1): (4) > (3), (2) < (3) e (1) < (3). Neste caso, deve-se contar uma permutação adicional. No total, tem-se quatro permutações. O sinal a ser multiplicado pelo conjunto de orbitais com a permutação apresentada corresponde a:

$$(-1)^4 \phi_1(4) \phi_2(2) \phi_3(1) \phi_4(3) = +\phi_1(4) \phi_2(2) \phi_3(1) \phi_4(3)$$

- d) Arranjar os orbitais e distribuir os índices,
- e) Para o cálculo da matriz densidade, é necessário efetuar o produto:

$$\Gamma(1',2',\ldots,n';1,2,\ldots,n) = \Psi^*(1',2',\ldots,n').\Psi(1,2,\ldots,n)$$

e integrar nas coordenadas de spin. Desaparecerão, neste processo de integração, todos os produtos que possuírem a mesma coordenada eletrônica e spin-orbitais com spins anti-paralelos. Portanto, deve ser feita uma busca, termo a termo, para verificar se na multiplicação entre duas configurações quaisquer surge pelo menos um elétron com spins anti-paralelos. Nesse caso, eliminar esse produto da matriz densidade. Caso contrário, se o elétron apresentar o mesmo spin nas duas configurações, a operação deve ser efetuada e o resultado mantido como termo da matriz densidade.

Por exemplo, para um sistema com três elétrons e com um conjunto de spin-orbitais  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  e  $\overline{\phi}_3$ , dois com spin  $\alpha$  e um com spin  $\beta$ , tem-se:

$$\begin{pmatrix} \phi_{1}(1)\phi_{2}(2)\overline{\phi}_{3}(3) & \phi_{1}(1)\phi_{2}(2)\overline{\phi}_{3}(3) \\ -\phi_{1}(1)\phi_{2}(3)\overline{\phi}_{3}(2) & -\phi_{1}(1)\phi_{2}(3)\overline{\phi}_{3}(2) \\ +\phi_{1}(3)\phi_{2}(1)\overline{\phi}_{3}(2) & +\phi_{1}(3)\phi_{2}(1)\overline{\phi}_{3}(2) \\ -\phi_{1}(3)\phi_{2}(2)\overline{\phi}_{3}(1) & -\phi_{1}(3)\phi_{2}(2)\overline{\phi}_{3}(1) \\ +\phi_{1}(2)\phi_{2}(3)\overline{\phi}_{3}(1) & +\phi_{1}(2)\phi_{2}(3)\overline{\phi}_{3}(1) \\ -\phi_{1}(2)\phi_{2}(1)\overline{\phi}_{3}(3) & -\phi_{1}(2)\phi_{2}(1)\overline{\phi}_{3}(3) \end{pmatrix}_{\xi} =$$

$$\begin{split} &\varphi_1(1)\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_3(3) - \varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_2(2)\varphi_2(1)\varphi_3(3)\varphi_3(3) + \\ &\varphi_1(1)\varphi_1(1)\varphi_2(3)\varphi_2(3)\varphi_3(2)\varphi_3(2) - \varphi_1(1)\varphi_1(3)\varphi_2(3)\varphi_2(1)\varphi_3(2)\varphi_3(2) + \\ &\varphi_1(3)\varphi_1(3)\varphi_2(1)\varphi_2(1)\varphi_3(2)\varphi_3(2) - \varphi_1(3)\varphi_1(1)\varphi_2(1)\varphi_2(3)\varphi_3(2)\varphi_3(2) + \\ &\varphi_1(3)\varphi_1(3)\varphi_2(2)\varphi_2(2)\varphi_3(1)\varphi_3(1) - \varphi_1(3)\varphi_1(2)\varphi_2(2)\varphi_2(3)\varphi_3(1)\varphi_3(1) + \\ &\varphi_1(2)\varphi_1(2)\varphi_2(3)\varphi_2(3)\varphi_3(1)\varphi_3(1) - \varphi_1(2)\varphi_1(3)\varphi_2(3)\varphi_2(2)\varphi_3(1)\varphi_3(1) + \\ &\varphi_1(2)\varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_2(1)\varphi_3(3)\varphi_3(3) - \varphi_1(2)\varphi_1(1)\varphi_2(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_3(3) - \\ \end{split}$$

Todos os outros termos são iguais a zero.

O algoritmo de Metropolis para o MCV empregando a matriz densidade é apresentado no apêndice B.

## 5.4 – Experimentos Computacionais

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos por meio da estratégia MCV com matriz densidade empregada no programa desenvolvido nesse trabalho.

5.4.1 – Análise Metodológica

Os aspectos técnicos do programa desenvolvido foram estudados para verificar sua convergência e a dependência dos resultados com alguns parâmetros da simulação como a taxa de aceitação das configurações criadas e a configuração inicial.

5.4.1.2 - Convergência

Um programa de Monte Carlo Variacional com matriz densidade (MCVD) foi

desenvolvido para calcular a energia de átomos multieletrônicos. A convergência do método foi testada em simulações para o átomo de lítio, utilizando as mesmas funções *single-zeta* <sup>[47]</sup> e conjuntos (*ensemble*) de 1000 configurações para o cálculo da energia em cada passo. Diversos intervalos de tempo foram empregados e a convergência do método testada para várias porcentagens de aceitação. Inicialmente, partiu-se de uma mesma configuraçõo de equilíbrio com 1000 passos, para várias simulações com porcentagens de aceitação distintas. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico a baixo.



gráfico 5.9 – convergência do MCVD para várias porcentagens de aceitação, partindo de uma mesma configuração inicial.

Observa-se que todas as simulações convergiram para um mesmo ponto, independente da taxa de aceitação. As simulações realizadas com porcentagens na faixa de 30 % a 60 % convergiram mais rapidamente (em poucos passos) do que as demais. Dentre estas, a simulação com taxa de 50 % foi ligeiramente mais rápida.

Novas simulações foram realizadas para as diversas porcentagens de aceitação, porém partindo de configurações iniciais distintas.



gráfico 5.10 - convergência do MCVD para várias porcentagens de aceitação, partindo de várias configurações iniciais.

As simulações convergiram satisfatoriamente, mostrando a independência da configuração inicial e da taxa de aceitação para o cálculo da energia do sistema. Verificou-se, neste caso também, a rápida convergência para as simulações com 50 % e 60 % de aceitação. Por causa destes resultados, todas as simulações subseqüentes no MCVD foram executadas com porcentagem de aceitação em torno de 50 %.

## 5.4.2 - Conclusão

Os mapeamentos realizados permitiram atestar as diferenças na distribuição dos elétrons entre a função de onda obtida pelo determinante de Slater e a função de onda fatorada. Em particular, observa-se que a probabilidade de dois elétrons possuírem as mesmas coordenadas espaciais é não nulo para a descrição pelo determinante de Slater, enquanto que pela função de onda fatorada essa probabilidade é igual a zero para elétrons com o mesmo spin e para elétrons com spins opostos é independente da aproximação do elétron.

A estratégia MCVD foi testada e os resultados foram compatíveis com os esperados

para uma simulação de Monte Carlo. A taxa de aceitação obtida que proporciona a mais rápida convergência (50 %) é coerente com as de simulações de Monte Carlo existentes para outros sistemas físicos. Foi comprovada também a independência do método com a configuração inicial.

#### 5.4.3 – Sistemas com 2 e 3 elétrons

O primeiro sistema estudado foi o átomo de hélio. As equações desenvolvidas para o MCVD permitem prever que os resultados obtidos para esse átomo devem ser idênticos aos calculados pelas equações do MCV tradicional. Portanto, este sistema foi escolhido para verificar a compatibilidade dos aspectos teóricos do MCVD com relação ao MCV tradicional, além de testar a confiabilidade do programa desenvolvido.

O cálculo com MCVD foi realizado com funções de onda *single-zeta* (sz), *double-zeta* (dz) e *near-Hartree-Fock* (nhf), *ensemble* de 4000 configurações e 4000 passos para o equilíbrio e para a obtenção das médias. Na tabela 5.1 é apresentada a energia calculada e os resultados da literatura.

Tabela 5.1 – Energia total do átomo de hélio, em unidades atômicas (u.a.), com funções de onda *single-zeta* (sz), *double-zeta* (dz) e *near-Hartree-Fock* (nhf)

funções de base	SZ	dz	nhf
MCVD	-2,8481 <u>+</u> 0,0002	-2,8619 <u>+</u> 0,0003	-2,8615 <u>+</u> 0,0003
RHF/Clementi <sup>[47]</sup>	-2,8476562	-2,8616726	-2,8616784
MCV <sup>[26]</sup>	-2,8474 <u>+</u> 0,0025	-	-

Os resultados obtidos com o MCVD são muito próximos aos da literatura, mesmo sendo esta uma estratégia de cálculo completamente diferente e empregando função de onda otimizada em outro formalismo. Destaca-se a proximidade dos resultados do MCVD e do MCV para a função sz.

Adicionalmente, foram realizadas simulações para a série isoeletrônica do hélio

com as funções de onda nhf, *ensemble* de 2000 configurações, 8000 passos para o equilíbrio e mais 4000 passos para a média. Os resultados são apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Energia total, em unidades atômicas (u.a.), da série isoeletrônica do hélio com funções de onda *near-Hartree-Fock* (nhf)

átomos	Li <sup>+</sup>	Be <sup>+2</sup>	B <sup>+3</sup>	$\mathrm{C}^{+4}$
MCVD	-7,2368 <u>+</u> 0,0004	-13,6112 <u>+</u> 0,0006	-21,9871 <u>+</u> 0,0008	-32,3610 <u>+</u> 0,0009
RHF/Clementi <sup>[47]</sup>	-7,2364121	-13,6112970	-21,986232	-32,361191

A simulação forneceu resultados próximos aos publicados por Clementi, utilizando as mesmas funções de onda.

Em seguida, foram calculadas as energias totais para o átomo de lítio, utilizando funções de onda sz, dz e nhf. As simulações para as funções de onda sz e dz foram realizadas com *ensemble* de 4000 configurações e 4000 passos para o equilíbrio. As médias foram calculadas com mais 4000 passos. Para a função de onda nhf foi utilizado o mesmo tamanho do *ensemble* dos casos anteriores, mas o equilíbrio obtido com 2000 passos e as médias calculadas também com 2000 passos. Os resultados do MCVD foram comparados com os dados da literatura (tabela 5.3).

Tabela 5.3 – Energia total do átomo de lítio calculada com funções de onda single-zeta (sz), double-zeta (dz) e near-Hartree-Fock (nhf) em unidades atômicas (u.a.)

funções de base	SZ	dz	nhf
MCVD	-7,4176 <u>+</u> 0,0004	-7,4324 <u>+</u> 0,0003	-7,4326 <u>+</u> 0,0004
RHF/Clementi <sup>[47]</sup>	-7,418482	-7,4327214	-7,4327256
RHF/Thakkar <sup>[48],[49]</sup>	-7,41848197	-7,43272436	-7,43272576

A simulação com MCVD novamente forneceu resultados muito próximos aos da

literatura. Observando as diferenças de energia entre sz e dz e entre dz e nhf, verifica-se que o aumento da base melhora os resultados mais acentuadamente para o MCVD do que para o HF.

Foi também calculada a série isoeletrônica do lítio com funções de onda nhf, empregando *ensemble* de 500 configurações. Para os cátions  $Be^+ e B^{+2}$  foram utilizados 10000 passos para o equilíbrio e mais 10000 passos para a média, enquanto que para o cátion C<sup>+3</sup> as médias foram obtidas com 20000 passos. Na tabela 5.4 estão os valores finais obtidos pela simulação.

Tabela 5.4 – Energia total da série isoeletrônica do átomo de lítio calculada com funções de onda *near-Hartree-Fock* (nhf) em unidades atômicas (u.a.)

átomos	Be <sup>+</sup>	$B^{+2}$	C <sup>+3</sup>
MCVD	-14,2774 <u>+</u> 0,0004	-23,3753 <u>+</u> 0,0005	-34,7255 <u>+</u> 0,0007
RHF/Clementi <sup>[47]</sup>	-14,277391	-23,375985	-34,726055

Os valores para a energia obtidos pela simulação apresentam boa concordância com os resultados de Clementi.

## 5.4.4 – Estados Excitados

Os estados excitados de átomos e moléculas são de extremo interesse para a compreensão de propriedades físicas e/ou químicas. Além disso, a realização de cálculo de propriedades de estados excitados de sistemas eletrônicos é um desafio para os métodos *ab initio*. As dificuldades são as mais variadas que vão desde a determinação de uma função de onda adequada para representar o estado de interesse até a condução criteriosa do cálculo de tal forma que o resultado obtido corresponda realmente ao estado que se deseja.

Os sistemas de dois elétrons já apresentam dificuldades na sua representação. Na próxima seção, serão apresentadas algumas maneiras de se fazer essa representação.

## 5.4.4.1 - Representações de Sistemas de Dois Elétrons

A representação de um sistema com dois elétrons em orbitais espaciais distintos, como no caso do hélio excitado, pode ser realizada de diversas formas. A seguir serão apresentadas três possibilidades, sendo que em cada uma delas serão avaliadas as respectivas funções para os estados singlete e triplete, independentemente. Em todas as situações o símbolo  $\Psi$  corresponde à função de onda total,  $\phi_i$  à função espacial i e os números entre parênteses, as correspondentes variáveis, espaciais e de spin, dos elétrons.

## 5.4.4.1.1 – Separação de Spins

Essa estratégia é a que tem sido utilizada tradicionalmente no método Monte Carlo Quântico <sup>[2],[17]</sup>.

- Estado Singlete.

A função de onda para o estado singlete fatorando os elétrons com mesmo spin é escrita como:

$$\Psi(1,2) = \phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2).$$
(5.18)

A densidade de probabilidade obtida a partir dessa função de onda é:

$$\Psi^*(1,2)\Psi(1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)\alpha^*(1)\alpha(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)\beta^*(2)\beta(2)].$$
(5.19)

Integrando a densidade de probabilidade obtida nas coordenadas de spin:

$$\Gamma(1',2';1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)].$$
(5.20)

– Estado Triplete.

Nesse estado, a função de onda é escrita como:

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$
(5.21)

ou

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\beta(1)\beta(2).$$
(5.22)

Utilizando as funções desenvolvidas, a densidade de probabilidade assume a forma:

$$\Psi^*(1,2)\Psi(1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)\alpha^*(1)\alpha(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)\alpha^*(2)\alpha(2)]$$
(5.23)

ou

$$\Psi^{*}(1,2)\Psi(1,2) = [\phi_{a}^{*}(1)\phi_{a}(1)\beta^{*}(1)\beta(1)][\phi_{b}^{*}(2)\phi_{b}(2)\beta^{*}(2)\beta(2)].$$
(5.24)

A densidade de probabilidade desse estado integrada nas coordenadas de spin é:

$$\Gamma(1',2';1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)] - [\phi_a^*(1)\phi_b(1)][\phi_b^*(2)\phi_a(2)] - (5.25) - [\phi_a^*(2)\phi_b(2)][\phi_b^*(1)\phi_a(1)] + [\phi_a^*(2)\phi_a(2)][\phi_b^*(1)\phi_b(1)]$$

## 5.4.4.1.2 – Determinante de Slater

O determinante de Slater é a forma mais usada para a montagem da função de onda a partir das funções monoeletrônicas em métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Várias caracterísitcas importantes na descrição dos sistemas eletrônicos são atendidas quando o determinante de Slater é empregado. O método Monte Carlo Quântico desenvolvido nesse trabalho faz uso dessa estratégia para sanar as deficiências encontradas na função de onda fatorada.

– Estado Singlete.

$$\Psi(1,2) = \begin{bmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{bmatrix} = \phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\beta(2) - \phi_a(2)\alpha(2)\phi_b(1)\beta(1). \quad (5.26)$$

A densidade de probabilidade é, então, determinada como:

$$\Psi^{*}(1,2)\Psi(1,2) = [\phi_{a}^{*}(1)\phi_{a}(1)\alpha^{*}(1)\alpha(1)][\phi_{b}^{*}(2)\phi_{b}(2)\beta^{*}(2)\beta(2)] - -[\phi_{a}^{*}(1)\phi_{b}(1)\alpha^{*}(1)\beta(1)][\phi_{b}^{*}(2)\phi_{a}(2)\beta^{*}(2)\alpha(2)] - -[\phi_{a}^{*}(2)\phi_{b}(2)\alpha^{*}(2)\beta(2)][\phi_{b}^{*}(1)\phi_{a}(1)\beta^{*}(1)\alpha(1)] + +[\phi_{a}^{*}(2)\phi_{a}(2)\alpha^{*}(2)\alpha(2)][\phi_{b}^{*}(1)\phi_{b}(1)\beta^{*}(1)\beta(1)]$$
(5.27)

A integração nas coordenadas de spin da densidade de probabilidade define a matriz densidade de ordem n:

$$\Gamma(1,2;1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)] + [\phi_a^*(2)\phi_a(2)][\phi_b^*(1)\phi_b(1)].$$
(5.28)

- Estado Triplete.

A função de onda é escrita como:

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2).$$
(5.29)

Assim, a respectiva densidade de probabilidade é definida como:

$$\Psi^{*}(1,2)\Psi(1,2) = [\phi_{a}^{*}(1)\phi_{a}(1)\alpha^{*}(1)\alpha(1)][\phi_{b}^{*}(2)\phi_{b}(2)\alpha^{*}(2)\alpha(2)] - -[\phi_{a}^{*}(1)\phi_{b}(1)\alpha^{*}(1)\alpha(1)][\phi_{b}^{*}(2)\phi_{a}(2)\alpha^{*}(2)\alpha(2)] - -[\phi_{a}^{*}(2)\phi_{b}(2)\alpha^{*}(2)\alpha(2)][\phi_{b}^{*}(1)\phi_{a}(1)\alpha^{*}(1)\alpha(1)] + + [\phi_{a}^{*}(2)\phi_{a}(2)\alpha^{*}(2)\alpha(2)][\phi_{b}^{*}(1)\phi_{b}(1)\alpha^{*}(1)\alpha(1)]$$
(5.30)

sendo a matriz densidade de ordem n igual a:

$$\Gamma(1,2;1,2) = [\phi_a^*(1)\phi_a(1)][\phi_b^*(2)\phi_b(2)] - [\phi_a^*(1)\phi_b(1)][\phi_b^*(2)\phi_a(2)] - [\phi_a^*(2)\phi_b(2)][\phi_b^*(1)\phi_a(1)] + [\phi_a^*(2)\phi_a(2)][\phi_b^*(1)\phi_b(1)]$$
(5.31)

## 5.4.4.1.3 – Representação Adaptada a Spin

Essa representação visa criar uma função de onda que estabeleça exatamente o

estado de spin desejado. A função de onda para o estado singlete e para o estado triplete podem ser escritas em uma única expressão:

$$\Psi(1,2) = \{\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1)\}\{\alpha(1)\beta(2) \mp \alpha(2)\beta(1)\}.$$
(5.32)

O estado singlete é determinado pelos sinais algébricos superiores e o estado triplete pelos sinais posicionados na parte inferior. A densidade de probabilidade é:

$$\Psi^{*}(1,2)\Psi(1,2) = \{\phi_{a}(1)\phi_{b}(2) \pm \phi_{a}(2)\phi_{b}(1)\}^{*}\{\phi_{a}(1)\phi_{b}(2) \pm \phi_{a}(2)\phi_{b}(1)\}$$

$$\{\alpha(1)\beta(2) \mp \alpha(2)\beta(1)\}^{*}\{\alpha(1)\beta(2) \mp \alpha(2)\beta(1)\}$$
(5.33)

$$\Psi^{*}(1,2)\Psi(1,2) = \{\phi_{a}(1)\phi_{b}(2) \pm \phi_{a}(2)\phi_{b}(1)\}^{*}\{\phi_{a}(1)\phi_{b}(2) \pm \phi_{a}(2)\phi_{b}(1)\}$$

$$\{[\alpha^{*}(1)\alpha(1)][\beta^{*}(2)\beta(2)] \mp [\alpha^{*}(1)\beta(1)][\beta^{*}(2)\alpha(2)] \mp [\beta^{*}(1)\alpha(1)][\alpha^{*}(2)\beta(2)] +$$

$$+ [\beta^{*}(1)\beta(1)][\alpha^{*}(2)\alpha(2)]\}$$
(5.34)

A integração da densidade de probabilidade nas coordenadas de spin produz a equação:

$$\Gamma(1,2;1,2) = \{ [\phi_a^*(1)\phi_a(1)] [\phi_b^*(2)\phi_b(2)] \pm [\phi_a^*(1)\phi_b(1)] [\phi_b^*(2)\phi_a(2)] \pm \\ \pm [\phi_b^*(1)\phi_a(1)] [\phi_a^*(2)\phi_b(2)] + [\phi_b^*(1)\phi_b(1)] [\phi_a^*(2)\phi_a(2)] \}$$
(5.35)

Essas representações são amostras significativas de possibilidades que podem ser utilizadas dependendo da origem da função de onda. Cada uma delas foi criada para atender requisitos que se julgou serem fundamentais para a descrição do sistema. Convém destacar que a matriz densidade de ordem *n* do estado triplete é idêntica nos três casos empregados, enquanto que para o estado singlete observa-se diferenças significativas entre os termos das expressões obtidas para a matriz densidade.

## 5.4.4.2 - Simulação de Estados Excitados do Hélio

Tendo em vista tanto a importância fenomenológica quanto metodológica desses estados, foram realizadas simulações de Monte Carlo Variacional tradicional (MCV) e Monte Carlo Variacional com matriz densidade (MCVD) para o hélio singlete  $(1s^{\alpha}2s^{\beta})$  e para o hélio triplete  $(1s^{\alpha}2s^{\alpha})$ . As simulações utilizaram a função de onda obtida a partir de um cálculo CI para excitação simples (CIS). O expoente empregado na função 1s foi 2,69 e na função 2s foi 0,80. Os coeficientes da combinação dessas funções para a formação das funções orbitais atômicas são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 5.5 – Coeficientes da combinação linear para a formação das funções orbitais atômicas do átomo de hélio.

	1	2
1s	0,93489	-0,42991
2s	0,19740	1,00989

Todas as simulações foram realizadas com 1000 *ensembles* por elétron e 100000 passos, perfazendo um total de 1 x  $10^8$  configurações para o equilíbrio e mais 1 x  $10^8$  configurações para o cálculo das médias. A aproximação dos nós fixos foi empregada no cálculo MCV, seguindo indicações da literatura <sup>[2]</sup>. No método MCVD, os elétrons tiveram a liberdade de cruzarem os nós das funções de onda, que foram mantidos fixos nas suas posições originais, pré-determinadas pela própria função de onda empregada.

Para o estudo do hélio singlete, a taxa de aceitação ficou em 60 % tanto para o MCV quanto para o MCVD. Os resultados calculados por todos os métodos para esse sistema estão listados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Energia (u.a.) para o átomo de hélio singlete excitado  $(1s^{\alpha}2s^{\beta})$ 

Propriedade	UHF	MCVD	MCV
energia (u.a.)	-1,8949093	-1,778851 <u>+</u> 0,000214	2,300081 <u>+</u> 0,014304

O resultado UHF foi obtido no cálculo CIS e é utilizado para a comparação com os métodos MCV, pois não inclui qualquer efeito de correlação eletrônica.

O valor calculado com o MCVD foi mais coerente com o obtido pelo UHF, enquanto que o MCV apresentou grande discrepância com respeito aos demais dados calculados.

No estudo do hélio triplete, a taxa de aceitação foi de 84 % para a simulação MCV e de 98 % para MCVD. Os resultados obtidos são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 5.7 – Energia (u.a.) para o átomo de hélio triplete excitado  $(1s^{\alpha}2s^{\alpha})$ 

Propriedade	UHF	MCVD	MCV
energia (u.a.)	-1,8949093	-1,894758 <u>+</u> 0,000195	-1,896688 <u>+</u> 0,000195

Os resultados obtidos pelo MCV e MCVD para o hélio no estado triplete foram próximos do resultado do método UHF. Destaca-se que o resultado MCVD se sobrepõe ao calculado pelo método CIS, do qual foi obtida a função de onda empregada nas simulações, considerando o desvio-padrão associado. É igualmente relevante a melhora do valor obtido pelo MCV quando comparado com o calculado para o estado singlete. Essa diferença demonstra que a função de onda fatorada empregada no MCV é deficiente para descrever sistemas eletrônicos excitados.

5.4.4.2 – Simulação de Estados Excitados da Molécula de Hidrogênio

A seguir, foram estudados os estados excitados da molécula de hidrogênio para

verificar se as discrepâncias encontradas no sistema atômico se mantinham nesse sistema molecular. A distância de ligação utilizada para a realização dos cálculos foi 1,4 Å. As simulações foram processadas com *ensemble* de 500 configurações, 2000 passos de equilíbrio e mais 100000 passos para o cálculo das médias. Os orbitais moleculares foram obtidos a partir dos orbitais 1s dos hidrogênios com expoente igual a 1,2. A taxa de aceitação para o MCV esteve por volta de 45 % enquanto que para o MCVD ficou próximo dos 80 %. As energias calculadas com esses parâmetros são apresentadas na tabela 5.8:

Estado	MCVD	MCV
$\sigma_{\rm g}^{\ \alpha}\sigma_{\rm g}^{\ \beta}\left({}^{1}\Sigma_{g}^{+} ight)$	-1,125824 <u>+</u> 0,000069	-1,125673 <u>+</u> 0,000069
$\sigma_{g}^{\alpha}\sigma_{u}^{\beta}\left(^{1}\Sigma_{u}^{+}\right)$	-0,433838 <u>+</u> 0,000119	-0,434176 <u>+</u> 0,000129
$\sigma_{g}^{\alpha}\sigma_{u}^{\alpha}\left({}^{3}\Sigma_{u}^{+}\right)$	-0,610539 <u>+</u> 0,000103	-0,610854 <u>+</u> 0,000104
$\sigma_{\rm u}^{\ \alpha}\sigma_{\rm u}^{\ \beta}\left({}^{1}\Sigma_{g}^{+}\right)$	0,300259 <u>+</u> 0,000176	0,300624 <u>+</u> 0,000175

Tabela 5.8 – Energia (u.a.) para a molécula de hidrogênio.

Não se observou diferenças significativas entre os valores calculados pelos métodos empregados. Esses resultados indicam que os estados foram representados de maneira semelhante por ambas as funções de onda, tanto a fatorada quanto o determinante de Slater da matriz densidade.

## 5.4.5 - Conclusão

As energias calculadas pelo MCVD para o hélio, o lítio e suas respectivas séries isoeletrônicas demonstram a viabilidade dessa proposta. A proximidade dos resultados com os dados do método Hartree-Fock restrito (*restricted Hartree-Fock* – RHF) da literatura conferem confiabilidade ao método teórico desenvolvido e também ao programa escrito. O valor da energia obtido pelo MCVD para o hélio com função single-zeta foi muito próximo do valor da literatura obtido pelo MCV. Esse resultado mostra que, para esse sistema, a

diferença na distribuição eletrônica entre as funções de onda não são sensíveis para o cálculo da energia. Isso ocorre porque as diferenças de intensidade observadas entre as superfícies são muito pequenas quando observadas as intensidades relativas numa mesma superfície.

O cálculo da energia dos estados excitados do hélio demonstrou a inconsistência entre os métodos MCV e MCVD e entre o MCV e o Hartree-Fock irrestrito (unrestricted Hartree-Fock - UHF), que não havia sido observada nos sistemas anteriormente investigados. Essas divergências do MCV com os outros métodos estão relacionadas com o fatoramento da função de onda realizada nesse tipo de estratégia. Claramente, a completa falta de correlação entre os elétrons de spins opostos no MCV permitiu que estados repulsivos, com energias muito altas, fossem acessados e contribuíssem significativamente para a média na simulação do hélio singlete. No MCVD, a inclusão da anti-simetria de Pauli criou uma correlação entre os elétrons, impedindo que eles ocupassem regiões espaciais muito próximas, mesmo para elétrons de spins opostos. Essa diferença entre as metodologias de Monte Carlo praticamente inexiste quando é simulado o hélio triplete, uma vez que as descrições do sistema pelo MCV e pelo MCVD são idênticas, como foi apresentado. Ficou assim estabelecida a deficiência da função de onda fatorada em descrever alguns sistemas eletrônicos de interesse. As três representações apresentadas de sistemas com dois elétrons corrobora essa conclusão. As funções de onda para o estado triplete obtidas pela separação de spins, estratégia utilizada no MCV, pelo determinante de Slater, empregado no MCVD e HF, e pela função de onda adaptada a spin - que é a função que melhor representa o estado eletrônico desse sistema, fornecem a mesma densidade de probabilidade e a mesma matriz densidade, por isso os resultados calculados por meio dos métodos utilizados para esse estado são muito próximos. Por outro lado, as três representações apresentam grandes diferenças que acabam por refletir nos valores de energia calculados para o estado singlete do hélio. A função de onda fatorada que é usada no MCV é a que utiliza maiores aproximações, sendo simplificada para além do mínimo necessário para uma representação do sistema. Não é por outra razão que o MCV é o método que forneceu o pior resultado para a energia desse sistema. O estudo da molécula de hidrogênio não apresentou deficiências semelhantes às encontradas para o átomo de

hélio, demonstrando que para esse sistema as diferenças entre a função de onda fatorada e a matriz densidade não interferem no cálculo da energia no Monte Carlo Variacional.

### 5.4.5 – Correlação Eletrônica

O método Hartree-Fock não inclui a correlação eletrônica nos seus resultados (tópico 1.2.2 – Correlação Eletrônica). A energia relativa a esse efeito ( $E_{corr}$ ) foi definida como:

$$E_{corr} = E - \varepsilon_{tot}, \qquad (5.36)$$

sendo *E* o auto-valor exato do Hamiltoniano e  $\varepsilon_{tot}$  o valor esperado da energia na aproximação Hartree-Fock <sup>[6]</sup>.

O princípio de exclusão de Pauli origina um efeito muito próximo da correlação proveniente da repulsão de Coulomb. Se os spins dos elétrons forem iguais, a repulsão destes elétrons (buraco de Fermi) será semelhante à repulsão de Coulomb (buraco de Coulomb). Portanto, o maior erro está associado com a falta de correlação entre spins antiparalelos. O problema da correlação de Coulomb é, essencialmente, o de encontrar um tratamento apropriado para a correlação de spins opostos.

O MCQ utiliza uma abordagem que inclui na função de onda as coordenadas intereletrônicas explicitamente <sup>[26],[50]</sup>. Isto é realizado através das funções de correlação.

## 5.4.5.1 - Funções de Correlação

A função de onda correlacionada para um cálculo MCQ (equações 3.9, 3.10 e 3.11) de um sistema de N-elétrons é escrita como:

$$\Psi = \det(\uparrow) \det(\downarrow) f_{rij}, \qquad (5.37)$$

sendo  $f_{rij}$  a função de correlação de pares de partículas. Nenhuma mudança drástica é necessária no esquema de cálculo para utilizar esta função de onda correlacionada, sendo realizadas alterações apenas nas expressões de energia cinética e na escolha de configurações para que incluam a função de correlação. Esta mesma estratégia pode ser incorporada ao MCVD, bastando para isto escrever a matriz densidade (equação 5.1) com a função de onda obtida pelo determinante de Slater multiplicada pela função de correlação:

$$E_{L(r)} = \frac{\int H\Gamma_{(r'|r)} f_{rij} f_{rij} d\xi}{\int \Gamma_{(r'|r)} f_{rij} f_{rij} d\xi} = \frac{f_{rij} Hf_{rij} \int \Gamma_{(r'|r)} d\xi}{f_{rij} f_{rij} \int \Gamma_{(r'|r)} d\xi} = \frac{H\Gamma_{(r'|r)} f_{rij}}{\Gamma_{(r'|r)} f_{rij}}.$$
(5.38)

A linha sobre a função de correlação indica que as coordenadas dos elétrons foram modificadas e que devem ser restituídas ao seu valor inicial, após o operador agir nas coordenadas não modificadas. Pela equação acima, pode-se verificar que o custo computacional da implantação da função de correlação no MCVD é exatamente o mesmo do MCV tradicional e que o esquema de cálculo também não sofre grande alteração.

A primeira função de correlação implantada no programa MCVD foi:

$$f_{rii} = 1 + \alpha r_{ii}, \tag{5.39}$$

sendo  $\alpha$  um parâmetro ajustável e  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i \in j$ .

Foram calculadas a energia e a distância média entre os elétrons para o ânion do hidrogênio (H<sup>-</sup>), para o hélio (He) e para o cátion do lítio (Li<sup>+</sup>). Os parâmetros utilizados para construir a matriz densidade – expoente da função de onda monoeletrônica de Slater (Z) e parâmetro de correlação  $\alpha$  – foram obtidos da literatura <sup>[51]</sup>. Para o H<sup>-</sup>, Z=0,8257 e  $\alpha$ =0,4933; para o He, Z=1,8497 e  $\alpha$ =0,3658; e para o Li<sup>+</sup>, Z=2,857 e  $\alpha$ =0,3359.

Todas as simulações do MCVD foram realizadas com *ensemble* de 2000 configurações e 4000 passos para o equilíbrio e mais 4000 passos para o cálculo das médias. Os valores calculados são apresentados na tabela 5.9.

átomos	H		Не		Li <sup>+</sup>	
propriedades	energia	< <i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> >	energia	< <i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> >	energia	< <i>r</i> <sub><i>ij</i></sub> >
MCVD	-0,50836 <u>+</u> 0,00007	3,43	-2,8913 <u>+</u> 0,0002	1,37	-7,2689 <u>+</u> 0,0003	0,84
RHF/Green <sup>[51]</sup>	-0,50878	-	-2,89112	1,37 <sup>a</sup>	-7,268155	-
MCV <sup>[26]</sup>	-	-	-2,89283 <u>+</u> 0,001	1,37	-	-
RHF/Hylleraas <sup>b [56]</sup>	-0,527725	-	-2,90372	1,42	-	-
Exp <sup>c [57]</sup>	-	-	-2,90378	-	-7,2804	-

Tabela 5.9 - Energia total (u.a.) e distância média entre os elétrons (Å)

a - ref<sup>[26]</sup>. b - melhor resultado calculado. c - resultado experimental.

Verificando-se os valores calculados com o MCVD, observa-se uma boa concordância com os resultados obtidos com o método HF utilizado por Green e MCV, para todos os sistemas estudados.

Uma outra função de correlação muito utilizada nos cálculos MCQ é a função proposta por Boys e Handy <sup>[52]</sup>, que também foi implantada no programa MCVD. Ela é expressa na forma:

$$f_{ij} = \exp\left(\sum_{I,i< j} U_{Iij}\right)$$
(5.40)

$$U_{Iij} = \sum_{k}^{N(I)} \Delta(m_{kI}, n_{kI}) c_{kI} (\mathbf{r}_{iI}^{m_{kI}} \mathbf{r}_{jI}^{n_{kI}} + \mathbf{r}_{jI}^{m_{kI}} \mathbf{r}_{iI}^{n_{kI}}) \mathbf{r}_{ij}^{o_{kI}} , \qquad (5.41)$$

em que a letra *I* representa os núcleos e *i* e *j* os elétrons. A soma de *k* até N(I), na equação 5.22, é a soma dos termos utilizados sobre cada núcleo. Os símbolos  $\Delta$  e *r* são funções apresentadas abaixo e *c*, *m*, *n* e *o* parâmetros de números inteiros ajustáveis da função de correlação.

$$r_{il} = \frac{b_l r_{il}}{1 + b_l r_{il}},\tag{5.42}$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \frac{d_I r_{ij}}{1 + d_I r_{ij}}, \tag{5.43}$$

$$\Delta(m,n) = \begin{cases} 1, m \neq n \\ 1/2, m = n \end{cases}$$
(5.44)

Calculou-se a energia total correlacionada para o hélio, através do MCVD. A função de onda correlacionada foi construída a partir das funções *near-Hartree-Fock* para o hélio. Os parâmetros da função de correlação foram os mesmos empregados na simulação MCV, descritos na literatura, utilizando sete termos de correlação sobre o núcleo (N(I)=7). Empregou-se na simulação *ensemble* com 4000 configurações e 8000 passos para o equilíbrio e 4000 passos para o cálculo das médias. Os resultados obtidos estão na tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Energia total (u.a.) para o átomo de hélio.

método	MCVD	MCV	Es	HF
energia	-2,899875 <u>+</u> 0,000098	-2,8997 <u>+</u> 0,0002	-2,9041	-2,8617

 $E_{S}$  – Estimativa de Clementi e Veillard para a energia correta do estado fundamental <sup>[55]</sup>. HF – Energia Hartree-Fock

O resultado obtido pelo MCVD é ligeiramente melhor que o valor calculado pelo MCV por ser mais próximo da estimativa da energia exata ( $E_s$ ) e também por ter um erro menor que o fornecido pelo MCV. No entanto, essas diferenças não permitem concluir se um dos métodos é superior a outro, uma vez que os resultados estão incluídos nas respectivas faixas de erro.

Como destacado anteriormente, a correção da correlação eletrônica nos cálculos MCQ se faz principalmente através da inclusão das funções de correlação. Quando não completamente ignorados, os métodos mais tradicionais são pouco testados neste formalismo. Alguns trabalhos incluíram o método de interação de configuração no MCV com algumas modificações para viabilizar os cálculos. Por sua vez, a teoria de perturbação de muitos corpos (ou a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger – RS) não foi explorada dentro do MCV.

5.4.5.2 - Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger no MCVD

A teoria de perturbação (tópico 1.2.3 – Teoria de Perturbação Rayleigh-Schrödinger) estabelece que a energia de um sistema multieletrônico no estado *i* é:

$$\varepsilon_i = E_j + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \cdots$$
(5.45)

Fazendo uma normalização apropriada são encontradas as expressões para as energias perturbadas:

$$E_{j} = \left\langle \Psi_{j} \left| H_{0} \right| \Psi_{j} \right\rangle,$$

$$E_{1} = \left\langle \Psi_{j} \left| V \right| \Psi_{j} \right\rangle,$$

$$E_{2} = \left\langle \Psi_{j} \left| V \right| \Psi_{1} \right\rangle,$$
(5.46)

obtendo-se a energia de segunda ordem dependente apenas dos auto-vetores conhecidos de  $H_0$ :

$$E_{2} = \sum_{n} \frac{\left|\left\langle \Psi_{j} \left| V \right| \Psi_{n} \right\rangle\right|^{2}}{E_{j} - E_{n}}.$$
(5.47)

Esta expressão pode ser facilmente calculada através do MCV, bastando para isto conhecer as funções  $\Psi_n$ , que são as funções de onda dos estados excitados do Hamiltoniano de referência  $H_0$ .

A teoria de perturbação de segunda ordem foi implantada no programa MCVD para o cálculo de sistemas com 2 elétrons, utilizando a auto-função hidrogenóide como referência. Assim, foram empregadas as funções de onda hidrogenóides 1s, 2s e 3s para calcular as expressões 5.27 e 5.28:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} , \qquad (5.48)$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a},$$
(5.49)

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\frac{Z^2r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/3a}.$$
(5.50)

A letra Z representa a carga nuclear e  $a = \frac{\hbar^2}{\mu e_p^2}$ , sendo  $\mu$  a massa reduzida,  $\hbar$  a constante

de Planck e *e*<sub>p</sub> a carga do próton.

As simulações foram realizadas com *ensemble* de 2000 configurações. Porém, para alcançar o equilíbrio do sistema, foram necessários 8000 passos e as médias foram obtidas

com mais 4000 passos. Os resultados obtidos para o átomo de hélio são apresentados na tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Energia total (u.a.) para o átomo de hélio, calculada pelo MCVD com perturbação de várias ordens

Energia (u.a.)	ordem zero	até 1 <sup>ª</sup> ordem	até 2 <sup>ª</sup> ordem
MCVD	-4,000000	-2,743703	-2,770759
Levine <sup>[5]</sup>	-4,000000	-2,748848	-2,899520 <sup>a</sup>

a-Scherr e Knight <sup>[53]</sup>, calculada com o método da variação da perturbação

A energia de ordem zero ( $E_0$ ) não considera qualquer interação entre os elétrons, o que corresponde ao modelo de partículas independentes. Segundo este modelo, a energia para o átomo de hélio seria o quádruplo da energia do átomo de hidrogênio (equação 39):

$$E_{1s^2} = 2E_{1s} = -2\left(\frac{Z^2}{2}\right),\tag{5.51}$$

que foi exatamente o resultado da simulação.

Os valores obtidos para a energia com perturbação até  $1^{\underline{a}}$  ( $E=E_0+E_1$ ) e  $2^{\underline{a}}$  ordens ( $E=E_0+E_1+E_2$ ) são mais próximos do melhor valor calculado (E=-2,90372438 u.a.)<sup>[56]</sup>, o que reforça a importância da correção para a interação intereletrônica, mesmo para uma base modesta.

Comparados com os dados da literatura, os resultados obtidos pela simulação apresentam uma boa concordância, considerando-se que o valor da literatura para a perturbação de segunda ordem foi obtido com uma variação do método de perturbação original.

Foram realizados cálculos para a série isoeletrônica do hélio, cujos resultados são listados na tabela 5.12.

série isoeletrônica	ordem zero	até 2 <sup>ª</sup> ordem	ΔΕ
H	-1,0000	-0,399071	0,600929
Li <sup>+1</sup>	-9,0000	-7,143714	1,856286
Be <sup>+2</sup>	-16,0000	-13,515661	2,484339
$B^{+3}$	-25,0000	-21,889663	3,110337
C <sup>+4</sup>	-36,0000	-32,260763	3,739237
N <sup>+5</sup>	-49,0000	-44,633275	4,366725
O <sup>+6</sup>	-64,0000	-59,002629	4,997371
F <sup>+7</sup>	-81,0000	-75,382565	5,617435
Ne <sup>+8</sup>	-100,0000	-93,751998	6,248002

Tabela 5.12 - Energia total (u.a.) para a série isoeletrônica do hélio, calculada pelo MCVD com perturbação de segunda ordem

A diferença entre a energia obtida até segunda ordem de perturbação e a energia de ordem zero ( $\Delta E$ ), mostra que a correlação eletrônica é diretamente proporcional a carga nuclear. Este comportamento era esperado para estes sistemas isoeletrônicos, pois o aumento da carga nuclear obriga os elétrons a se aproximarem e consequentemente aumenta a interação intereletrônica. Isso faz com que a magnitude da correção seja cada vez maior quanto maior forem as cargas nucleares do sistema.

#### 5.4.6 - Conclusão

O uso de funções de correlação, comumente empregadas no MCV, para obter a energia de correlação no MCVD permitiu recuperar parte da energia de correlação. A comparação entre os resultados MCVD e MCV mostrou que as funções de correlação foram igualmente eficientes em ambos os métodos. O nível de qualidade dos resultados produzidos foram similares no MCVD e no MCV quando comparados com outros resultados da literatura.

Os resultados alcançados por meio da teoria de perturbação no MCVD

demonstraram a viabilidade teórica e prática dessa nova possibilidade. Os valores calculados foram coerentes entre si e com os valores da literatura. A implementação da teoria de perturbação no MCVD realizada abriu um novo campo de exploração de cálculo correlacionado dentro dos métodos Monte Carlo Quântico, uma vez que essa alternativa nunca havia sido testada anteriormente.

# Capítulo 6 – MONTE CARLO DE DIFUSÃO

Já foi destacado que o Monte Carlo Variacional é o método MCQ mais simples para o cálculo de propriedades atômicas ou moleculares, dada uma função de onda otimizada, e que a correlação eletrônica é geralmente incluída por meio de uma função de correlação. A utilização da teoria de perturbação, como apresentada na seção anterior, também passou a ser uma possibilidade viável para o cálculo da energia de correlação.

No entanto, existem métodos MCQ que permitem acessar o estado fundamental dos sistemas atômicos e moleculares a partir de uma função de onda teste que não seja, necessariamente, a função de onda exata desse estado. Esses métodos, em princípio, são exatos, contudo exigem uma série de aproximações para a sua implementação. O Monte Carlo de Difusão (MCD) é um desses métodos e o mais utilizado em cálculos de estrutura eletrônica. Mas, assim como o MCV, o MCD tradicionalmente também emprega a função de onda fatorada em elétrons com spin  $\alpha$  e elétrons com spin  $\beta$ . Novamente tem-se a possibilidade do uso da matriz densidade para o resgate de fundamentos da química quântica, dessa vez no MCD.

## 6.1 - Fundamentos do Monte Carlo de Difusão

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 das expressão que regem esses dois sistemas.

## 6.1.1 – A equação de Difusão e o Método Monte Carlo

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

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int \Psi_{(x)}^{*} \Psi_{(x)} \frac{\hat{H}\Psi_{(x)}}{\Psi_{(x)}} dx}{\int \Psi_{(x)}^{*} \Psi_{(x)} dx} = \frac{\int \Psi_{(x)}^{*} \Psi_{(x)} E_L dx}{\int \Psi_{(x)}^{*} \Psi_{(x)} dx} = \left\langle E_L \right\rangle_{\Psi^2}.$$
(6.1)

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 relacionada com a densidade de partículas dependente do tempo ( $\rho_{(x,t)}$ ) que, por sua vez, é apropriadamente descrita pela equação de difusão:

$$\frac{\partial \rho_{(x,t)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho_{(x)}}{\partial x^2}, \qquad (6.2)$$

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*):

$$\rho_{(y,t)} = \int G_{(x,y;t)} \,\rho_{(x,0)} \,dx \quad , \ G_{(x,y;t)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-y)^2/(4Dt)}, \tag{6.3}$$

sendo que as funções de Green apresentam as seguintes propriedades:

$$G_{(x,y;0)} = \delta(x-y) \ e \ \int G_{(x,y;t)} dx = 1.$$
(6.4)

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 6.5, escolhendo um valor para o deslocamento ( $\Delta t$ ):

$$y_{(t+\Delta t)} = x_{(t)} + \eta \sqrt{\Delta t} , \qquad (6.5)$$

na qual,  $\eta$  representa um número randômico escolhido a partir de uma distribuição gaussiana de variância igual a 2*D*.

Essa estratégia poderia ser utilizada para obter uma densidade de partículas ( $\rho_{(x)}$ ) de um sistema que fosse compatível com uma função distribuição tentativa ( $\Psi^2$ ), 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 desejada característica:

$$\frac{\partial \rho_{(x,t)}}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\partial}{\partial x} - F_{(x)} \right] \rho_{(x)} = \frac{\partial \Psi_{(x,t)}^2}{\partial t}.$$
(6.6)

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

$$F_{(x)} = \frac{1}{\rho_{(x)}} \frac{d\rho_{(x)}}{dx} = \frac{1}{\Psi_{(x)}^2} \frac{d\Psi_{(x)}^2}{dx}.$$
(6.7)

Se  $\rho_{(x,t)} = \rho_{(x)}$ , os termos relativos à derivada temporal da equação 6.6 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 6.3):

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} e^{-[y-x-F_{(x)}\Delta t/2]^2/(2\Delta t)}.$$
(6.8)

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  $\Delta t^2$ , logo, quanto menor o valor de  $\Delta t$  menor o erro devido ao emprego dessa forma aproximada da equação de Green. O deslocamento compatível com a equação 6.8 é:

$$y_{(t+\Delta t)} = x_{(t)} + F_{(x)}\Delta t / 2 + \eta \sqrt{\Delta t}$$
, (6.9)

sendo  $\eta$  o número randômico.

A redução do erro ( $\Delta t^2$ ) pelo uso de um  $\Delta t$  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:

$$w = \frac{G_{d(y,x;\Delta t)} \rho_{(y)}}{G_{d(x,y;\Delta t)} \rho_{(x)}} .$$
(6.10)

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.

Essa estratégia pode ser empregada em cálculos de estrutura eletrônica para determinar o valor esperado da energia cinética dos elétrons por meio da técnica de simulação, por causa da semelhança funcional entre a equação de difusão (equação 6.2) e a parte cinética da equação de Schrödinger (equação 1.3).

## 6.2 - Aplicação em sistemas eletrônicos

Inicialmente será abordado aspectos relativos à implantação do MCD para o cálculo da energia cinética de sistemas quânticos. O modelo adequado para esse estudo é o do elétron livre movendo-se em uma dimensão, representada por *x*. A equação de Schrödinger dependente do tempo para esse sistema é:

$$-i\hbar\frac{\partial\psi_{(x,t)}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi_{(x,t)}}{\partial x^2}.$$
(6.11)

Reescrevendo a expressão 6.11 em termos de um tempo imaginário,  $\tau = it$ :

$$-\frac{\partial \psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{(x,\tau)}}{\partial x^2}.$$
(6.12)

É possível realizar uma simulação dessa equação por intermédio da equação de difusão de Fokker-Planck (equação 6.6), considerando um tempo imaginário  $\tau$ , constante de difusão igual a  $\frac{\hbar^2}{2m}$  e função densidade de partículas  $\psi_{(x,\tau)}$ . O movimento do elétron é representado pela difusão de um conjunto de partículas (*ensemble*) sob um tempo imaginário.

Qualquer função  $\psi_{(x,\tau)}$  utilizada como uma tentativa inicial de solução da equação 6.12 pode ser escrita como uma expansão em série do conjunto completo de soluções dessa equação:

$$\Psi_{(x,\tau)} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \Psi_{n(x)} .$$
(6.13)

A solução da equação 6.12 para um tempo imaginário  $\tau$  assume, então, a forma:

$$\Psi_{(x,\tau)} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{\left(-E_n \tau / \hbar\right)} \Psi_{n(x)} .$$
(6.14)

Para um tempo  $\tau$  grande, somente uma determinada distribuição contribuirá para a função  $\psi_{(x,\tau)}$ , aquela de menor energia– o estado fundamental. Essa seleção, contudo, não pode ser obtida por uma dinâmica diretamente implementada da equação 6.12, devido a sua dependência com  $\tau$  (comparar com a equação 6.2). A independência com o tempo imaginário é alcançada por meio de uma parâmetro arbitrário  $E_T$ . Subtraindo esse parâmetro da energia  $E_n$ , tem-se:

$$\Psi_{(x,\tau)} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{\left[-(E_n - E_T)\tau/\hbar\right]} \Psi_{n(x)} .$$
(6.15)

Fazendo  $E_T$  igual a energia do estado fundamental  $E_0$ :

$$\Psi_{(x,\tau)} = C_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{\left[ -(E_k - E_T)\tau/\hbar \right]} \Psi_{k(x)} .$$
(6.16)

Logo, para  $\tau \to \infty$ ,  $\Psi_{(x,\tau)} \to C_0 \Psi_0$ . Então, para um tempo imaginário  $\tau$  grande, essa estratégia permite obter a energia e uma distribuição de partículas compatível com a função de onda exata do estado fundamental.

No caso analisado, a energia do sistema se restringia à energia cinética. A generalização do modelo empregado é feita incluindo o termo potencial  $V_{(x)}$ , o que gera a equação de Schrödinger para um tempo imaginário:

$$-\frac{\partial \psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{(x,\tau)}}{\partial x^2} + V_{(x)} \psi_{(x,\tau)}.$$
(6.17)

Pelo que já foi exposto, se  $V_{(x)} = 0$ , a distribuição de partículas compatível com a solução da equação 6.17 é obtida por meio da função de Green:

$$\rho_{(y,\tau)} = \int G_{d(x,y;\tau)} \,\rho_{(x,0)} \,dx \quad , \ G_{d(x,y;\Delta t)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}} e^{-\left[y - x - F_{(x)}\Delta t/2\right]^2 / (2\Delta t)}. \tag{6.18}$$

Em que foi empregado o sistema de unidades atômicas: m = 1,  $\hbar = 0$  e, portanto, D = 0,5. As variáveis x e y correspondem a duas posições distintas no espaço unidimensional, relacionadas, respectivamente, com os tempos  $\tau = 0$  e  $\tau$ .

Uma função de Green para a equação de Schrödinger (equação 6.17) é obtida como uma composição entre a função de Green para a parte cinética ( $G_d$ ) (equação 6.18) e a função de Green para a parte potencial:

$$G = G_d G_v. ag{6.19}$$

Nessa composição, assume-se que o movimento das partículas está desacoplado com relação às interações existentes, e a solução pode ser encontrada simulando cada termo da equação de Schrödinger independentemente:

$$\frac{\partial \Psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x,\tau)}}{\partial x^2}$$
(6.20)

~

e

$$\frac{\partial \Psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = -V_{(x)}\Psi_{(x,\tau)}.$$
(6.21)

A igualdade assumida na expressão 6.19 só é válida para  $\tau$  pequeno pois o operador energia cinética não comuta com o operador de energia potencial. A parte potencial pode

ser interpretada como uma lei de velocidade de uma reação de primeira ordem e a sua simulação é realizada com a criação ou destruição das partículas do *ensemble*, de acordo com a respectiva função distribuição de probabilidade. O problema dessa parte potencial é que, dependendo do valor do potencial ( $V_{(x)}$ ), o número de partículas que representam o sistema não terá um comportamento compatível com o de um sistema físico estável e em equilíbrio:

$$\lim_{\tau \to \infty} \Psi_{(x,\tau)} = \begin{cases} 0, \operatorname{se} V_{(x)} > 0\\ \infty, \operatorname{se} V_{(x)} < 0 \end{cases}$$
(6.22)

A relação apresentada (equação 6.22) fornece uma probabilidade resultante zero ou infinita. Esses resultados ou destroem todas as partículas que representam o sistema ou criam um número infinito delas. Para impedir essa singularidade, um termo ajustável ( $E_T$ ) é incorporado à equação para manter a probabilidade aproximadamente constante e assim também o número de partículas:

$$\frac{\partial \psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = -(V_{(x)} - E_T)\psi_{(x,\tau)}.$$
(6.23)

A função de Green para essa equação é:

$$G_{\nu(\mathbf{x},\tau)} = e^{(V_{(\mathbf{x})} - E_T)\tau}.$$
(6.24)

Reagrupando as equações relativas a energia cinética (equação 6.20, em unidades atômicas) e potencial, esta última já com o parâmetro  $E_T$  (equação 6.23), tem-se:

$$\frac{\partial \psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_{(x,\tau)}}{\partial x^2} - \left(V_{(x)} - E_T\right) \psi_{(x,\tau)} \,. \tag{6.25}$$

95
No limite de  $\tau \rightarrow \infty$ , a função distribuição de probabilidade torna-se independente do tempo imaginário, ou seja:

$$\frac{\partial \psi_{(x,\tau)}}{\partial \tau} = 0.$$
(6.26)

Assim,

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \psi_{(x)}}{\partial x^2} + V_{(x)}\psi_{(x)} = E_T \psi_{(x)}.$$
(6.27)

Nessa estratégia, a função  $\Psi_{(x,\tau)}$  se aproxima da auto-função da equação de Schrödinger e o parâmetro  $E_T$  da energia exata do sistema.

A extensão das relações apresentadas para um sistema multidimensional é imediata. A equação de difusão para um sistema multidimensional é:

$$\frac{\partial \rho_{(r,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \rho_{(r,\tau)} \,. \tag{6.28}$$

A correspondente função de Green, por analogia com a do sistema unidimensional, é:

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-[y-x-F_{(\mathbf{r})}\Delta t/2]^2/(2\Delta t)},$$
(6.29)

sendo x e y as representações das posições relativas no espaço.

A função *F*, para um sistema multidimensional assume a forma:

$$F_{(r)} = 2\frac{\nabla \Psi_{(r)}}{\Psi_{(r)}}.$$
 (6.30)

A similaridade da forma funcional entre parte potencial da equação de Schrödinger e a equação de velocidade multidimensional é também explorada nessa situação, da mesma forma como realizado para o sistema unidimensional:

$$\frac{\partial \psi_{(r,\tau)}}{\partial \tau} = -(V_{(r)} - E_T)\psi_{(r,\tau)} = -\left[\frac{1}{2}(V_{(x)} + V_{(y)}) - E_T\right]\psi_{(r,\tau)},$$
(6.31)

sendo a correspondente função de Green:

$$G_{\nu(y,x,\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(V_{(x)}+V_{(y)})-E_{T}\right]\tau}.$$
(6.32)

As expressões apresentadas definem o método Monte Carlo de Difusão e permitem desenvolver um algoritmo capaz de calcular os valores médios de propriedades de estados dos sistemas. Contudo, esse seria ineficiente em muitos casos, sobretudo pela divergência do termo  $\frac{1}{2}(V_{(x)} + V_{(y)}) - E_T$  nas regiões onde há singularidade do potencial. Nessas condições, há variação significativa do número de partículas do sistema, o que confere grande incerteza estatística nos valores médios calculados.

A forma de reduzir essas flutuações é por meio da técnica de amostragem preferencial (*importance sampling*).

#### 6.2.1 – Amostragem Preferencial

Nessa técnica, a função de onda tentativa é utilizada como uma função guia ( $\phi$ ) que tem por objetivo direcionar a amostragem, a qual em princípio é isotrópica, para regiões estatisticamente mais importantes para a média e também tornar as regiões singulares em

regiões bem comportadas. Para isso, define-se uma função densidade de probabilidade (f):

$$f_{(r,\tau)} = \phi_{(r)} \psi_{(r,\tau)}$$
 (6.33)

A função  $\psi$  é a função de onda dependente do tempo para o sistema. No decorrer da simulação, essa função se aproxima da função de onda exata do estado fundamental do sistema (equação 6.16).

Utilizando essa função densidade (*f*) na equação de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial f_{(r,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 f_{(r,\tau)} - \frac{1}{2} \nabla \left( f_{(r,\tau)} F_{(r)} \right) + \left( E_T - E_L \right) f_{(r,\tau)}, \tag{6.34}$$

sendo  $E_L$  a energia local e F um vetor de campo denominado força quântica de Fokker-Planck. Essas funções são definidas pelas equações abaixo<sup>[2]</sup>:

$$E_L = \frac{H\phi_{(r)}}{\phi_{(r)}},\tag{6.35}$$

$$\mathbf{F}_{(r)} = \frac{2\nabla\phi_{(r)}}{\phi_{(r)}}.$$
(6.36)

A inclusão da amostragem preferencial modifica as funções de Green apresentadas para a estratégia de Monte Carlo.

A equação 6.34 guarda semelhanças com a equação 6.25 o que permite com que elas sejam resolvidas pela mesma metodologia. A parte cinética é simulada pelo processo de difusão e o termo correspondente ao potencial, por meio da criação e destruição de partículas do *ensemble*. Identifica-se o termo cinético da expressão obtida (equação 6.34) como sendo os dois primeiros à direita e o termo correspondente ao potencial (equação 6.23) como o último, também à direita. A função de Green para a parte potencial (equação

6.24) deve ser adaptada para a nova condição, substituindo-se simplesmente a energia potencial ( $V_{(\mathbf{x})}$ ) pela energia local ( $E_L$ ). Assim, a função de Green para esse sistema assume a forma:

$$G_{\nu(y,x,\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(E_{L(x)} + E_{L(y)}) - E_T\right]\tau}.$$
(6.37)

O processo de criação e destruição de partículas é melhor realizado com essa expressão do que quando feito com a função de Green sem amostragem preferencial, pois a energia local apresenta menos singularidades que a energia potencial, tendo um comportamento mais suave.

Na situação em que  $\phi = \Psi_0$ , a função de onda exata do sistema, a energia total  $E_T$  é igual a energia exata do sistema  $E_0$ , causando o desaparecimento do termo correspondente ao potencial. Desta forma, o número de partículas do *ensemble* permanece constante. Para uma função tentativa aproximada, não há o cancelamento entre as singularidades da energia cinética e potencial, o que acarreta na flutuação do número de partículas do *ensemble* para compensar as imperfeições da função tentativa frente a função de onda exata. As partículas são eliminadas nas regiões em que  $\phi > \Psi_0$  e são criadas nas regiões que  $\phi < \Psi_0$ , dessa maneira a distribuição das partículas tende a se aproximar da distribuição estabelecida pela função de onda exata, a medida que a simulação prossegue.

O operador energia cinética é identificado como:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \nabla^2 f_{(r,\tau)} - \frac{1}{2} \nabla \left( f_{(r,\tau)} F_{(r)} \right).$$
(6.38)

Considerando que a força F permanece constante durante todo o movimento, a correspondente função de Green para a parte cinética é:

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\left[\frac{y-x-\frac{1}{2}F_{(r)}\Delta t}{2}\right]^2/(2\Delta t)}.$$
(6.39)

Uma vez que o operador de energia cinética não é hermitiano, faz-se necessário utilizar o balanceamento detalhado, descrito anteriormente (equações 3.27 e 3.28), que é realizado aceitando-se o movimento das partículas do *ensemble* da posição x para y, segundo a probabilidade de Metropolis:

$$A_{(y,x)} = \min(1, q_{(y,x;\delta t)}), \qquad (6.40)$$

sendo

$$q_{(y,x;\delta t)} = \frac{G_{d(x,y;\delta t)}\phi_{(y)}^2}{G_{d(y,x;\delta t)}\phi_{(x)}^2}.$$
(6.41)

Esta estratégia utiliza uma função de Green formada pela combinação de duas outras para fazer a amostragem do espaço de configurações: a função de Green da equação de Fokker-Planck (equação 6.39) e a função de Green do processo de criação e destruição de partículas (equação 6.37). A energia do sistema *E* é obtida como uma média da energia local  $E_L$  (equação 6.35):

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int \Psi_{(r,\tau)}^{*} \phi_{(r)} \frac{\hat{H}\phi_{(r)}}{\phi_{(r)}} dr}{\int \Psi_{(r,\tau)}^{*} \phi_{(r)} dr} = \frac{\int \Psi_{(r,\tau)}^{*} \phi_{(r)} E_L dr}{\int \Psi_{(r,\tau)}^{*} \phi_{(r)} dr} = \frac{\int f_{(r,\tau)} E_L dr}{\int f_{(r,\tau)} dr} = \left\langle E_L \right\rangle_f.$$
(6.42)

Nesse MCD, são obtidas configurações (N) que correspondem à distribuição f, por meio do algoritmo de Metropolis, e a energia é calculada como uma média simples da energia local:

$$\left\langle E_L \right\rangle_f = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N E_{L(r_k)} \,. \tag{6.43}$$

Qualquer propriedade do sistema pode ser calculada dessa forma, desde que seja possível calculá-la para cada configuração individualmente.

#### 6.2.2 – Aproximação dos Nós Fixos

A equação de Fokker-Planck escrita em termos da função f é a equação fundamental da amostragem preferencial:

$$\frac{\partial f_{(r,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 f_{(r,\tau)} - \frac{1}{2} \nabla \left( f_{(r,\tau)} F_{(r)} \right) + \left( E_T - E_L \right) f_{(r,\tau)}, \qquad (6.44)$$

em que

$$f_{(r,\tau)} = \phi_{(r)} \psi_{(r,\tau)} \,. \tag{6.45}$$

A função f é uma função densidade de probabilidade que, na simulação, está associada ao número de partículas do *ensemble* em cada ponto do espaço e, como tal, deve assumir apenas valores positivos ou zero,  $f_{(r,\tau)} \ge 0$ . Essa condição é satisfeita se as funções  $\phi \in \psi$  trocarem de sinal simultaneamente, fato que ocorrerá apenas se essas duas funções possuírem exatamente os mesmos nós.

Em um sistema com vários elétrons, os nós da função de onda são hipersuperfícies nas quais a função de onda é nula.

A forma de cumprir essa exigência em uma simulação de Monte Carlo Quântico é determinar que os nós da função  $\psi$  coincidam exatamente com os nós da função  $\phi$ . Isso é estabelecido, fazendo com que os movimentos das partículas que atravessem algum nó da função  $\phi$  sejam imediatamente rejeitados, independente de qualquer outra condição.

Redefinindo a função f:

$$f_{(r,\tau)} = \phi_{(r)}^{nf} \Psi_{(r,\tau)}, \qquad (6.46)$$

sendo que o sobrescrito *nf* destaca que os nós da função *f* são iguais aqueles determinados na função guia.

Com o avanço da simulação, a função de onda dependente do tempo se aproxima da função de onda exata, mas mantém os nós nas posições pré-definidas pela função guia:

$$\lim_{\tau \to \infty} \Psi_{(r,\tau)} = C_0 \Psi_0^{nf} \,. \tag{6.47}$$

A função de onda obtida,  $\Psi_0^{nf}$ , será uma aproximação da função de onda exata do estado fundamental do sistema. Se os nós da função guia, e consequentemente da função  $\psi$ , coincidirem precisamente com os nós da função de onda exata, então, a função  $\Psi_0^{nf}$  será igual à função de onda exata do estado fundamental do sistema  $\Psi_0$ . No entanto, não é possível determinar os nós da função de onda exata sem conhecer exatamente essa função, mas é possível avaliar a qualidade do resultado obtido empregando a função  $\Psi_0^{nf}$  para o cálculo da energia, utilizando argumentos da teoria de perturbação. Para isso, escreve-se a função de onda exata como uma série de Taylor das funções de onda de nós fixos:

$$\Psi_0 = \Psi_0^{nf} + \lambda \Psi_1^{nf} + \lambda^2 \Psi_2^{nf} + \cdots,$$
(6.48)

com  $\lambda$  sendo o parâmetro de perturbação e as funções  $\Psi_1^{nf}$ ,  $\Psi_2^{nf}$ , ...,  $\Psi_n^{nf}$  as auto-funções da equação de Schrödinger para um sistema com nós fixos, ortogonais a função  $\Psi_0^{nf}$ . A energia de ordem zero é a própria energia do sistema com nó fixo.

A energia de primeira ordem é:

$$E_{1} = \left\langle \lambda \psi_{1}^{nf} \left| H \right| \psi_{0}^{nf} \right\rangle + \left\langle \psi_{0}^{nf} \left| H \right| \lambda \psi_{1}^{nf} \right\rangle = 2\lambda E^{nf} \left\langle \psi_{1}^{nf} \left| \psi_{0}^{nf} \right\rangle.$$
(6.49)

Uma vez que as funções  $\Psi_0^{nf}$  e  $\Psi_1^{nf}$  são ortogonais,  $E_1$ =0. O primeiro termo da perturbação para a energia que corrige o efeito do nó fixo, diferente de zero, é o de segunda ordem. Por isso, é esperado que a aproximação do nó fixo forneça resultados exatos para a energia, mesmo empregando funções de onda pouco precisas com relação aos nós da função de onda exata. É possível demonstrar também que a energia obtida com o método dos nós fixos é variacional com respeito a energia fundamental exata do sistema <sup>[2]</sup>.

# Capítulo 7 – INOVAÇÕES TEÓRICAS E EXPERIMENTOS COMPUTACIONAIS EM MONTE CARLO DE DIFUSÃO

A estratégia do Monte Carlo de Difusão (MCD) apresentada exige, assim como o MCV (tópico 3.1.4 – Função de Onda Teste no Monte Carlo Variacional), que a função de onda tentativa permita o cancelamento das coordenadas de spin para o cálculo da energia local (equação 6.35) e, assim, também possibilitar que a integral da equação 6.1 seja calculada por meio do método Monte Carlo. Tradicionalmente, têm-se utilizado no MCD a função de onda fatorada (equação 3.44), a qual cumpre essas exigências. No entanto, como já foi destacado no tópico 3.2 – Limitações da Função de Onda Fatorada, essa função de onda não atende ao postulado de Pauli sobre a anti-simetria, tampouco à indistinguibilidade eletrônica (tópico 3.2.2 – A Função de Onda Fatorada e a Anti-simetria). Para superar novamente esse problema, é utilizado o conceito de matriz densidade (tópico 4.1 – Matriz Densidade) que tanto satisfaz as exigências técnicas de cancelamento das coordenadas de spin, e conseqüentemente de implementação do método Monte Carlo, quanto os postulados fundamentais do formalismo da mecânica quântica, em particular a anti-simetria de Pauli.

#### 7.1 – Monte Carlo Difusão com Matriz Densidade

Utilizando a matriz densidade de ordem *n* independente de spin,  $\Gamma(r)r$ , a energia média pode ser calculada pela equação:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int E_{L(r)} \Gamma(r'|r) dr}{\int \Gamma(r'|r) dr},\tag{7.1}$$

sendo  $E_L$  definida pela expressão:

$$E_{L(r)} = \frac{\hat{H}\Gamma(r'|r)}{\Gamma(r'|r)}.$$
(7.2)

O termo correspondente à descrição da energia cinética é apropriadamente descrito pela seguinte equação de difusão de Fokker-Planck, que descreve a evolução temporal da matriz densidade, obtida pela multiplicação, à esquerda, da equação 6.6 com a função  $\phi_{(r')}^2$ :

$$\frac{\phi_{(r')}^2 \partial \phi_{(r,t)}^2}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_{(r'|r,t)}^2}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} - F_{(r)} \right] \Gamma_{(r'|r,t)}^2.$$
(7.3)

Por meio da equação 7.3, define-se a força *F* em termos da matriz densidade para o estado estacionário  $\frac{\partial \Gamma_{(r'|r,t)}^2}{\partial t} = 0$ :

$$F_{(r)} = \frac{\nabla \Gamma_{(r'|r)}^2}{\Gamma_{(r'|r)}^2} = \frac{\phi_{(r')}^2 \nabla \phi_{(r)}^2}{\phi_{(r')}^2 \phi_{(r)}^2} = 2 \frac{\nabla \phi_{(r)}}{\phi_{(r)}}.$$
(7.4)

Devido a semelhança entre as equações 7.3 e 6.6, é realizado o mesmo desenvolvimento anterior, o que permite determinar a função de Green aproximada para a equação de Fokker-Planck apresentada (equação 7.3):

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\left[y - x - F_{(r)}\Delta t/2\right]^2 / (2\Delta t)}.$$
(7.5)

sendo x e y representações de duas posições relativas no espaço multidimensional.

Essa função de Green é igual a equação 6.29 que é a função de Green para a descrição em termos da função de onda. Isso ocorre porque a expressão que define a força F nos dois casos é idêntica. Portanto, o deslocamento das partículas para a descrição pela matriz densidade é previsto também pela equação 6.9:

$$y_{(t+\Delta t)} = x_{(t)} + F_{(r)}\Delta t / 2 + \eta \sqrt{\Delta t} , \qquad (7.6)$$

sendo  $\Delta t$  o tempo gasto para o deslocamento e  $\eta$  o número randômico.

Nessa descrição também há a necessidade de se utilizar o balanceamento detalhado do algoritmo de Metrópolis (equação 7.7) pelos mesmos motivos previamente apontados:

$$w = \frac{G_{d(y,x;\Delta t)}\Gamma_{(y^{\dagger}y)}}{G_{d(x,y;\Delta t)}\Gamma_{(x^{\dagger}x)}}.$$
(7.7)

A parte relativa a energia potencial é simulada por meio da criação e destruição de partículas. Para evitar a instabilidade dessa ação, é incorporado um termo ajustável ( $E_T$ ) para manter a probabilidade de criação ou destruição aproximadamente constante e, conseqüentemente, o número de partículas do *ensemble*. A equação que é, então, simulada é:

$$\frac{\partial \Gamma_{(r'|r,\tau)}}{\partial \tau} = -(V_{(r)} - E_T) \Gamma_{(r'|r,\tau)}.$$
(7.8)

A correspondente função de Green é:

$$G_{\nu(x,y;\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(V_{(x)} + V_{(y)}) - E_T\right]\tau},$$
(7.9)

que é idêntica à função de Green para a parte potencial da descrição em termos da função de onda (equação 6.24).

Uma função de Green apropriada para simular a equação de Schrödinger dependente do tempo em termos da matriz densidade, escrita a seguir :

$$\frac{\partial\Gamma_{(r'|r,\tau)}}{\partial\tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2\Gamma_{(r'|r,\tau)}}{\partial r^2} - \left(V_{(r)} - E_T\right)\Gamma_{(r'|r,\tau)},\tag{7.10}$$

106

é obtida pela combinação da função de Green (equação 7.5) para o termo relativo a energia cinética ( $G_d$ ) com a função de Green (equação 7.9) para o termo relativo a energia potencial ( $G_v$ ):

$$G = G_d G_v. \tag{7.11}$$

Quando  $\tau \rightarrow \infty$ , é encontrada a matriz densidade  $\Gamma$  independente do tempo, ou seja:

$$\frac{\partial \Gamma_{(r'|r,\tau)}}{\partial \tau} = 0.$$
(7.12)

Assim, a equação 7.10 assume a forma:

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \Gamma_{(r'|r)}}{\partial r^2} + V_{(r)}\Gamma_{(r'|r)} = E_T \Gamma_{(r'|r)}.$$
(7.13)

A condição representada pela expressão 7.12 corresponde ao estado estacionário do sistema. Se  $E_T$  for o menor valor possível, o estado encontrado será o estado fundamental e  $E_T$  será a energia desse estado.

#### 7.1.1 – Amostragem Preferencial

A criação e a destruição de partículas fundamentada na diferença da energia potencial e a energia  $E_T$  muitas vezes não é estável, pois, as singularidades existentes na energia potencial não são compensadas pelo termo  $E_T$ . Isso provoca uma explosão ou uma completa aniquilação das partículas em determinadas regiões. Esse comportamento introduz instabilidade à simulação e um aumento considerável do erro associado aos valores médios das propriedades calculadas.

A técnica da amostragem preferencial, além de eliminar o problema apresentado, permite ainda direcionar o cálculo para regiões estatisticamente mais favoráveis para a

média. Nessa técnica é definida uma função  $\Lambda$ , empregado-se uma matriz densidade  $\Gamma$  que direciona a amostragem e que desempenha uma tarefa similar a da função guia:

$$\Lambda_{(r^{`}|r,\tau)} = \Gamma_{(r^{`}|r)}\Theta_{(r^{`}|r,\tau)}, \qquad (7.14)$$

A matriz densidade  $\Theta$  é uma matriz dependente do tempo que se aproxima da matriz densidade exata do sistema com o avanço da simulação, uma vez que a função de onda empregada na sua construção aproxima-se da função de onda exata (equações 6.13 a 6.16) para  $\tau \rightarrow \infty$ . A matriz densidade  $\Theta$  é definida abaixo:

$$\Theta_{(r'|r,\tau)} = \int \Psi_{(r'\xi|\tau)}^* \Psi_{(r\xi|\tau)} d\xi, \qquad (7.15)$$

sendo  $\xi$  a coordenada de spin.

Fazendo  $E_T$  igual a energia do estado fundamental:

$$\Psi_{(r,\tau)} = C_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{\left[-(E_k - E_0)\tau/\hbar\right]} \Psi_{k(r)} .$$
(7.16)

Considerando um tempo  $\tau$  grande:

$$\lim_{\tau \to \infty} \Psi_{(r,\tau)} = C_0 \Psi_0, \tag{7.17}$$

consequentemente, a matriz densidade  $\Theta$  se aproxima da matriz densidade exata do estado fundamental.

Escrevendo a equação de Fokker-Planck para a função  $\Lambda$ :

$$\frac{\partial \Lambda_{(r^{\cdot}|r,\tau)}}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \Lambda_{(r^{\cdot}|r,\tau)} - \frac{1}{2} \nabla \left( \Lambda_{(r^{\cdot}|r,\tau)} F_{(r)} \right) + \left( E_T - E_L \right) \Lambda_{(r^{\cdot}|r,\tau)}.$$
(7.18)

108

O termo  $E_L$  é a energia local e F é a força quântica, definidos a seguir:

$$E_L = \frac{H\Gamma_{(r\hat{}|r)}}{\Gamma_{(r\hat{}|r)}}, \qquad (7.19)$$

$$\mathbf{F}_{(r)} = \frac{2\nabla\phi_{(r)}}{\phi_{(r)}}.$$
(7.20)

Os dois primeiros termos à direita da equação de Fokker-Planck permitem calcular a energia cinética, enquanto a energia potencial é obtida pelo último termo também à direita da equação. A função de Green para a parte da energia potencial é:

$$G_{\nu(y,x,\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(E_{L(x)} + E_{L(y)}) - E_{T}\right]\tau},$$
(7.21)

sendo x e y duas posições no espaço de fase tridimensional.

Por sua vez, a função de Green para a parte da energia cinética é:

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\left[y-x\cdot\frac{1}{2}F_{(r)}\Delta t\right]^2/(2\Delta t)}.$$
(7.22)

Mais uma vez se faz necessário o uso do balanceamento detalhado: movimentação das partículas do *ensemble* da posição *x* para a posição seguinte *y*, segundo a probabilidade de Metropolis:

$$A_{(y,x)} = \min(1, q_{(y,x;\delta t)}),$$
(7.23)

 $\operatorname{com}$ 

109

$$q_{(y,x;\delta t)} = \frac{G_{d(x,y;\delta t)}\Gamma_{(y)}}{G_{d(y,x;\delta t)}\Gamma_{(x)}}.$$
(7.24)

Portanto, a função de Green empregada para fazer a amostragem é formada pela combinação da função de Green para a energia cinética ( $G_d$ ) e para a energia potencial ( $G_v$ ):

$$G = G_d G_v. \tag{7.25}$$

A partir das configurações que reproduzem a distribuição  $\Lambda$ , são determinados os valores médios das propriedades, em particular para a energia:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\int \Theta_{(r^{`}|r,\tau)} \Gamma_{(r^{`}|r)} \frac{\hat{H} \Gamma_{(r^{`}|r)}}{\Gamma_{(r^{`}|r)}} dr}{\int \Theta_{(r^{`}|r,\tau)} \Gamma_{(r^{`}|r)} dr} = \frac{\int \Theta_{(r^{`}|r,\tau)} \Gamma_{(r^{`}|r)} E_L dr}{\int \Theta_{(r^{`}|r,\tau)} \Gamma_{(r^{`}|r)} dr} = \frac{\int \Lambda_{(r^{`}|r,\tau)} E_L dr}{\int \Lambda_{(r^{`}|r,\tau)} dr} = \left\langle E_L \right\rangle_{\Lambda}.$$
 (7.26)

A energia é calculada como uma média simples da energia local das configurações (*N*) obtidas segundo o algoritmo de Metropolis:

$$\left\langle E_L \right\rangle_{\Lambda} = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} E_{L(r_k)} \,. \tag{7.27}$$

#### 7.2 – Experimentos computacionais

Utilizando o desenvolvimento apresentado, foi escrito um programa de Monte Carlo de Difusão com matriz densidade (MCDD) para calcular a energia de sistemas multieletrônicos. O algoritmo desse programa está no apêndice C.

### 7.2.1 – Simulações dos Átomos de Lítio e Berílio

Foram calculadas as energias eletrônicas dos átomos de lítio e berílio. Em todas as simulações foram empregadas as funções de onda *near-Hartree-Fock* <sup>[47]</sup> para montar o determinante de Slater e conjuntos (*ensemble*) de 1000 configurações para o cálculo da energia em cada passo. O equilíbrio foi atingido com 20000 configurações e os valores médios foram obtidos com 100000 configurações. Os parâmetros de deslocamento foram ajustados para que a taxa de aceitação variasse entre 98% e 99%. Os resultados obtidos são comparados com dados da literatura de cálculos Hartree-Fock e Monte Carlo de Difusão tradicional (MCD) que usou a função de correlação de Boys e Handy com 7, 9 e 17 termos. Os valores médios obtidos pelo MCD foram calculados com 5 x 10<sup>5</sup> passos <sup>[55]</sup>. Os resultados são apresentados na tabela 7.1.

método	Li	Be
HF	-7,4327	-14,5730
Es	-7,4781	-14,6673
MCDD	-7,478025 <u>+</u> 0,000113	-14,657063 <u>+</u> 0,000143
E <sub>7</sub>	-7,4746 <u>+</u> 0,0006	-14,6259 <u>+</u> 0,0007
E9	-7,4731 <u>+</u> 0,0006	-14,6332 <u>+</u> 0,0008
E <sub>17</sub>	-7,4768 <u>+</u> 0,0006	-14,6370 <u>+</u> 0,0006

Tabela 7.1 – Energias (em u.a.) dos átomos de lítio e berílio

A representação  $E_s$  correponde a estimativa de Clementi e Veillard para a energia correta do estado fundamental. As energias obtidas pelo MCD empregando a função de correlação de Boys e Handy com 7, 9 e 17 termos são representadas, respectivamente, por  $E_7$ ,  $E_9$  e  $E_{17}$ .

A partir dos resultados apresentados na tabela 7.1, é possível observar que as energias calculadas com o método Monte Carlo de Difusão, seja pela estratégia tradicional ou pela proposta desse trabalho, são todas elas menores que a energia Hartree-Fock (HF) e

próximas da estimativa de Clementi para esses átomos (E<sub>s</sub>).

Por meio da comparação das energias calculadas pelo MCDD e pelo método tradicional, obtido da literatura, verifica-se que as energias calculadas pela estratégia que emprega a matriz densidade forneceu resultados sistematicamente menores, assim como também os desvios-padrões, do que todos os valores obtidos pelo cálculo tradicional, mesmo sem empregar qualquer função de correlação específica.

#### 7.2.2 - Conclusão

Os valores de energia calculados pelo Monte Carlo Difusão com matriz densidade ou com a estratégia tradicional mostram que essa técnica recuperou grande parte da energia de correlação desses sistemas para ambos os métodos.Os resultados calculados com o MCDD demonstram o êxito dessa proposta e certificaram a confiabilidade ao método teórico desenvolvido e também ao programa escrito.

O fato das energias calculadas pelo MCDD serem menores que o MCD sugere que as funções de correlação desempenham um outro papel no MCD, além da inclusão do efeito de correlação eletrônica. Essas funções também devem estar corrigindo imperfeições da função de onda com separação de spins, que não estão presentes na descrição feita pela matriz densidade.

#### 7.2.3 – Estados Excitados do Hélio

O estudo do estado excitado do hélio realizado com o Monte Carlo Variacional possibilitou constatar que os resultados obtidos pelo esquema tradicional, empregando a função de onda fatorada, e o desenvolvido nesse trabalho, com matriz densidade, apresentaram valores bem distintos para o estado singlete, sendo que os dados calculados pelo MCV foram completamente discrepantes comparados com os obtidos pelo método UHF enquanto que os cálculos realizados com o MCVD forneceram valores mais coerentes. Por outro lado, todos os resultados calculados para o estado triplete foram compatíveis e permitiram concluir que a discrepância observada no cálculo do estado

singlete se deveu exclusivamente à deficiência na descrição feita por meio da função de onda fatorada.

Diante dessa observação, tornou-se fundamental o estudo desses sistemas pelo MCD e pelo MCDD para comparar a qualidade dos resultados que seriam fornecidos por essas duas estratégias.

Os sistemas estudados foram, portanto, o hélio singlete  $(1s^{\alpha}2s^{\beta})$  e o hélio triplete  $(1s^{\alpha}2s^{\alpha})$ . Foram realizadas quatro simulações, duas com o MCD, uma para cada estado do hélio, e outras duas com o MCDD - nos mesmos dois sistemas, em que todas usaram os mesmos parâmetros para a função de onda. Em nenhuma delas foi empregada função de correlação. Foram utilizados 1000 ensembles e 100000 passos de Monte Carlo em cada simulação para o equilíbrio, perfazendo um total de 1 x  $10^8$  configurações. Esse mesmo número de configurações foi utilizado para os cálculos das médias da energia. O passo para gerar as configurações foi ajustado de forma tal que a taxa de aceitação fosse superior a 90 %. As simulações MCD utilizaram a aproximação dos nós fixos, pois, conforme descrito na literatura, o estudo de estados excitados exige que essa estratégia seja empregada para que o sistema seja corretamente conduzido para o estado excitado. Por sua vez, as simulações realizadas via MCDD permitiram que os elétrons atravessassem os nós da função de onda, sem qualquer limitação aos seus movimentos. No entanto, os nós da função de onda foram mantidos fixos, nas posições previamente estabelecidas pela função de onda teste. A função de onda teste que foi usada no MCD e no MCDD foi a mesma das simulações do Monte Carlo Variacional. Os expoentes empregados foram, na função 1s, 2,69 e, na função 2s, 0,80. Os coeficientes da combinação dessas funções para a formação das funções orbitais atômicas estão na tabela 7.2:

Tabela 7.2 – Coeficientes da combinação linear para a formação das funções orbitais atômicas do hélio.

	1	2
1s	0,93489	-0,42991
2s	0,19740	1,00989

Os resultados calculados pelas simulações para o hélio singlete  $(1s^{\alpha}2s^{\beta})$  são apresentados na tabela 7.3 a seguir:

Tabela 7.3 – Energia do átomo de hélio singlete  $(1s^{\alpha}2s^{\beta})$  em u.a.

	MCD	MCDD	CIS	Estimativa	Exp.
energia u.a.	0,575926 <u>+</u> 0,009697	-2,135251 <u>+</u> 0,000133	-1,917080	-2,146118	-2.14611

O valor denominado de estimativa foi calculado pela soma entre a energia exata, prevista por Clementi e Veillard para o átomo de hélio <sup>[55]</sup> e a energia calculada necessária à transição de um elétron no orbital 1s para o 2s <sup>[2]</sup>. A energia experimental foi calculada pela soma entre a energia exata do estado fundamental <sup>[36]</sup> e a energia de transição <sup>[61]</sup>. Observa-se claramente que o valor obtido pelo método MCDD se aproxima muito da estimativa para a energia desse sistema. O MCD forneceu um resultado inferior qualitativamente ao do MCDD, sendo, inclusive, positivo.

Os valores calculados para a energia do hélio triplete  $(1s^{\alpha}2s^{\alpha})$  são apresentados na tabela 7.4:

Tabela 7.4 – Energia do átomo de hélio triplete  $(1s^{\alpha}2s^{\alpha})$  em u.a.

	MCD	MCDD	CIS	Estimativa	Exp
energia u.a.	-2,211043 <u>+</u> 0,000143	-2,14560 <u>+</u> 0,000133	-1,917080	-2,146118	-2.17537

O valor da energia calculada pelo MCD mostra-se muito mais próximo dos resultados obtidos por outros métodos para o hélio triplete. A comparação entre esse resultado e o obtido por esse mesmo método para o hélio singlete confirma a conclusão anterior sobre a limitação da função de onda fatorada em descrever esses sistemas eletrônicos. Por outro lado, o MCDD apresentou resultados muito próximos da estimativa esperada, tanto para o hélio singlete quanto para o hélio triplete. Isto permite afirmar que os nós da função de onda obtidos pelo determinante de Slater estão muito próximos dos nós da função de onda

exata para esses sistemas estudados, uma vez que não foram alterados durante a simulação da sua posição inicial.

#### 7.2.4 – Estados Excitados da Molécula de Hidrogênio

Foi realizado também o cálculo para o estado excitado da molécula de hidrogênio, empregando o MCDD para observar se o comportamento encontrado para o átomo de hélio se reproduzia nesse sistema. A função de onda foi a mesma empregada no cálculo MCVD anteriormente realizado. A distância utilizada entre os átomos de hidrogênio também foi de 1,4 Å. Foram utilizados *ensemble* de 500 configurações. O equilíbrio foi atingido com 2000 passos e utilizou-se mais 100000 passos para o cálculo das médias nas simulações. A taxa de aceitação ficou entre 80 % e 99 %. Os resultados são apresentados na tabela 7.5:

Tabela 7.5 – Energia da molécula de hidrogênio, em u.a.

Estado	MCDD	MCD
$\sigma_{g}^{\ \alpha}\sigma_{g}^{\ \beta}\left(^{1}\Sigma_{g}^{+} ight)$	-1,172311 <u>+</u> 0,000060	-1,176261 <u>+</u> 0,000056
$\sigma_{g}^{\alpha}\sigma_{u}^{\beta}\left(^{1}\Sigma_{u}^{+}\right)$	-0,613974 <u>+</u> 0,000091	-0,790455 <u>+</u> 0,000089
$\sigma_{g}^{\alpha}\sigma_{u}^{\alpha}\left({}^{3}\Sigma_{u}^{+}\right)$	-0,716188 <u>+</u> 0,000086	-0,736150 <u>+</u> 0,000097
$\sigma_{\rm u}^{\ \alpha}\sigma_{\rm u}^{\ \beta}\left({}^{1}\Sigma_{g}^{+}\right)$	-0,271505 <u>+</u> 0,000106	-0,300245 <u>+</u> 0,000113

Dessa vez, observa-se que os resultados obtidos para a molécula de hidrogênio apresentaram discrepâncias mais acentuadas entre os dois métodos de Monte Carlo de Difusão (MCD e MCDD) do que pelos métodos de Monte Carlo Variacional (MCV e MCVD), apesar de não serem tão significativas quanto às verificadas para o átomo de hélio.

#### 7.2.5 - Conclusão

Os dados obtidos permitem verificar, mais uma vez, a divergência entre os métodos MCD e MCDD, devida a diferença na montagem da função de onda empregada. Como já

havia sido verificado anteriormente, o valor da energia calculado pelo MCD para o hélio singlete é muito discrepante com relação aos obtidos por outros métodos. O valor calculado para a energia desse sistema pelo MCD previu que esse sistema seria instável, ficando muito distante do valor estimado. Por outro lado, o cálculo MCDD forneceu um resultado muito próximo da estimativa, mesmo sem fazer uso das funções de correlação, tanto para o hélio singlete quanto para o hélio triplete. Isso mostra que a posição dos nós da função de onda montada a partir do determinante de Slater está mais próximo da posição dos nós da função de onda exata que a localização prevista pela função de onda fatorada para esses nós. Esses resultados ratificam a conclusão anterior sobre a deficiência da função de onda fatorada em descrever alguns sistemas eletrônicos. As três representações apresentadas para os sistemas com dois elétrons (seção 5.4.4.1 – Representações de Sistemas de Dois Elétrons) mais uma vez suporta os dados calculados. A igualdade das três representações do estado triplete justifica a semelhança entre os valores calculados para a energia do hélio triplete enquanto que as significativas diferenças entre, sobretudo, a representação com separação de spins e as demais representações mostradas para o estado singlete explica as grandes divergências encontradas para a energia do hélio singlete, calculadas pelo MCV e os métodos MCVD e CIS. Com respeito à molécula de hidrogênio, os dados obtidos para os estados excitados apresentaram diferenças importantes, em particular para o estado  $\sigma_{g}^{\alpha}\sigma_{u}^{\beta}$ , ratificando que a função de onda fatorada é limitada também para reproduzir satisfatoriamente sistemas eletrônicos moleculares, em especial, os estados excitados.

## Conclusões Finais

- Foi demonstrada a viabilidade técnica da descrição dos sistemas eletrônicos por meio da matriz densidade nas estratégias de MCQ.

- Através dos gráficos 5.9 e 5.10, verificou-se a convergência do método MCVD independente dos parâmetros da simulação e da configuração inicial. Observou-se também que a faixa para a taxa de aceitação ótima para uma rápida convergência é de 40 % a 60 %, para o MCVD.

- Os resultados da simulação para o hélio, utilizando a função *single-zeta* mostraram uma compatibilidade entre o MCVD e o MCV, já esperada, uma vez que as expressões para a descrição eletrônica, neste caso, são idênticas. Esse resultado foi importante para conferir confiabilidade ao programa desenvolvido.

- Todos os valores calculados para a energia total do hélio, do lítio e da série isoeletrônica de ambos apresentaram uma boa concordância com os dados da literatura, para todas as funções de onda testadas. Isto mostra a consistência do formalismo do MCVD e a sua viabilidade.

- Os cálculos utilizando funções de correlação efetuados com o MCVD forneceram bons resultados comparativamente a todos os métodos. Os resultados mostraram que o emprego da função de correlação de Boys e Handy é viável e que a correção obtida por esta função para o efeito de correlação eletrônica no MCVD é da mesma magnitude que a obtida para o MCV.

- A inclusão da função de correlação não implicou numa alteração significativa do formalismo MCVD.

- Os resultados da teoria de perturbação dentro do MCV para o átomo de hélio e sua série isoeletrônica foram coerentes com a literatura, se tornando mais uma alternativa para o cálculo da correlação eletrônica neste formalismo. Esta inovação abre novas possibilidades de cálculo no MCV.

- Demonstrou-se a viabilidade técnica da inclusão da matriz densidade nos cálculos MCD.

- Os resultados obtidos com o MCDD foram mais próximos da estimativa do valor

exato para os átomos estudados em comparação com a metodologia fundamentada na função de onda com separação de spins.

- Os cálculos de Monte Carlo Variacional e Monte Carlo Difusão realizados para o estado excitado do hélio comprovaram a limitação da descrição do sistema feita pela função de onda fatorada comparativamente a feita pelo determinante de Slater e empregada no conceito de matriz densidade. Para o estado triplete, a diferença foi pequena entre os valores calculados para a energia pelos métodos tradicional e com matriz densidade. Isto porque, nessa situação, a descrição feita pelos dois métodos é semelhante. Já para o estado singlete, as descrições são muito diferentes, o que se refletiu nos resultados. As três representações de sistemas com dois elétrons permitiram explicar e justificar os resultados obtidos para os estados excitados do hélio. No estudo da molécula de hidrogênio, as diferenças entre a função de onda fatorada e a matriz densidade com determinante de Slater não se refletiram nos valores da energia calculados pelo MCV e pelo MCVD. Por outro lado, as desigualdades verificadas anteriormente entre o MCD e MCDD para o átomo de hélio tornaram a aparecer quando a energia da molécula de hidrogênio foi calculada por esses métodos. Dessa forma, comprova-se a deficiência na descrição dos estados excitados singlete pela estratégia de Monte Carlo Quântico tradicional e a melhora na qualidade da descrição proporcionada pelo método Monte Carlo Quântico com matriz densidade.

### Perspectivas Futuras

O Método Monte Carlo Quântico é uma estratégia muito nova de cálculo *ab initio*, e como tal, com muitas alternativas a serem exploradas. A utilização da matriz densidade nesse método, proposta nesse trabalho, amplia ainda mais essas possibilidades, uma vez que o desempenho da metodologia sob essa nova ótica deve ser novamente investigado.

Dois aspectos teóricos que devem ser ainda melhor estudados no MCQ e no MCQD é a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria de Pauli, uma vez que o MCQ, mesmo sem incluir plenamente esses postulados, fornece bons resultados para sistemas no estado fundamental. Determinar as características principais que causam esse comportamento pode gerar uma abordagem teórica diferenciada.

A implementação de outras alternativas para incluir a correlação eletrônica no MCQ e no MCQD, como a interação de configuração, além de continuar a explorar e ampliar o uso da teoria de perturbação, apresentada nesse trabalho, são aspectos que se pode começar a pesquisar de imediato.

É importante continuar a explorar os estados excitados de sistemas atômicos e moleculares para que se determine, com grande exatidão, todas as deficiências da função de onda fatorada em relação a função de onda obtida por meio do determinante de Slater.

Considerando especificamente o MCQD, o campo de estudos é muito vasto, pois o número de sistemas atômicos e moleculares a serem investigados é muito grande, assim como as propriedades, além da energia, que podem ser estudadas. A utilização de orbitais naturais nessa estratégia também é uma alternativa interessante, que pode simplificar o uso da matriz densidade, porque permitirá trabalhar apenas com o traço dessa matriz.

Os programas MCVD e MCDD, escritos durante esse trabalho, também podem ser desenvolvidos para melhorar sua eficiência em termos de tempo de cálculo, além de ser possível viabilizar a sua paralelização.

# Apêndice A – Algoritmo de Metropolis

etapa 1) Criar aleatoriamente uma configuração inicial v<sub>i</sub>.

etapa 2) Calcular a função densidade de probabilidade  $p(v_i)$ .

**etapa3**) Criar outra configuração  $v_j$ , modificando aleatoriamente a posição de uma ou mais partículas da configuração inicial.

etapa 4) Calcular a função densidade de probabilidade para esta nova configuração  $p(v_j)$ .

etapa 5) Comparar as densidades de probabilidades  $\left(q = \frac{p(v_j)}{p(v_i)}\right)$ . Se a densidade da nova

configuração for maior que a anterior (r > 1), aceitar a nova posição; caso contrário, comparar essa razão com um número aleatório. Se a razão for maior, aceitar a nova posição, senão manter o elétron na posição anterior.

etapa 6) Calcular a propriedade de interesse a do sistema na configuração que foi obtida.

etapa 7) Retornar a etapa 3, testando o movimento de partículas diferentes.

etapa 8) Calcular a média da energia local das configurações (equação 2.12).

etapa 9) Continuar a mover as partículas até observar a convergência da média da propriedade *a*.

# Apêndice B – Algoritmo MCV com Matriz Densidade

etapa 1) Gerar k configurações iniciais diferentes (ensemble).

**etapa 2)** Calcular a função densidade de probabilidade (matriz densidade) para uma das configurações ( $\Gamma_a(x'|x)$ ).

etapa 3) Mover um dos elétrons através da equação 5.16, dado um intervalo de tempo  $\delta t$ .

etapa 4) Calcular a função densidade de probabilidade para esta nova posição ( $\Gamma_n(x'|x)$ ).

etapa 5) Comparar as densidades de probabilidades  $\left(r = \frac{\Gamma_n(x'|x)}{\Gamma_a(x'|x)}\right)$ . Se a densidade da

nova configuração for maior que a anterior (r > 1), aceitar a nova posição; caso contrário, comparar essa razão com um número aleatório. Se a razão for maior, aceitar a nova posição, senão manter o elétron na posição anterior.

etapa 6) Retornar a etapa 3 até que seja testado o movimento de todos os elétrons do sistema.

**etapa 7**) Calcular a energia local (ou qualquer outra propriedade de interesse) do sistema na nova configuração, pela equação 5.23.

etapa 8) Retornar à etapa 2 utilizando uma outra configuração. Calcular a média da energia local de todas as configurações.

etapa 9) Repetir o ciclo da etapa 2 à etapa 7 para cada configuração.

**etapa 10**) Continuar a mover os elétrons até observar a convergência da média da energia local. O valor dessa média é a energia do sistema.

### Apêndice C – Algoritmo MCD com Matriz Densidade

etapa 1) Gerar k configurações iniciais diferentes (*ensemble*) e obter uma distribuição inicial de partículas por meio de uma simulação MCVD.

**etapa 2)** Calcular a função densidade de probabilidade (matriz densidade) para uma das configurações ( $\Gamma_a(x'|x)$ ).

etapa 3) Mover um dos elétrons através da equação 7.6, dado um intervalo de tempo  $\delta t$ .

etapa 4) Calcular a função densidade de probabilidade para esta nova posição ( $\Gamma_n(y'|y)$ ).

etapa 5) Comparar as densidades de probabilidades  $q_{(y,x;\delta t)} = \frac{G_{d(x,y;\delta t)}\Gamma_{n(y|y)}}{G_{d(y,x;\delta t)}\Gamma_{(x|x)}}$ , equação

7.24 e equação 7.22. Se a densidade da nova configuração for maior que a anterior (q > 1), aceitar a nova posição; caso contrário, comparar essa razão com um número aleatório. Se a razão for maior, aceitar a nova posição, senão manter o elétron na posição anterior.

**etapa 6)** Calcular o fator  $G_{v(y,x,\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(E_{L(x)}+E_{L(y)})-E_{T}\right]\tau}$ , (equação 7.21) que determina se a partícula deverá ser reproduzida ou eliminada da configuração. Fazer mb =  $G_{v}$  + uran, se mb>1, então a partícula deve ser reproduzida. Caso contrário, deverá ser eliminada da configuração. O número de partículas a ser criado deve ser controlado para evitar um aumento exagerado em certas posições, sobretudo no início da simulação.

etapa 7) Retornar a etapa 3 até que seja testado o movimento de todos os elétrons da configuração.

**etapa 8**) Calcular a energia local (ou qualquer outra propriedade de interesse) do sistema na nova configuração, pela equação 7.19.

etapa 9) Retornar à etapa 2 utilizando uma outra configuração.

etapa 10) Calcular a média da energia local de todas as configurações.

etapa 11) Após tentar movimentar todos os elétrons de todas as configurações, ajustar o valor da energia tentativa ( $E_T$ ) segundo a expressão:

$$E_T = 0.5 \left( E_T^* + \langle E \rangle \right) + k \log \left( \frac{N}{N_T} \right),$$

sendo  $E_T^*$  a energia tentativa atual,  $\langle E \rangle$  a média da energia local do sistema, *N* o número de partículas da configuração e  $N_T$  o número de partículas em torno do qual se estabelece que a

122

simulação deve permanecer. A constante k é uma parâmetro ajustável. Nas simulações realizadas nesse trabalho foi estipulado k=0,1.

**etapa 12)** Retornar a etapa 2, utilizando a primeira configuração novamente para iniciar um novo passo de Monte Carlo.

**etapa 13**) Continuar a mover os elétrons até observar a convergência da média da energia local. O valor dessa média é a energia do sistema. O valor da energia tentativa deve estar muito próximo dessa energia média ao final da simulação.

## Referências Bibliográficas

- 1. Kalos, M. H., Whitlock, P. A. **1986**. *Monte Carlo Methods*, Vol. 1: John Wiley and Sons
- 2. Hamond, B. L., Lester, W. A., Reynolds, P. J. **1994**. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*: World Scientific.
- 3. Moore, W. J. 1976. Físico-Química, Vol. 1: Edgard Blücher Ltda
- 4. Moore, W. J. 1976. Físico-Química, Vol. 2: Edgard Blücher Ltda
- 5. Levine, I. N. **1991**. *Quantum Chemistry*: Prentice-Hall
- 6. Löwdin, P. O. 1959. Adv. Chem. Phys. 2: 207
- 7. Szabo, A., Ostlund, N. S. 1996. *Modern Quantum Chemistry*: Dover.
- 8. Bartlett, R. J. 1981. Ann. Rev. Phys. Chem. 32: 359
- 9. Krokidis, X., Moriarty, N. W., Lester, W. A., Frenklach, M. 2001. Int. J. Chem. Kinet. 33: 808
- 10. Lee, M. A., Schmidt, K. E., Kalos, M. H., Chester, G. V. **1981**. *Phys.Rev.Letters*. 46: 728
- 11. Hermann, D. W. 1986. Computer Simulation Methods: Springer-Verlag
- 12. Salinas, S. R. A. 1997. Introdução à Física Estatística: Edusp
- 13. Dantas, C. A. B. 1997. Probabilidade: Um Curso Introdutório: Edusp
- 14. Hill, T. L. 1986. An Introduction to Statistical Thermodynamics: Dover
- 15. Tildesly, D. J., Allen, M. P. **1987**. *Computer Simulation of Liquids*: Oxford Press
- 16. Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E. **1953**. *J. Chem. Phys.* 21: 1087
- 17. Ceperley, D. M., Kalos, M.H. **1989**. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*: Springer-Verlag
- 18. Wigner, E. P. 1932. Phys. Rev. 40: 749
- 19. Ceperley, D., Mitas, L., M. 1996. Adv. Chem. Phys. XCIII: 1
- 20. McMillan, W. L. 1965. Phys. Rev. A 138: 442
- 21. Kalos, M. H. **1962**. *Phys. Rev.* 128: 1791
- 22. Kalos, M. H., Levesque, D., Verlet, L. 1974. Phys. Rev A. 9: 2178
- 23. Ceperley, D. M. 1978. Phys. Rev. B. 18: 3126
- 24. Anderson, J. B. 1975. J. Chem. Phys. 63: 1499
- 25. Reynolds, P. J., Ceperley, D. M., Alder, B. J., Lester, W. A. **1982**. *J. Chem. Phys.* 77: 5593
- 26. Moskowitz, J. W., Kalos, M. H. 1981. Int. J. Quantum Chem. 20: 1107
- 27. Aspuru-Guzik, A., Salomon-Ferrer, R., Austin, B., Lester, W. A. 2005. J. Comp. Chem. 26: 708
- 28. Reynolds, P. J. 1999. Adv. Chem. Phys. 105: 37
- 29. Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W. 1992. J. Chem. Phys. 97: 6472
- 30. Barnett, R. N., Reynolds, P. J., Lester, W. A. 1987. J. Phys. Chem. 91: 2004
- 31. Lüchow, A., Anderson, B. J. 2000. Annu. Rev. Phys. Chem. 51: 501
- 32. Grossman, J. C., Mitas, L., Raghavachari, K. 1996. Phys. Rev. Letters. 76: 1006
- 33. Barnett, R. N., Sun, Z. W., Lester, W. A. 2001. J. Chem. Phys. 114: 2013
- 34. Ceperley, D. M., Alder, B. J. 1981. Physica B & C. 108: 875
- 35. Ceperley, D. M. http://archive.ncsa.uiuc.edu/Apps/CMP/cmp-homepage.html

- 36. Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen, J. **2000**. *Molecular Electronic-Structure Theory*: John Wiley & Sons
- 37. Ceperley, D. M., Alder, B. J. 1980. Phys. Rev. Letters. 45: 566
- 38. Wigner, E. **1934**. *Phys. Rev.* 46: 1002
- 39. Slater, J. C. 1968. Quantum Theory of Matter: McGraw-Hill
- 40. Fano, U. 1957. Rev. Modern Phys. 29: 74
- 41. von Neumann, J. **1955**. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics*: Princeton Univ. Press
- 42. von Neumann, J. **1927**. *Göttinger Nachr*.: 245 e 273
- 43. Dirac, P. A. 1930. Proc. Cambridge Phil. Soc. 26: 376
- 44. Löwdin, P. O. 1955. Phys. Rev. 97: 1474
- 45. Lennard-Jones, J. E. 1931. Proc. Cambridge Phil. Soc. 27: 469
- 46. Landau, L., Lifshitz, E. **1979**. Curso Abreviado de Física Teórica Mecânica Quântica, Vol. 2: Mir
- 47. Clementi, E., Roetti, C. 1974. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 14: 177
- 48. Thakkar, A. J. http://www.unb.ca/ajit/chem/f\_download.htm
- 49. Koga, T., Tatewaki, H., Thakkar, A. J. **1993**. *Phys. Rev. A*. 47: 4510
- 50. Grossman, J. C., Mitas, L., Raghavachari, K. 1995. Phys. Rev. Letters. 75: 3870
- 51. Green, L. C., Matsushima, S., Stephen, S. C., Kolchin, E. K., Kohler, M. M., Wang, Y., Baldwin, B. B., Wisner, R. J. **1958**. *Phys. Rev.* 112: 1187
- 52. Boys, S. F., Handy, N. C. 1969. Proc.R.Soc. London Series A. 310: 63
- 53. Scherr, C. W., Knight, R. E. 1963. Rev. Mod Phys. 35: 436
- 54. Knuth, D. E. 1971. The Art of Computer Programming: Addison Wesley
- 55. Moskowitz, J. W., Schmidt, K. E. 1990. J. Chem. Phys. 93: 4172
- 56. Hylleraas, E. A., Midtdal, J. 1956. Phys. Rev. 103: 829
- 57. Moore, C. E. **1949**. *Atomic Energy Levels*: National Bureau of Standards Circular n.º 467
- 58. Aspuru-Guzik, A., El Akramine, Q., Grossman, J. C., Lester, W. A. **2004**. J. Chem. Phys. 120:3049
- 59. Choi, M. Y., Miller, R. E. 2005. Phys. Chem. Chem. Phys. 7:3565
- 60. Drummond, N. D., Williamson, A. J., Needs, R. J., Galli, G. 2005. *Phys. Rev. Letters*. 95:096801
- 61. webbook.nist.gov/chemistry