

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

**NOVAS APLICAÇÕES DA TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE
NA CORREÇÃO DE EFEITOS DE CORRELAÇÃO
ELETRÔNICA NO MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO**

*Wagner Fernando Delfino Angelotti
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.

**CAMPINAS
2009**

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

An43n Angelotti, Wagner Fernando Delfino.
Novas aplicações da teoria da matriz densidade na
correção de efeitos de correlação eletrônica no método
Monte Carlo Quântico / Wagner Fernando Delfino
Angelotti. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Rogério Custodio.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Monte Carlo Quântico. 2. Teoria da matriz
densidade. 3. Potenciais de ionização. 4. Correlação
eletrônica. I. Custodio, Rogério. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

Título em inglês: New applications of density matrix theory in Quantum Monte Carlo Method for the improvement of the electron correlation effect

Palavras-chaves em inglês: Quantum Monte Carlo, Density matrix theory, Ionization potentials, Electron correlation

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Rogério Custodio (orientador), Milan Trsic (IQ-USP-São Carlos), Aginaldo Robinson de Souza (DQ-UNESP-Bauru), Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (IQ-UNICAMP), Nelson Henrique Morgon (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 05/02/2009

Aos meus pais, José e Solange, por proporcionarem a oportunidade, mesmo diante de muitas adversidades, de todos estes anos de estudo e mostrarem o verdadeiro sentido das palavras honestidade e caráter.

À minha irmã Vanessa, pelo apoio e carinho nesta trajetória.

À Lucila, pelo amor, companheirismo, pela paciência e por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao prof. Rogério, que com sua paciência e simplicidade infindáveis, conhecimento e amizade me ajudou a tornar esta tarefa menos árdua.

Às pessoas que considero como a extensão de minha família, S. Marcelo, D. Mônica, Eduardo (chefe), Meire e meninos e D. Zizi por me acolherem de braços abertos.

“Duvidar de tudo ou crer em tudo, são duas soluções igualmente cômodas, que nos dispensam, ambas de refletir”.

AGRADECIMENTOS

- Aos amigos e colegas do grupo: André (Alf), André (Pica-Pau), Alex, Juliana, Kelly, Lívia, Lucas, Guilherme e Leandro por tornar o ambiente de trabalho produtivo e descontraído.
- Aos amigos Ernesto, João, Flávia e Walquiria pelas prazerosas conversas e aos professores do IQ/UNICAMP pelos ensinamentos durante minha passagem no Instituto.
- Aos grandes amigos da República: Japa, João, Cunhado, Carioca, Galã, Marcelo e Macaco pela grande amizade e por tornar mais fácil e divertida minha estadia em Campinas.
- Às meninas da Casa das 14 Mulheres pela amizade e ótima convivência durante este período.
- Aos funcionários do IQ/UNICAMP pela competência e presteza no atendimento nas diversas vezes que necessitei de seus serviços.
- Aos amigos do IQSC/USP de São Carlos: Fábio, Moacyr, Haiduke, Flávia, Melissa e Marcelo pela amizade e as conversas durante os cafés.
- Aos funcionários e professores da FC/UNESP – Bauru pela oportunidade de trabalho e pelas amizades que fiz durante o período em que aí estive; em especial aos professores Júlio e Aguinaldo e aos amigos Luiz Guilherme e Cristiane pela hospitalidade.
- À FAPESP pela bolsa de estudos e recursos financeiros disponibilizados.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 – 2004 Mestrado em Química

Departamento de Química, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, São Paulo, Brasil

Título: Solução Indireta da Equação de Hill-Wheeler para a Função do Átomo de Hidrogênio Representada por uma Gaussiana

Ano de Obtenção: 2004

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

Bolsista: FAPESP

1997 – 2001 Graduação em Bacharelado em Matemática Aplicada

Departamento de Matemática, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Campus Bauru, Faculdade de Ciências, Departamento de Matemática

2008 – Vínculo: Temporário, Enquadramento Profissional: Professor Substituto
Carga Horária: 12h, Regime: Parcial

Disciplinas de Graduação Ministradas: 1. Cálculo Vetorial e Geometria Analítica;
2. Cálculo Diferencial e Integral I

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. de Macedo, L. G. M., Angelotti, W. F. D., Sambrano, J. R., de Souza, A. R.

Fully Relativistic Prolapse-Free Gaussian Basis Sets: The Actinides and ${}_{81}\text{TI}-{}_{88}\text{Ra}$
Journal of Chemical Physics, v. 129, n. 10, p. 106101, 2008

2. Molfetta, F. A., Angelotti, W. F. D., Romero, R. A. F.; Montanari, C. A., da Silva, A. B. F.

A Neural Networks Study of Quinone Compounds with Trypanocidal Activity
Journal of Molecular Modeling, v. 14, n. 10, p. 975, 2008

3. Angelotti, W. F. D., Streit, L., da Fonseca, A. L., Custodio, R.

Koopmans's Approximation Applied in Atoms and Diatomic Molecules using
Diffusion Quantum Monte Carlo Method

International Journal of Quantum Chemistry, v. 108, n. 13, p. 2459, 2008

4. Angelotti, W. F. D., da Fonseca, A. L., Barreto, G., Custodio, R.
Uma abordagem Simplificada do Método Monte Carlo Quântico: Da Solução de Integrais ao Problema da Distribuição Eletrônica
Química Nova, v. 31, p. 433, 2008
5. Trsic, M., Angelotti, W. F. D., Molfetta, F. A.
The Generator Coordinate Method for Atomic and Molecular Systems: Revisions and Further Developments
Advances in Quantum Chemistry, v.47, p. 315, 2004

TRABALHOS MAIS RECENTES APRESENTADOS EM SIMPÓSIOS, CONGRESSOS, ENCONTROS

1. Streit, L., Custodio R., Angelotti, W. F. D., Aproximação de Koopmans Aplicada a Átomos e Moléculas Diatômicas Usando Monte Carlo Quântico de Difusão, 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008
2. Macedo, L. G., Angelotti, W. F. D., de Souza, A. R., Sambrano, J. R., Prolapse-free Basis Sets for Actinides, 7^o Encontro Anual da Sociedade de Pesquisa em Materiais, Guarujá, 2008
3. Angelotti, W. F. D., Custodio, R., Monte Carlo Quântico Variacional e a Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger, 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007
4. Molfetta, F. A., Angelotti, W. F. D., Romero, R. A. F., da Silva, A. B. F., Estudo de Quinonas com Atividade Tripanossomicida através de Redes Neurais Artificiais, 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007
5. Angelotti, W. F. D., Custodio, R., A Teoria da Matriz Densidade e o Monte Carlo Quântico de Difusão, XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, 2007
6. Angelotti, W. F. D., Custodio, R., Correlação no Método Monte Carlo Quântico, XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, 2007
7. Angelotti, W. F. D., Custodio, R., Algoritmos Alternativos para a Construção da Matriz Densidade Através de Determinantes de Slater, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006
8. Fonseca, A. L., Angelotti, W. F. D., Custodio, R., Uma Avaliação do Método Monte Carlo Quântico Aplicado ao Teorema de Koopmans, XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, São Pedro, 2005
9. Politi, J. R. S., Angelotti, W. F. D., Custodio, R., Excited States of Two Electrons Systems by Quantum Monte Carlo, XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, São Pedro, 2005

Novas Aplicações da Teoria da Matriz Densidade na Correção de Efeitos de Correlação Eletrônica no Método Monte Carlo Quântico

RESUMO

Esta tese explorou diferentes objetivos envolvendo o método Monte Carlo Quântico, dos quais se destacam: avaliação do método convencional em propriedades eletrônicas; formalização das relações existentes entre a teoria de matriz densidade e os métodos Monte Carlo Quântico Variacional e de Difusão; estudo da correlação eletrônica com diferentes funções correlacionadas e também através de método misto envolvendo a teoria de perturbação e o Monte Carlo Quântico Variacional; aplicações para átomos do primeiro e segundo período da tabela periódica e moléculas diatômicas. Experimentos computacionais com o método Monte Carlo Quântico e separação de spins foram realizados produzindo excelentes resultados para cálculos de potenciais de ionização sucessivos para átomos, ionização atômica e molecular e construção de curvas de potencial para moléculas simples. Foram ainda obtidas duas formulações analíticas que descrevem exatamente o vínculo formal entre a matriz densidade e o Monte Carlo Quântico. Esta associação proporcionou ótimos resultados para os métodos Variacional e de Difusão, apresentando semelhanças e significativas diferenças quando comparado ao tratamento convencional com respeito à estrutura nodal para cada estado eletrônico estudado. Além disso, a matriz densidade aliada às funções correlacionadas é capaz de recuperar parte da correlação eletrônica e torna possível a correção de funções de onda dentro da associação do Monte Carlo Quântico e teoria de perturbação.

New Applications of Density Matrix Theory in Quantum Monte Carlo Method for the Improvement of the Electron Correlation Effect

ABSTRACT

This thesis explored different goals involving the quantum Monte Carlo method, of which stand out: assessment of the conventional method in electronic properties; formalization of relations between the density matrix theory and the variational and diffusion quantum Monte Carlo methods; study of the electronic correlation with different correlated functions and also through mixed method involving the perturbation theory and variational quantum Monte Carlo; applications to atoms of the first and second period of the periodic table and diatomic molecules. Computational experiments with the quantum Monte Carlo method and separation of spins were achieved producing excellent results for calculations of successive ionization potentials for atoms, single ionization of atoms and simple molecules and calculation of potential curves for simple molecules. Two analytical formulations were obtained that describes exactly the formal link between the density matrix and quantum Monte Carlo. This association has provided excellent results for variational and diffusion methods, presenting similarities and significant differences when compared to conventional treatment with respect to the nodal structure for each electronic state studied. Furthermore, the density matrix together with correlated wave functions is able to recover part of the electronic correlation and makes possible the correction of the wave functions within the association of quantum Monte Carlo and perturbation theory.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1 – O MÉTODO MONTE CARLO	7
1.1. ASPECTOS GERAIS.....	7
1.2. O CONCEITO DE AMOSTRAGEM PREFERENCIAL	9
1.3. ALGORITMO DE METROPOLIS.....	11
CAPÍTULO 2 – O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO	16
2.1. MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL.....	16
2.2. MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO	24
2.2.1. INCLUSÕES E MODIFICAÇÕES NO MCQD.....	35
2.3. A FUNÇÃO DE ONDA TENTATIVA	39
2.3.1. “ANTI-SIMETRIA” DA FUNÇÃO DE ONDA	44
2.4. RESULTADOS DE ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES.....	45
2.4.1. O POTENCIAL DE IONIZAÇÃO	46
2.4.1.1. POTENCIAL DE IONIZAÇÃO SUCESSIVO.....	48
2.4.1.2. IONIZAÇÃO DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS.....	54
2.4.1.3. CURVA DE POTENCIAL PARA SISTEMAS SIMPLES	61
CAPÍTULO 3 – A TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQ.....	66
3.1. DEFINIÇÃO DA TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE	66
3.2. A MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQV	71
3.3. A MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQD	77
3.4. RESULTADOS.....	80
3.4.1. FORMULAÇÃO TEÓRICA PARA A INTEGRAÇÃO DA MATRIZ DENSIDADE NAS COORDENADAS DE SPIN	81
3.4.2. RESULTADOS PARA SISTEMAS DE DOIS ELÉTRONS	85
3.4.3. MATRIZ DENSIDADE E CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	92
3.4.4. O MÉTODO MCQV E A TEORIA DE PERTURBAÇÃO.....	97
3.5. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O MCQ.....	104
CONCLUSÕES.....	109
PERSPECTIVAS FUTURAS	111
APÊNDICE A	112
APÊNDICE B.....	114
APÊNDICE C	117
APÊNDICE D	131
APÊNDICE E.....	134
APÊNDICE F	145
APÊNDICE G	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

INTRODUÇÃO

Atualmente, tornou-se mais comum o uso de cálculos quânticos como aliado à obtenção de informações sobre sistemas físicos e químicos, sendo muitas destas informações inacessíveis através de outros meios. Assim, um dos principais objetivos da Química Quântica Computacional é prever rapidamente, qualitativamente e quantitativamente, sempre que possível, as propriedades do sistema em estudo antes de qualquer experimento ou como validação do mesmo. Por outro lado, mesmo usando de forma intensiva esta alternativa, não se pode dizer que esta ferramenta tenha sido totalmente desenvolvida. Desta forma, a procura por técnicas, tanto teóricas quanto computacionais, que possam gerar informações mais precisas, é feita de forma incessante para que as barreiras sejam transpostas sem a perda do rigor do modelo quântico.

O desenvolvimento de métodos para cálculos de estrutura eletrônica, tais como Hartree-Fock (HF) [1,2], Funcional de Densidade (DFT) [3,4], Perturbação de Møller-Plesset (MBPT) [5], Interação de Configurações (CI) [6,7] e Coupled Cluster (CC) [8], aliados a disponibilidade e desenvolvimento de recursos computacionais, tem levado a um significativo avanço na possibilidade de calcular propriedades de sistemas dominados por interações químicas.

Uma alternativa a estes métodos é o método Monte Carlo Quântico (MCQ) [9-11]. Com uma sistemática diferente das utilizadas usualmente para resolver a equação de Schrödinger, verifica-se que este método destaca-se por maior simplicidade em seus algoritmos, eficiência e precisão possível de ser alcançada na determinação de propriedades atômicas e moleculares.

Existem diferentes métodos para a realização de cálculos Monte Carlo Quântico, dentre eles destacam-se o Monte Carlo Quântico Função de Green (MCQFG) [12-14], o Monte Carlo Quântico de Integrais de Caminho (MCQIC)

[15] e, talvez, os dois mais utilizados, e que serão explorados nesta tese, o Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) [16-19] e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) [20-24].

No método MCQV os valores esperados são calculados via integração de Monte Carlo sobre o espaço de $3N$ dimensões de coordenadas espaciais eletrônicas. Para uma idéia básica do método, um diagrama simplificado para o MCQV pode ser encontrado no artigo de revisão de Foulkes e colaboradores [25]. Mais sofisticado, o MCQD é um método projetor aproximado em que um processo estocástico de evolução do tempo imaginário é usado para orientar a função de onda, em princípio, do estado fundamental, no espaço de coordenadas a partir de uma função de onda teste (ou guia) [26-28]. O algoritmo para MCQD pode ser encontrado, por exemplo, no artigo de Grimm e Storer [29], sendo neste artigo introduzida a idéia de amostragem preferencial (*importance sampling*), e em Umrigar e colaboradores [30].

Em 1965 McMillan foi o primeiro a usar o MCQV em seu estudo de He líquido [31]. Uma das primeiras aplicações para sistemas de muitos férmions foi devido a Ceperley, Chester e Kalos em 1977 [32]. Em uma aplicação mais antiga, Donsker e Kac [33] usaram um tipo de método projetor de Monte Carlo. Seu algoritmo, porém, foi ineficiente e falhou na predição de potenciais irrestritos ou ilimitados como, por exemplo, a interação de Coulomb. Kalos [34,35] desenvolveu o método projetor MCQFG, e melhorou enormemente sua eficiência introduzindo o conceito de amostragem preferencial, em que uma função de onda teste (ou guia) é usada para orientar os movimentos no Monte Carlo Quântico.

A função de onda teste tem importância central no desempenho do MCQ, principalmente no MCQD. Para cálculos de estrutura eletrônica, ou seja, para sistemas fermiônicos, a função de onda multieletrônica pode possuir regiões positivas e negativas. Este simples fato gera o problema do sinal fermiônico

[36,37], pertencente a todos os métodos MCQ de projeção. A procura por soluções exatas para o problema do sinal é bastante ativa, porém, parece que ainda se está relativamente distante de uma solução analítica exata. Para contornar este problema, costuma-se fazer uso da aproximação do nó fixo [14,22,38-40] proposta por Anderson [41]. Uma função de onda teste multieletrônica é escolhida e usada para definir uma superfície nodal teste (a superfície nodal teste de uma função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ é uma hipersuperfície de $(3N-1)$ dimensões em que $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = 0$ e que também pode mudar de sinal), sendo que o algoritmo MCQD de nó fixo projeta esta função para o menor valor esperado possível da energia consistente com aquela hipersuperfície nodal fixa. Os resultados não são exatos, a menos que a hipersuperfície nodal teste seja exata, mas o método de nó fixo é computacionalmente estável e a energia calculada é variacional e, freqüentemente, muito precisa.

O algoritmo MCQD de nó fixo com amostragem preferencial para férmions foi aplicado primeiro para o gás de elétrons por Ceperley e Alder [42], além de ser encontrado em aplicações para sólidos com átomos leves (Hidrogênio) [43] e sólidos com átomos mais pesados [44]. Importantes desenvolvimentos desta classe de métodos têm incluído a introdução de técnicas de minimização da variância e energia local para otimizar as funções de onda testes [45-49] e o uso de pseudopotenciais não-locais em cálculos MCQV e MCQD [50-54]. Estes aperfeiçoamentos têm estimulado aplicações para uma ampla série de sistemas [25].

Os métodos MCQV e MCQD são mais bem ajustados para cálculos de energias, pois estes têm a vantagem da propriedade de variância nula [55], ou seja, quando a função de onda teste se aproxima do estado fundamental exato, as flutuações estatísticas na energia tendem a zero. Por outro lado, estes métodos não

são bem adaptados para o estudo de estados excitados, porém, têm sido usados com relativo sucesso para cálculos de algumas propriedades destes estados para átomos [45,56,57], moléculas [58-61] e sólidos [62-65]. Alguns artigos de revisão exploram com mais detalhes outras aplicações para o MCQ como, por exemplo, o artigo de Acioli [66] e Foulkes e colaboradores [25].

Para se alcançar resultados satisfatórios no MCQD, com bom nível de precisão e razoável custo computacional, é necessário que a função de onda teste reproduza de forma apropriada a superfície nodal do sistema em estudo. Embora a função de onda teste oriente estocasticamente a simulação, os resultados são amplamente livres de erros causados pela limitação no número de funções de bases, como é comum na maioria dos outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica. Ao contrário, a qualidade dos resultados obtidos usando o método MCQV é inteiramente determinada pela qualidade da função de onda teste. Apesar dos excelentes resultados alcançados, a função de onda aproximada (função teste) usual apresenta deficiências formais, tais como a indistinguibilidade eletrônica e a exigência de anti-simetria. Esta função de onda teste, denominada separação de spins ou função de onda fatorada (FOF), é composta pela multiplicação entre determinantes de Slater de funções de spins opostos, multiplicados ainda por uma função explicitamente correlacionada, isto é, $\Psi = \Psi_{\alpha}\Psi_{\beta}\Psi_{\text{corr}}$. Levando em conta estes argumentos, Politi e Custodio [67] exploraram o conceito de matriz densidade (MD) aplicado ao MCQV, sendo que tal conceito além de ser consistente matemática e fisicamente, gerou bons resultados para a energia do estado fundamental de átomos e de moléculas diatômicas testadas e tornou-se uma alternativa viável de representação da função de onda para este método.

OBJETIVOS

Explorando os aspectos citados anteriormente, este trabalho tem como objetivo aplicar, como também estender, o conceito de matriz densidade associado ao MCQD, além de reavaliar o MCQV com matriz densidade, sendo assim uma extensão natural da metodologia proposta na referência [67]. Outro objetivo é estudar a correlação eletrônica no MCQ com matriz densidade, bem como MCQ com a função de onda fatorada, através de duas formas: utilização de funções de onda explicitamente correlacionadas e o uso do MCQV na estimativa das integrais de correção de primeira e segunda ordem da energia provenientes da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TP-RS) [68,69]. Além destes objetivos, outras etapas podem ser destacadas: reestruturação dos pacotes computacionais já existentes no grupo, ou seja, novos algoritmos foram implementados ou melhorados, citando, por exemplo, a implementação do algoritmo de Umrigar, Nightingale e Runge (UNR) [30], que tem como principal vantagem apresentar pequenos erros de passo no tempo, como também evitar divergências na energia local e na população durante a simulação, e o uso de alguns geradores de números aleatórios. Outro objetivo alcançado foi a implementação de duas versões de pacotes computacionais com algoritmos Simplex diferentes para a otimização de parâmetros de correlação eletrônica.

Assim, este trabalho pode ser dividido em: o capítulo 1 fornece uma introdução ao método Monte Carlo e discussões sobre amostragem preferencial e o algoritmo de Metropolis; o capítulo 2 exhibe uma introdução ao método Monte Carlo Quântico, com ênfase aos métodos de MCQV e MCQD, além de resultados para potenciais de ionização sucessivos, potencial de ionização vertical de caroço e valência explorando a aproximação de Koopmans e curvas de potencial para sistemas simples com a função de onda usual; o capítulo 3 vincula o formalismo da

matriz densidade aos métodos MCQV e MCQD, sendo apresentadas as bases teóricas e testes computacionais para testar a viabilidade desta relação, a saber: comparação com os resultados obtidos com a função de onda teste usual para os estados fundamental e excitados de sistemas de dois elétrons, o resultado teórico obtido com a integração da matriz densidade nas coordenadas de spin e sua fórmula geral para Hamiltonianos independentes de spin, avaliação de alternativas de correção do efeito de correlação eletrônica no MCQ, sendo duas formas testadas neste trabalho: utilização de funções de onda explicitamente correlacionadas e a associação entre o método MCQV com matriz densidade (também com função de onda fatorada) e a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger. Por fim, as conclusões, perspectivas para futuros trabalhos e alguns apêndices contendo as principais equações do gradiente e laplaciano da função de onda fatorada, da matriz densidade e das funções de onda correlacionadas, além de algoritmos para o MCQV e MCQD com matriz densidade, são apresentados.

CAPÍTULO 1 – O MÉTODO MONTE CARLO

A denominação “método Monte Carlo” tornou-se uma expressão geral associada ao uso de números aleatórios e estatística de probabilidade. Para que uma simulação de Monte Carlo esteja presente em um estudo, basta que este faça uso de números aleatórios na verificação de algum problema [70,71].

Formalmente o método Monte Carlo (MC) está freqüentemente associado à solução de integrais. O método é utilizado na resolução de equações diferenciais quando estas são convertidas em equações integrais. A associação do método Monte Carlo com integrais é feita de maneira simples e intuitiva e sua vantagem está na possibilidade de reduzir sistemas com grande número de dimensões através da determinação de uma média.

1.1. ASPECTOS GERAIS

Para introduzir a idéia fundamental do método Monte Carlo, considere a seguinte integral unidimensional:

$$I = \int_a^b f(x)dx, \quad (1.1)$$

que pode ser aproximada pela expressão:

$$I = \langle I_N \rangle \cong \sum_{i=1}^N f(x_i)\Delta x. \quad (1.2)$$

A aproximação na Equação (1.2) pode ser justificada considerando que a coordenada x entre a e b pode ser subdividida em intervalos Δx e em cada intervalo se escolhe um valor de x_i que é utilizado para determinar o valor de $f(x_i)$. Conhecendo-se $f(x_i)$ e Δx pode-se determinar a área do retângulo formado por essas duas quantidades. A soma de todas as áreas finitas corresponde à solução

aproximada da integral. Sabe-se que quanto menor o valor de Δx , melhor será a estimativa da integral e, conseqüentemente, maior o número de intervalos necessários para dividir o mesmo intervalo entre a e b. O intervalo Δx pode ser determinado considerando-se os limites de integração a e b e o número de divisões desejado N através de $\Delta x = \frac{(b-a)}{N}$. Substituindo-se esta forma de definir Δx na

Equação (1.2) tem-se que:

$$I = \langle I_N \rangle \cong \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i). \quad (1.3)$$

Observando-se a Equação (1.3) pode-se identificar a solução da integral como sendo o resultado da determinação de uma média aritmética, ou seja:

$$\langle I_N \rangle \cong (b-a) \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{N} = (b-a) \bar{f}. \quad (1.4)$$

sendo \bar{f} a média (ou valor esperado) de $f(x_i)$ dos pontos amostrados. A qualidade de uma média pode ser estimada por grandezas como a variância, dada por $\sigma^2(I_N) = \langle I_N^2 \rangle - \langle I_N \rangle^2$. A Equação (1.4) foi obtida considerando-se que Δx é constante e os valores de x_i foram definidos para cada intervalo Δx . Pode-se questionar a necessidade de “intervalos constantes” ou se o valor da média pode ser determinado utilizando-se uma amostragem de valores “aleatórios” de x. A resposta é evidente e integrais como a equação (1.2), ou qualquer outro tipo de integral, podem ser resolvidas pelo método Monte Carlo por meio de uma amostragem uniforme (pesos iguais) de pontos $\{x_i\}$ escolhidos aleatoriamente no intervalo $[a,b]$. Para sistemas com maior número de dimensões a mesma técnica pode ser aplicada. A única diferença está no fato de que cada coordenada deve ser amostrada dentro dos respectivos limites de integração.

Para integrais definidas de baixa dimensão outras técnicas de resolução, tais como a regra de Simpson e quadratura Gaussiana, podem ser mais eficientes do que o método Monte Carlo. Para sistemas multidimensionais o custo computacional cresce rapidamente com o tamanho do sistema, sendo a utilização do método Monte Carlo a mais indicada, já que o erro associado ao cálculo independe da dimensão do sistema [9].

A estimativa da integral (1.1) através da amostragem uniforme pode ser ineficiente. Em casos de integrais complicadas, o método poderia ser uma das poucas alternativas e possivelmente seria utilizado. Entretanto, existem técnicas poderosas que permitem acelerar a convergência do método Monte Carlo para valores precisos com um esforço computacional significativamente inferior. Uma delas será explorada a seguir.

1.2. O CONCEITO DE AMOSTRAGEM PREFERENCIAL

Para que uma boa convergência seja alcançada enquanto se faz a amostragem de um espaço de maior dimensão em cálculos de Monte Carlo, os pontos deveriam ser escolhidos ao longo de um caminho aleatório para amostrar as regiões que contribuem com mais informação para o valor esperado da integral. Esta idéia é denominada de amostragem preferencial [72] (*importance sampling*).

Em vez da amostragem de pontos provenientes de uma distribuição de probabilidade uniforme, considere pontos selecionados da distribuição de probabilidade $g(x)$. Isto é, reescreve-se a integral na equação (1.1) como sendo

$$I = \int_a^b f(x)dx = \int_a^b \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) g(x)dx , \quad (1.5)$$

e a variância dada por

$$\sigma^2(I) = \int_a^b \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right)^2 g(x) dx - \left(\int_a^b \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right) g(x) dx \right)^2. \quad (1.6)$$

Agora, deve-se minimizar $\sigma^2(I)$ com relação à função densidade de probabilidade $g(x)$ com a restrição de que

$$\int_a^b g(x) dx = 1. \quad (1.7)$$

A normalização garante que a função densidade proporcionará uma probabilidade finita em todo o intervalo de interesse.

A seguir, introduz-se o multiplicador de Lagrange e resolve-se o problema de minimização de σ^2 , ou seja,

$$\begin{cases} \delta \left(\sigma^2(I) + \lambda \int_a^b g(x) dx \right) = 0 \\ \int_a^b g(x) dx = 1. \end{cases} \quad (1.8)$$

Faz-se, então, a derivada funcional da primeira equação de (1.8) com relação à $g(x)$. Logo,

$$\begin{aligned} \delta \sigma^2(I) + \lambda \delta \int_a^b g(x) dx = 0 &\Rightarrow \delta \int_a^b \frac{f^2(x)}{g(x)} dx - \delta \left(\int_a^b f(x) dx \right)^2 + \lambda = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow -\frac{f^2(x)}{g^2(x)} + \lambda = 0 &\Rightarrow g(x) = \frac{f(x)}{\sqrt{\lambda}}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Integrando-se (1.9) obtém-se que:

$$\int_a^b g(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{\sqrt{\lambda}} dx = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_a^b f(x) dx. \quad (1.10)$$

Lembrando que $\int_a^b g(x) dx = 1$, a equação (1.10) pode ser reescrita da seguinte

forma:

$$1 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_a^b f(x) dx \Rightarrow \sqrt{\lambda} = \int_a^b f(x) dx. \quad (1.11)$$

Portanto, substituindo (1.11) em (1.9):

$$g(x) = \frac{f(x)}{\sqrt{\lambda}} \Rightarrow g(x) = \frac{f(x)}{\int_a^b f(x) dx}. \quad (1.12)$$

Por fim, a equação (1.12) diz que a melhor $g(x)$ deveria ser proporcional à função $f(x)$, que é a função que se está tentando integrar. Na prática, escolhe-se $g(x)$ tão próxima à equação (1.12) quanto possível, ou seja, é desejável que a razão $\frac{f(x)}{g(x)}$ seja aproximadamente constante, lembrando também da restrição de que $g(x)$

deve ser “fácil” de calcular. Finalmente, uma vez que a função $g(x)$ representa uma densidade de probabilidade, ela deve ser sempre positiva.

Uma importante consequência da utilização da amostragem preferencial é que a variância será minimizada em relação à mesma determinação obtida através da distribuição uniforme. Uma das formas mais populares de mapear regiões significativas a partir de uma dada distribuição, com um nível de simplificação considerável, é o algoritmo de Metropolis [73].

1.3. ALGORITMO DE METROPOLIS

Quando o método Monte Carlo é usado, como descrito na seção anterior, para calcular integrais multidimensionais, é necessário amostrar distribuições em espaços de alta dimensão. Em geral, os fatores de normalização destas distribuições são desconhecidos e, às vezes, tão complicados que não podem ser amostrados diretamente. O algoritmo de Metropolis [73] tem a grande vantagem de permitir que uma distribuição arbitrária possa ser amostrada sem o conhecimento de sua

normalização, isto é, ele gera uma seqüência de configurações (cada ponto no caminho que pertence a um conjunto finito $(\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n)$, em que $(\vec{R}_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r}_n), \vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i))$, é chamado seqüência de configurações) que amostram uma dada distribuição de probabilidade. Para gerar esta seqüência de configurações são usados números aleatórios que são coletivamente chamados de caminho aleatório (*random walk*).

A amostragem de uma dada distribuição de probabilidade é executada mais facilmente se os pontos \vec{R}_i formam uma cadeia de Markov [74]. A cadeia de Markov pode ser especificada pela escolha de valores das probabilidades de transição $P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)$. Dado que o caminho (*walk*) alcançou o ponto \vec{R}_n , $P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)$ é a probabilidade de que o próximo ponto no caminho será o ponto \vec{R}_m . O algoritmo de Metropolis trabalha com a escolha das probabilidades de transição de tal forma que os pontos no caminho aleatório amostram a distribuição de probabilidade exigida.

Para um melhor entendimento do algoritmo de Metropolis, é necessário trabalhar fora das propriedades estatísticas dos pontos na cadeia de Markov especificados pelas probabilidades de transição $P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)$. Isto pode ser feito considerando um grande ensemble (um conjunto de microestados consistentes com as condições de contorno que caracterizam o sistema proposto, sendo as condições de contorno impostas no ensemble pela função densidade de probabilidade) de cadeia de Markov, todas evoluindo de acordo com as mesmas probabilidades de transição. Fazendo uma analogia física, pode-se imaginar cada cadeia de Markov no ensemble movendo uma partícula fictícia, chamada *walker* (ou *psip*), em torno das configurações. Todas as partículas movem-se passo a passo de acordo com as dadas probabilidades de transição $P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)$ e, conseqüentemente, cada

partícula gera uma das cadeias no ensemble. Em qualquer tempo t dado, o número de partículas em \vec{R}_n é $N(\vec{R}_n, t)$. Como a cadeia de Markov evolui com o tempo, $N(\vec{R}_n, t)$ desenvolve-se de acordo com a equação mestra [75]:

$$\frac{d}{dt} N(\vec{R}_n, t) = - \sum_{\vec{R}_m} P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) N(\vec{R}_n, t) + \sum_{\vec{R}_m} P(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n) N(\vec{R}_m, t). \quad (1.13)$$

O primeiro termo do lado direito é a taxa total de transições fora do estado \vec{R}_n e o segundo é a taxa de transições dentro do estado \vec{R}_n . A troca de densidade da partícula é nula ao longo de um limite de tempo, ou seja, tal que $N(\vec{R}_n, t) \rightarrow N(\vec{R}_n)$, quando $t \rightarrow \infty$. O lado esquerdo de (1.13) torna-se nula e $N(\vec{R}_n)$ satisfaz:

$$\sum_{\vec{R}_m} P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) N(\vec{R}_n) = \sum_{\vec{R}_m} P(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n) N(\vec{R}_m). \quad (1.14)$$

Analisando a equação (1.14), Metropolis percebeu que a distribuição das partículas ficaria abaixo da distribuição exigida, $\rho(\vec{R})$, a não ser que as probabilidades de transição obedecessem à equação

$$P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) \rho(\vec{R}_n) = P(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n) \rho(\vec{R}_m). \quad (1.15)$$

Esta igualdade é denominada de balanceamento detalhado. Impondo a condição de balanceamento detalhado nas probabilidades de transição, teremos a seguinte equação:

$$\sum_{\vec{R}_m} P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) \left(N(\vec{R}_n) - \frac{\rho(\vec{R}_n)}{\rho(\vec{R}_m)} N(\vec{R}_m) \right) = 0. \quad (1.16)$$

Logo, a solução da equação mestra (1.13) será dada por:

$$\frac{\rho(\vec{R}_n)}{\rho(\vec{R}_m)} = \frac{N(\vec{R}_n)}{N(\vec{R}_m)}, \quad \forall (\vec{R}_n, \vec{R}_m), \quad (1.17)$$

mostrando que $N(\vec{R}_n)$, o número de partículas (*walkers*) no estado \vec{R}_n , torna-se proporcional à distribuição do estado estacionário $\rho(\vec{R}_n)$.

Tem-se ainda alguma liberdade na escolha das probabilidades de transição, que não são unicamente definidas pelo balanceamento detalhado. Na aproximação de Metropolis [73], o caminho é gerado começando-se de um ponto \vec{R}_n e tomando um movimento teste para um novo ponto \vec{R}_m , em algum lugar próximo do espaço de configurações. A regra para fazer os movimentos testes não é crucial, exceto que seja importante assegurar que:

$$P_{\text{teste}}(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) = P_{\text{teste}}(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n). \quad (1.18)$$

Uma vez feito o movimento teste, ele é aceito ou rejeitado de acordo a probabilidade de aceitação

$$P_{\text{aceitação}}(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m) = \min\left(1, \frac{\rho(\vec{R}_m)}{\rho(\vec{R}_n)}\right), \quad (1.19)$$

isto é, se $P_{\text{aceitação}}$ for maior ou igual que um número aleatório χ obtido de uma distribuição entre 0 e 1, a configuração teste é aceita (movimento teste) como a próxima configuração ($\vec{R}_{n+1} = \vec{R}_m$), caso contrário, o movimento teste é rejeitado ($\vec{R}_{n+1} = \vec{R}_n$). Pela razão desta definição envolver raios de probabilidade, não é preciso se preocupar com a normalização da distribuição $\rho(\vec{R}_n)$. Combinando as probabilidades teste e de aceitação, encontra-se que:

$$\frac{P(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)}{P(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n)} = \frac{P_{\text{teste}}(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)P_{\text{aceitação}}(\vec{R}_n \rightarrow \vec{R}_m)}{P_{\text{teste}}(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n)P_{\text{aceitação}}(\vec{R}_m \rightarrow \vec{R}_n)} = \frac{\rho(\vec{R}_m)}{\rho(\vec{R}_n)}, \quad (1.20)$$

e, conseqüentemente, a condição de balanceamento detalhado é satisfeita como exigido. Uma rigorosa demonstração do método de Metropolis pode ser encontrada na referência [76].

Um detalhe importante não comentado anteriormente no uso do algoritmo de Metropolis diz respeito à taxa de aceitação. Esta quantidade é definida como o número de modificações aceitas dividida pelo número de total de modificações. Na alteração das coordenadas devemos incluir um mecanismo que controle os movimentos aceitos. Na literatura [9] considera-se que a taxa de aceitação para obtermos valores adequados através do Monte Carlo é de 0,5, ou seja, 50% das modificações das coordenadas devem ser aceitas em média. Por exemplo, a seguinte expressão pode ser usada para alterar as coordenadas:

$$\vec{R}_m = \vec{R}_n + (0,5 - \chi)\delta, \quad (1.21)$$

em que χ é um número aleatório entre 0 e 1 obtido de distribuição uniforme e δ um número que deve ser ajustado para produzir aceitação em torno de 50% quando submetida ao algoritmo de Metropolis. Usualmente, testes iniciais são realizados com a finalidade de ajustar este parâmetro antes de acumular os valores da média.

CAPÍTULO 2 – O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

O método Monte Carlo recebe a designação particular de Monte Carlo Quântico (MCQ) quando empregado na resolução da equação de Schrödinger. Embora o objetivo principal seja resolver a equação de Schrödinger, que é uma equação diferencial, deve-se lembrar que o Monte Carlo é uma metodologia empregada para a resolução de integrais. Logo, é preciso converter a equação de Schrödinger em uma equação integral.

Assim, neste capítulo faz-se uma discussão sobre os aspectos teóricos dos dois métodos MCQ utilizados nesta tese: MCQV e MCQD. Em seguida, aplicações destes dois métodos serão reportadas: cálculos de potencial de ionização sucessivo, ionização vertical considerando o teorema de Koopmans e, por fim, construção de curvas de potencial para sistemas simples.

2.1. MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL

O MCQV é baseado na associação entre o princípio variacional [77] e o cálculo de integrais através do método MC para encontrar, além de outras propriedades, a energia do estado fundamental de sistemas quânticos. Escolhe-se uma função de onda teste e variam-se seus parâmetros para obter um cota superior desta energia, tal que para o cálculo do valor esperado da energia do sistema de N partículas exige-se a minimização da integral

$$E = \frac{\int \Psi^*(\vec{q}) \hat{H} \Psi(\vec{q}) d\vec{q}}{\int \Psi^*(\vec{q}) \Psi(\vec{q}) d\vec{q}}, \quad (2.1)$$

sendo \vec{q} o vetor das coordenadas eletrônicas espaciais de 3N dimensões e de spin de dimensão N, isto é, $\vec{q} = (\vec{r}_1 \xi_1, \dots, \vec{r}_N \xi_N)$, $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Já que o custo

computacional é alto para se calcular uma integral multidimensional através de um método convencional de malha fixa (Regra de Simpson, por exemplo) faz-se uso da aproximação de Monte Carlo.

Uma função de onda teste $\Psi_T(\vec{q})$ é usada como uma aproximação para a função de onda de muitos corpos verdadeira. Assim, uma cota superior para a energia E_0 do estado fundamental é obtida:

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \hat{H} \Psi_T(\vec{q}) d\vec{q}}{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) d\vec{q}} = \langle E \rangle. \quad (2.2)$$

Para que o método de Monte Carlo seja aplicado na resolução da integral dada pela equação (2.2), multiplica-se e divide-se o lado esquerdo do operador \hat{H} por Ψ_T obtendo-se:

$$\langle E \rangle_{\text{MCQV}} = \frac{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) \left(\frac{\hat{H} \Psi_T(\vec{q})}{\Psi_T(\vec{q})} \right) d\vec{q}}{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) d\vec{q}} = \frac{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) E_L(\vec{q}) d\vec{q}}{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) d\vec{q}}, \quad (2.3)$$

sendo $E_L(\vec{q}) = \frac{\hat{H} \Psi_T(\vec{q})}{\Psi_T(\vec{q})}$ a energia local do sistema em estudo. Utilizando o

conceito de amostragem preferencial, é possível relacionar a equação (2.3) com a equação (1.5). Assim, definindo:

$$\frac{f(\vec{q})}{g(\vec{q})} = \left(\frac{\hat{H} \Psi_T(\vec{q})}{\Psi_T(\vec{q})} \right) = E_L(\vec{q}); \quad g(\vec{q}) = \frac{\Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q})}{\int \Psi_T^*(\vec{q}) \Psi_T(\vec{q}) d\vec{q}}, \quad (2.4)$$

a equação (2.3) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle_{\text{MCVQ}} &= \int \left(\frac{\hat{H}\Psi_T(\vec{q})}{\Psi_T(\vec{q})} \right) \left(\frac{\Psi_T^*(\vec{q})\Psi_T(\vec{q})}{\int \Psi_T^*(\vec{q})\Psi_T(\vec{q})d\vec{q}} \right) d\vec{q} = \\
&= \int E_L(\vec{q}) \left(\frac{\Psi_T^*(\vec{q})\Psi_T(\vec{q})}{\int \Psi_T^*(\vec{q})\Psi_T(\vec{q})d\vec{q}} \right) d\vec{q} = \int \frac{f(\vec{q})}{g(\vec{q})} g(\vec{q})d\vec{q}.
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Usando o teorema do valor médio, o valor esperado da energia pode ser calculado através de uma simples média aritmética ponderada, ou seja,

$$\langle E \rangle_{\text{MCQV}} = \langle E_L \rangle_{|\Psi(\vec{q})|^2} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\vec{q}_i) \right)_{|\Psi(\vec{q})|^2}, \tag{2.6}$$

sendo M o número de pontos utilizados para o cálculo da média e o subscrito $|\Psi(\vec{q})|^2$ indica que esta média é obtida da população de pontos distribuídos segundo a função

$$\rho(\vec{q}) = \frac{|\Psi_T(\vec{q})|^2}{\int |\Psi_T(\vec{q})|^2 d\vec{q}}, \tag{2.7}$$

com $\rho(\vec{q})$ sendo a função densidade de probabilidade eletrônica.

O erro nesse cálculo pode ser estimado através do desvio padrão:

$$\sigma = \left(\langle E_L^2 \rangle_{|\Psi_T(\vec{q})|^2} - \langle E_L \rangle_{|\Psi_T(\vec{q})|^2}^2 \right)^{1/2}. \tag{2.8}$$

O desvio-padrão é obtido da amostragem realizada e do número de passos utilizado. Para que o desvio-padrão tenda a zero, deve-se aumentar o número de passos e quando este tende a infinito, a determinação da integral tende ao valor exato. Considerando o caso em que a função de onda teste $\Psi_T(\vec{q})$ é autofunção de \hat{H} , então a energia local $E_L(\vec{q})$ é uma função constante E em cada ponto do espaço de configuração (*walker* ou *psip*), isto é,

$$E_L(\bar{q}) = \frac{\hat{H}\Psi_T(\bar{q})}{\Psi_T(\bar{q})} = \frac{E\Psi_T(\bar{q})}{\Psi_T(\bar{q})} = E, \quad (2.9)$$

e, como consequência, o valor médio da energia apresentará um desvio padrão nulo. Isto significa que quanto mais próxima $\Psi_T(\bar{q})$ estiver da função de onda exata, mais precisa será a estimativa da energia do sistema em estudo. Portanto, pode-se afirmar que o erro associado aos resultados é causado unicamente pela imprecisão da função de onda, sendo o desvio padrão aplicado como um avaliador da qualidade desta função. É importante fazer uso de qualquer informação disponível ou intuição física para a escolha da função de onda teste, sendo que algumas propriedades desta função serão exploradas posteriormente.

Para que o cálculo da média (equação (2.6)) seja preciso e confiável, a amostragem de pontos no espaço de configurações deve ser feita de forma eficiente. Para isso, dois algoritmos são extremamente importantes: o algoritmo de Metropolis [73] e o formalismo de Fokker-Planck [9,29]. Porém, a aplicação direta do algoritmo de Metropolis nas equações do MCQV provoca uma alta taxa de configurações rejeitadas, consequentemente, ineficiência computacional. Isto ocorre como resultado do deslocamento aleatório utilizado na geração das configurações. Esta estratégia, que desconsidera a forma de $\rho(\bar{q})$, cria um número considerável de configurações que são pouco importantes para o cálculo da média, sendo sua maioria descartada na etapa de aceitação-rejeição do próprio algoritmo de Metropolis. Por outro lado, uma aproximação diferente, que não exige rejeição, e inclui amostragem preferencial é baseada na equação de Fokker-Planck [9]. Este formalismo, entretanto, leva a tendências no tamanho do passo da distribuição de probabilidade e no valor final da energia ou de outra propriedade do sistema estudado. Logo, a aplicação direta de qualquer um destes algoritmos não é a melhor alternativa. Assim, a combinação dos melhores aspectos do algoritmo de

Metropolis e do formalismo de Fokker-Planck para achar um método de Monte Carlo com amostragem preferencial sem tendências é a saída.

O formalismo de Fokker-Planck é baseado em um processo de difusão caracterizado por uma função densidade dependente do tempo $\rho(\vec{q}, t)$, tal que o processo de difusão obedeça à equação:

$$\frac{\partial \rho(\vec{q}, t)}{\partial t} = \sum_i D \left(\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} - \vec{F}_i(\vec{q}) \right) \rho(\vec{q}, t), \quad (2.10)$$

sendo D a constante de difusão e \vec{F}_i é a i -ésima componente de um “atrator” \vec{F} , denominado também de vetor velocidade ou vetor força quântica, causado por um potencial externo. A intenção aqui é que (2.10) convirja para a densidade

estacionária $\rho(\vec{q}) = \frac{|\Psi_T(\vec{q})|^2}{\int |\Psi_T(\vec{q})|^2 d\vec{q}}$. Para tal, é preciso que o lado esquerdo da

equação (2.10) seja nulo, ou seja,

$$\sum_i D \left(\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} - \vec{F}_i(\vec{q}) \right) \rho(\vec{q}, t) = 0. \quad (2.11)$$

A equação (2.11) será satisfeita se cada componente do somatório for nulo. Fazendo as devidas operações e reagrupando a equação (2.11) obtém-se:

$$\frac{\partial^2 \rho(\vec{q}, t)}{\partial \vec{q}_i^2} = \rho(\vec{q}, t) \frac{\partial \vec{F}_i(\vec{q})}{\partial \vec{q}_i} + \vec{F}_i(\vec{q}) \frac{\partial \rho(\vec{q}, t)}{\partial \vec{q}_i}. \quad (2.12)$$

Cada componente do vetor velocidade \vec{F} será dada por $\vec{F}_i = g(\rho(\vec{q}, t)) \frac{\partial \rho(\vec{q}, t)}{\partial \vec{q}_i}$.

Surge, portanto, uma segunda derivada de $\rho(\vec{q}, t)$ no lado direito de (2.12). Em outras palavras, se \vec{F}_i for substituída em (2.12) obter-se-á:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i^2} &= \rho(\bar{q}, t) \frac{\partial}{\partial \bar{q}_i} \left(g(\rho(\bar{q}, t)) \frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i} \right) + g(\rho(\bar{q}, t)) \left(\frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i} \right)^2 = \\
&= \rho(\bar{q}, t) \frac{\partial g(\rho(\bar{q}, t))}{\partial \rho(\bar{q}, t)} \left(\frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i} \right)^2 + \rho(\bar{q}, t) g(\rho(\bar{q}, t)) \frac{\partial^2 \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i^2} + \\
&+ g(\rho(\bar{q}, t)) \left(\frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i} \right)^2.
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Para que a equação (2.13) seja satisfeita, $g(\rho(\bar{q}, t))$ deve ser tal que

$$g(\rho(\bar{q}, t)) = \frac{1}{\rho(\bar{q}, t)}. \text{ Logo,}$$

$$\bar{F}_i(\bar{q}) = g(\rho(\bar{q}, t)) \frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i} = \frac{1}{\rho(\bar{q}, t)} \frac{\partial \rho(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}_i}. \tag{2.14}$$

Como se procura a convergência para o estado estacionário

$$\rho(\bar{q}, t \rightarrow \infty) = \frac{|\Psi(\bar{q})|^2}{\int |\Psi(\bar{q})|^2 d\bar{q}}, \text{ considerando agora a função de onda real, o “atrator”}$$

deve ser dado por:

$$\bar{F}_i(\bar{q}) = \frac{1}{\rho(\bar{q})} \frac{\partial \rho(\bar{q})}{\partial \bar{q}_i} = \frac{1}{\rho(\bar{q})} \nabla_i \rho(\bar{q}) = \nabla_i \ln |\Psi(\bar{q})|^2 = 2 \frac{1}{\Psi(\bar{q})} \nabla_i \Psi(\bar{q}). \tag{2.15}$$

As trajetórias das partículas compatíveis com a equação de difusão de Fokker-Planck (equação (2.10)) são geradas por meio da equação de Langevin.

A descrição microscópica de Langevin para o movimento browniano [78], originário das forças produzidas somente pelas colisões a que estão sujeitas as partículas de um fluido, assume que a força resultante da equação de movimento de Newton para essas partículas ($\Lambda(\bar{q}, t)$) pode ser dividida em força de fricção (atrito; $\mu v(\bar{q}, t)$) e força randômica ($R(t)$):

$$\Lambda(\bar{q}, t) = m \frac{\partial v(\bar{q}, t)}{\partial t} = -\mu v(\bar{q}, t) + R(t). \tag{2.16}$$

A força randômica é considerada uma variável aleatória, como consequência 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, isto é, $\left\langle \frac{\partial v(\vec{q}, t)}{\partial t} \right\rangle = 0$ e $\langle \mu v(\vec{q}, t) \rangle = 0$, portanto, $\langle R(t) \rangle = 0$.

A equação de Langevin correspondente à equação (2.12), sendo a densidade eletrônica estacionária, será dada por:

$$\frac{\partial \vec{q}(t)}{\partial t} = D\vec{F}(\vec{q}(t)) + \eta, \quad (2.17)$$

sendo η a variável aleatória com distribuição gaussiana, apresentando média zero e variância igual a um. Integrando (2.17) num intervalo de tempo δt , é obtida uma expressão para o movimento das partículas do ponto $\vec{q} \rightarrow \vec{q}'$ adequada às simulações de Monte Carlo:

$$\vec{q}'(t) = \vec{q}(t) + D\vec{F}(\vec{q}(t))\delta t + \chi\sqrt{\delta t}. \quad (2.18)$$

sendo δt o tamanho do passo no tempo da simulação, χ uma variável aleatória gaussiana com média zero e variância igual a $2D\delta t$, D a constante de difusão (igual a 0,5, em geral). Adicionando essa movimentação ao algoritmo de Metropolis, os pontos serão deslocados preferencialmente para regiões com maior probabilidade. Portanto, as configurações mais significativas para o cálculo das médias das propriedades serão mais exploradas do que as configurações com pequenas probabilidades de ocorrência.

Por outro lado, equação (2.18) produz uma distribuição de probabilidades que é solução exata da equação de difusão de Fokker-Planck, mas apenas quando empregada na sua forma contínua. A utilização discreta dessa equação, com $\delta t > 0$,

introduz desvios crescentes nas trajetórias, e, portanto, no cálculo da energia, com o aumento de δt . Mesmo o uso de valores próximos de zero para este parâmetro não é aconselhável, pois a taxa de aceitação da simulação ficaria muito alta, o que não é conveniente em simulações de Monte Carlo [72]. 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 subsequentes \bar{q} e \bar{q}' . A probabilidade de transição do estado \bar{q} para o estado \bar{q}' ($P(\bar{q} \rightarrow \bar{q}')$) é composta pela probabilidade de transição marginal $G(\bar{q}', \bar{q}; \delta t)$ multiplicada pela probabilidade de encontrar o sistema no estado $|\Psi(\bar{q})|^2$. A probabilidade de ocorrer o movimento contrário, \bar{q}' para \bar{q} , também deve ser considerado, o que leva a aceitar o movimento de acordo com a expressão:

$$A(\bar{q}', \bar{q}) = \min(1, T(\bar{q}', \bar{q})), \quad (2.19)$$

sendo

$$T(\bar{q}', \bar{q}) = \frac{G(\bar{q}, \bar{q}'; \delta t) |\Psi|^2(\bar{q}')}{G(\bar{q}', \bar{q}; \delta t) |\Psi|^2(\bar{q})} \quad (2.20)$$

com

$$G(\bar{q}', \bar{q}; \delta t) = (4\pi D \delta t)^{-3N/2} e^{\left[-(\bar{q}' - \bar{q} - D\delta t \bar{F}(\bar{q}))^2 / 4D\delta t \right]} \quad (2.21)$$

Assim, o desvio provocado pelo uso de $\delta t > 0$ em (2.18) pode ser corrigido empregando-se a solução contínua da equação de Fokker-Planck como probabilidade marginal.

A grande vantagem do método Monte Carlo Quântico Variacional está no fato de que para se determinar o valor esperado de qualquer propriedade empregando o teorema do valor médio, basta utilizar o algoritmo de Metropolis e

calcular o valor da propriedade local em um número grande de configurações. A desvantagem está na necessidade de definição da função de onda tentativa e testar diferentes alternativas que levem à representação de menor energia possível. Para evitar o desenvolvimento de inúmeras funções de onda e o tedioso trabalho de testá-las, pode-se lançar mão de uma alternativa mais poderosa, o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD).

2.2. MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO

A estratégia do MCQD pode ser empregada em cálculos de estrutura eletrônica pela semelhança funcional entre a equação de difusão

$$\frac{\partial C(\vec{q}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(\vec{q}, t)}{\partial \vec{q}^2} - KC(\vec{q}, t), \quad (2.22)$$

sendo $C(\vec{q}, t)$ a concentração da substância que sofre a difusão, D e K duas constantes, sendo especificamente D a constante de difusão, e a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{q}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{q}, t)}{\partial \vec{q}^2} + (E_T - V(\vec{q}))\Psi(\vec{q}, t) \quad (2.23)$$

com E_T uma energia arbitrária introduzida na equação (2.23), μ a massa reduzida, $V(\vec{q})$ o potencial no qual a partícula é submetida e $\Psi(\vec{q}, t)$ a função de onda que descreve o sistema em estudo. No restante do trabalho será usada a unidade

atômica (u.a.) e define-se $\hbar(\text{Js}) = 1$ u.a., $\mu(\text{kg}) = 1$ u.a. e $\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\text{J}^2 \text{s}^2}{\text{kg}} \right) = \frac{1}{2}$ u.a..

Com intuito de aumentar a semelhança entre as equações (2.22) e (2.23), é possível definir uma unidade tempo imaginária arbitrária (τ) através de uma transformação na coordenada temporal da equação (2.23) dada por:

$$\tau = it. \quad (2.24)$$

Logo, a equação de Schrödinger dependente do tempo passa a ter seguinte forma:

$$\frac{\partial \Psi(\vec{q}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(\vec{q}, \tau)}{\partial \vec{q}^2} + (E_T - V(\vec{q})) \Psi(\vec{q}, \tau). \quad (2.25)$$

Esta transformação de escala se torna necessária, já que a solução da equação (2.23) é dependente de um termo e^{-i} e que representa uma solução em termos de $\sin(t)$ e $\cos(t)$, isto é, a solução tem caráter oscilatório. Para que esta solução seja adequada ao estudo do estado fundamental é preciso realizar a transformação já citada e, assim, é obtida uma solução com caráter exponencial ($e^{-\tau}$), ou seja, quando $\tau \rightarrow \infty$ a solução para o estado fundamental é obtida (como descrito abaixo).

Qualquer função $\Psi(\vec{q}, \tau)$ utilizada como uma tentativa inicial de solução da equação (2.25) pode ser escrita como uma expansão em série do conjunto completo de soluções dessa equação:

$$\Psi(\vec{q}, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{(-E_n \tau)} \psi_n(\vec{q}). \quad (2.26)$$

Para um tempo τ grande, somente uma determinada distribuição contribuirá para a função $\Psi(\vec{q}, \tau)$, aquela com a energia mais negativa – o estado fundamental. Essa seleção, contudo, não pode ser obtida por uma dinâmica diretamente implementada da equação (2.25), devido a sua dependência com τ . A independência com o tempo imaginário é alcançada por meio de um parâmetro arbitrário E_T . Subtraindo esse parâmetro da energia E_n , tem-se:

$$\Psi(\vec{q}, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{[-(E_n - E_0) \tau]} \psi_n(\vec{q}). \quad (2.27)$$

Fazendo E_T igual à energia do estado fundamental E_0 :

$$\Psi(\bar{q}, \tau) = C_0 \Psi_0(\bar{q}) + \sum_{k=1}^{\infty} C_k e^{[-(E_k - E_T)\tau]} \Psi_k(\bar{q}). \quad (2.28)$$

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

Analisando a equação de difusão, se o termo $-KC$ da equação (2.22) for eliminado, a equação de difusão representará matematicamente o movimento browniano de partículas:

$$\frac{\partial C(\bar{q}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(\bar{q}, t)}{\partial \bar{q}^2}. \quad (2.29)$$

Na equação de Schrödinger este termo corresponde à determinação da energia cinética do sistema. A solução analítica para esta equação diferencial é conhecida e corresponde à expressão:

$$C(\bar{q}, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} e^{-\bar{q}^2/4Dt}. \quad (2.30)$$

Por outro lado, eliminando-se o primeiro termo à direita da equação (2.22) tem-se uma expressão que caracteriza um processo cinético de reação de primeira ordem, ou seja,

$$\frac{\partial C(\bar{q}, t)}{\partial t} = -KC(\bar{q}, t). \quad (2.31)$$

Em uma cinética de primeira ordem, dependendo do sinal e do valor de K , verifica-se um processo em que a concentração da substância aumenta ou diminui, ou seja, observa-se a criação ou aniquilação de componentes do sistema. Percebe-se ainda que este termo está diretamente relacionado à energia potencial na equação de Schrödinger. A solução para a equação (2.31) também é bem conhecida e pode ser escrita como:

$$C(\bar{q}, t) = Ae^{-Kt}. \quad (2.32)$$

Combinando-se a simulação do movimento browniano com a cinética de primeira ordem pode-se estabelecer uma situação de equilíbrio entre os dois processos. Nesta situação de equilíbrio a energia média das configurações que aparecem e são preservadas durante a simulação, corresponde à energia do sistema, assim como, o valor de outras propriedades também será definido pelo valor médio da respectiva propriedade.

Embora seja possível a realização de simulações empregando estas duas estratégias, dinâmica browniana e criação e aniquilação de partículas definidas por uma cinética de primeira ordem, estas simulações são muito sensíveis às condições iniciais e o controle do processo necessita de ajustes. Funções potenciais coulombicas divergem quando as distâncias são iguais a zero. Experimentos computacionais empregando alternativas numéricas foram testados até que se definiu um formalismo matemático rigoroso justificando o método. O método MCQD encontrou sua fundamentação teórica no tratamento de equações diferenciais através do uso de funções de Green [79,80].

Formalmente, se deve levar em consideração que o método de Monte Carlo não pode ser aplicado diretamente às equações diferenciais. Portanto, antes de estabelecer uma simulação computacional para o processo de difusão, procura-se uma representação integral da equação de Schrödinger. Para tanto, pode-se pensar na equação de Schrödinger independente do tempo unidimensional:

$$\hat{H}\Psi = E_0\Psi . \quad (2.33)$$

Desenvolvendo o inverso do operador \hat{H}^{-1} e aplicando-o em ambos os lados da equação (2.33) obtém-se:

$$\hat{H}^{-1}\hat{H}\Psi = \hat{H}^{-1}E_0\Psi , \quad (2.34)$$

ou de maneira mais apropriada,

$$\Psi = E_0\hat{H}^{-1}\Psi . \quad (2.35)$$

Como o operador \hat{H} é um operador diferencial, \hat{H}^{-1} deve ser um operador integral. A equação (2.35) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Psi(y) = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(y, x) \Psi(x) dx. \quad (2.36)$$

Um maior aprofundamento matemático deste procedimento está incorporado no campo das funções de Green [79,80].

Para processos dependentes do tempo, como é o caso da equação de Schrödinger dependente do tempo (equação (2.25)) para um sistema de $4N$ dimensões, a equação (2.36) pode ser reescrita como:

$$\Psi(\bar{q}'; \tau) = E_0 \int G(\bar{q}', \bar{q}; \tau) \Psi(\bar{q}; \tau) d\bar{q}. \quad (2.37)$$

Esta equação determina que, em um instante τ , a chance de se alterar uma configuração \bar{q} para uma configuração \bar{q}' se dá através das características da função de Green $G(\bar{q}', \bar{q}; \tau)$. A função de Green satisfaz as mesmas condições de contorno que a equação (2.25), ou seja,

$$\frac{\partial G(\bar{q}', \bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 G(\bar{q}', \bar{q}; \tau)}{\partial \bar{q}^2} + (E_T - V(\bar{q}))G(\bar{q}', \bar{q}; \tau), \quad (2.38)$$

com condições iniciais associadas à função delta de Dirac $G(\bar{q}', \bar{q}; 0) = \delta(\bar{q} - \bar{q}')$. A forma da função de Green que satisfaz a equação (2.38), restrita a condição inicial, é dada através do propagador $G(\bar{q}', \bar{q}; \tau) = e^{-\tau(\hat{H} - E_T)} |\bar{q}\rangle \langle \bar{q}'|$. Este propagador pode ser expandido em termos de autofunções Ψ_k com autovalores E_k do sistema, isto é:

$$G(\bar{q}', \bar{q}; \tau) = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\tau(E_k - E_T)} \Psi_k^*(\bar{q}) \Psi_k(\bar{q}'). \quad (2.39)$$

Assim, quando τ tender a infinito e E_T for igual à energia E_0 , somente o estado fundamental será obtido.

Por outro lado, não é possível definir uma forma analítica para a função de Green para sistemas complicados. Uma alternativa para resolver a equação (2.37)

consiste em utilizar uma aproximação válida somente para o limite em que τ tende a zero. Este argumento é verdadeiro, pois os termos de energia cinética e potencial da função de Green dados acima não comutam. Neste caso, a função de Green é fatorada em um termo de difusão G_{dif} e um termo cinético (ou ramificação – termo de *branching*) G_B , ou seja,

$$G(\bar{q}', \bar{q}; \tau) \approx G_{\text{dif}}(\bar{q}', \bar{q}; \tau) G_B(\bar{q}', \bar{q}; \tau). \quad (2.40)$$

Agora, uma estratégia que satisfaz as condições de que quando τ tender a infinito somente o estado fundamental restará e a aproximação (2.40), é dividir o argumento τ em um grande número de pequenos passos no tempo $\delta\tau$, ou seja,

$$e^{-\tau(\hat{H}-E_T)} = e^{-n\delta\tau(\hat{H}-E_T)} = e^{-\delta\tau(\hat{H}-E_T)} e^{-\delta\tau(\hat{H}-E_T)} \dots \quad (2.41)$$

Por simplicidade, usa-se uma aproximação denominada de tempos curtos [9] (*short-time*) que é dada através da expressão:

$$e^{-\delta\tau(\hat{T}+\hat{V})} \approx e^{-\delta\tau\hat{T}} e^{-\delta\tau\hat{V}} + O((\delta\tau)^2) \quad (2.42)$$

para tornar a aproximação definida pela equação (2.40) válida.

Os dois termos da equação (2.40), ainda sem usar a aproximação de tempos curtos, estão diretamente associados às equações (2.30) e (2.32), respectivamente, o que torna possível definir o termo de difusão por:

$$G_{\text{dif}}(\bar{q}', \bar{q}; \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} e^{-(\bar{q}'-\bar{q})^2/4D\tau} \quad (2.43)$$

e o termo cinético ou de ramificação por:

$$G_B(\bar{q}', \bar{q}; \tau) = e^{-\left(\frac{1}{2}[V(\bar{q}')+V(\bar{q})]-E_T\right)\tau}, \quad (2.44)$$

considerando E_T novamente como a energia de referência do sistema em estudo. As expressões (2.43) e (2.44) permitem desenvolver um algoritmo para o Monte Carlo Quântico de Difusão capaz de calcular os valores médios de propriedades do estado fundamental.

Contudo, a simulação da equação (2.25) é ineficiente, sobretudo pela divergência do termo $\left(\frac{1}{2}[\nabla(\bar{q}') + \nabla(\bar{q})] - E_T\right)$ da equação (2.44) 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 se dá por meio da técnica de amostragem preferencial (*importance sampling*), ou seja, usar novamente o formalismo de Fokker-Planck combinado ao algoritmo de Metropolis. Ambos são utilizados para mapear o espaço de configurações em regiões de maior probabilidade e aumentar a eficiência das simulações. Para o estudo de férmions (elétrons, por exemplo), os algoritmos devem considerar uma condição adicional que corresponde às propriedades nodais da função de onda proveniente de métodos convencionais de estrutura eletrônica e utilizada como função guia (ou teste) durante as simulações. Estas propriedades nodais afetam a amostragem do espaço de configurações através do algoritmo de Metropolis, a determinação do gradiente da função de onda utilizada no processo de Fokker-Planck e, em alguns casos, na determinação da própria propriedade local a ser determinada, tal como a energia eletrônica.

Para incorporar a técnica de amostragem preferencial (vide Apêndice A) à simulação, define-se uma função densidade de probabilidade:

$$f(\bar{q}; \tau) = \Psi(\bar{q}; \tau)\Phi(\bar{q}). \quad (2.45)$$

Substituindo essa função densidade na equação de Schrödinger dependente do tempo tem-se:

$$\frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2}\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - \frac{1}{2}\nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) + (E_T - E_L)f(\bar{q}; \tau), \quad (2.46)$$

sendo $E_L(\bar{q}) = \frac{\hat{H}\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})}$ a energia local e $\vec{F}(\bar{q}) = \nabla \ln|\Phi(\bar{q})|^2 = 2\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})}$ um campo vetorial (vetor força quântica), como já definidos anteriormente. Nesta equação aparecem termos que estão associados ao processo de difusão e criação/aniquilação (ramificação - *branching*) das partículas. A inclusão da amostragem preferencial modifica as funções de Green utilizadas na estratégia de Monte Carlo. A equação (2.46) guarda semelhanças com a equação (2.25), permitindo que elas sejam resolvidas de maneira análoga.

A parte cinética é simulada pelo processo de difusão e o termo correspondente ao potencial por meio da criação e destruição de partículas do sistema. Identifica-se o termo cinético da equação (2.46) como sendo os dois primeiros à direita e o termo correspondente ao potencial como o último termo à direita. A função de Green para a parte potencial (equação (2.44)) deve ser adaptada à nova condição, substituindo-se simplesmente a energia potencial pela energia local. Assim, a função de Green para esta nova representação assume a forma:

$$G_B(\bar{q}', \bar{q}; \delta\tau) = e^{-\left[\frac{1}{2}(E_L(\bar{q}) + E_L(\bar{q}')) - E_T\right]\delta\tau} \quad (2.47)$$

O processo de criação e destruição de partículas é mais efetivo com esta 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.

No caso em que $\Phi(\bar{q}) = \Phi_0(\bar{q})$, $\Phi_0(\bar{q})$ é a função de onda exata do sistema, e a energia de referência E_T é igual à energia exata do sistema (E_0), o termo de ramificação da equação (2.46) desaparece, tornando, desta forma, o número de partículas do sistema constante. Para uma função tentativa aproximada, não há um cancelamento completo entre as singularidades da energia cinética e potencial, o

que acarreta na flutuação do número de partículas para compensar as imperfeições da função tentativa frente à função de onda exata. As partículas serão eliminadas nas regiões em que $\Phi(\bar{q}) > \Phi_0(\bar{q})$ e criadas nas regiões em que $\Phi(\bar{q}) < \Phi_0(\bar{q})$. As maiores flutuações no termo de ramificação ocorrem quando duas partículas estão muito próximas, acarretando na divergência do potencial. Entretanto, este comportamento pode ser minimizado para funções aproximadas se as condições de cúspide apropriadas forem satisfeitas. Tais condições serão exploradas mais adiante.

O processo de difusão da equação (2.46) correspondente à parte cinética é identificado como:

$$\hat{T}f(\bar{q}; \tau) = \frac{1}{2} \nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - \frac{1}{2} \nabla(f(\bar{q}; \tau) \bar{F}(\bar{q})). \quad (2.48)$$

Considerando que a força permaneça constante durante todo o movimento, a correspondente função de Green para o processo de difusão de (2.48) será dado por:

$$G_{\text{dif}}(\bar{q}', \bar{q}; \tau) = (4\pi D \delta\tau)^{-3N/2} e^{-[\bar{q} - \bar{q}' - D\bar{F}(\bar{q}')\delta\tau]^2 / (4D\delta\tau)}, \quad (2.49)$$

com \bar{q}' e \bar{q} duas coordenadas distintas. Essa equação é apenas aproximada e não corresponde exatamente à solução da equação de Fokker-Planck. O erro associado ao uso dessa equação é proporcional a τ^2 , logo, quanto menor o valor de τ , menor o erro devido ao emprego desta função de Green.

O deslocamento das partículas compatível com a equação (2.49) é dado por:

$$\bar{q}'(\tau + \delta\tau) = \bar{q}(\tau) + D\delta\tau \bar{F}(\bar{q}(\tau)) + \chi \sqrt{\delta\tau}, \quad (2.50)$$

sendo $\delta\tau$ o passo no tempo usado na simulação para o deslocamento das coordenadas e χ uma número aleatório de uma distribuição gaussiana com média zero e variância igual a $2D\delta\tau$. Uma vez que o operador de energia cinética não é hermitiano, faz-se necessário utilizar o balanceamento detalhado, associado às

equações (2.47) e (2.49). Se o algoritmo de Metropolis fosse usado diretamente, dever-se-ia utilizar apenas a razão entre as densidades de probabilidades da função de onda guia. Porém, como o operador de Green não é hermitiano, é necessário introduzir-se uma correção que permita sugerir que os caminhos de ida e volta de uma partícula ou configuração sejam equivalentes. Assim, a probabilidade de transição do algoritmo de Metropolis é modificada de acordo com a equação:

$$A(\bar{q}', \bar{q}; \delta\tau) = \min(1, T(\bar{q}', \bar{q}; \delta\tau)), \quad (2.51)$$

sendo

$$T(\bar{q}', \bar{q}; \delta\tau) = \frac{G_{\text{dif}}(\bar{q}, \bar{q}'; \delta t) |\Phi|^2(\bar{q}')}{G_{\text{dif}}(\bar{q}', \bar{q}; \delta t) |\Phi|^2(\bar{q})}. \quad (2.52)$$

Se a probabilidade de uma partícula se encontrar em uma posição \bar{q} e mover-se para uma posição \bar{q}' é menor que a probabilidade de se encontrar em \bar{q}' e mover-se para \bar{q} , então $T > 1$ e o movimento de \bar{q} para \bar{q}' será aceito. Por outro lado, se a relação for inversa, a aceitação dependerá da comparação entre T e um número aleatório entre zero e um. Esta estratégia utiliza a função de Green formada pela combinação de duas outras: a função de Green do processo de difusão (equação (2.49)) e a função de Green do processo de criação e destruição de partículas (equação (2.47)).

Com todas estas adaptações, determina-se a energia média do sistema através de uma média da energia local E_L , ou seja,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int \Psi^*(\bar{q}; \tau) \Phi(\bar{q}) \frac{\hat{H}\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} d\bar{q}}{\int \Psi^*(\bar{q}; \tau) \Phi(\bar{q}) d\bar{q}} = \frac{\int \Psi^*(\bar{q}; \tau) \Phi(\bar{q}) E_L(\bar{q}) d\bar{q}}{\int \Psi^*(\bar{q}; \tau) \Phi(\bar{q}) d\bar{q}} = \\ &= \frac{\int f(\bar{q}; \tau) E_L(\bar{q}) d\bar{q}}{\int f(\bar{q}; \tau) d\bar{q}} = \langle E_L \rangle_f. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Portanto, as configurações obtidas no MCQD correspondem à distribuição $f(\bar{q}; \tau)$ por meio do algoritmo de Metropolis e a energia é calculada como uma média simples da energia local:

$$\langle E_L \rangle_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N E_L(\bar{q}_k). \quad (2.54)$$

Qualquer propriedade do sistema pode ser calculada desta forma. Em particular, quando a propriedade de interesse é a energia total do sistema, a função densidade $f(\bar{q}; \tau)$ está associada ao número de partículas do espaço de configurações e, como tal, deve assumir apenas valores positivos ou zero, ou seja, $f(\bar{q}; \tau) \geq 0$. Essa condição é satisfeita se as funções $\Psi(\bar{q}; \tau)$ e $\Phi(\bar{q})$ trocarem de sinal simultaneamente, fato que ocorrerá apenas se essas duas funções possuírem exatamente os mesmos nós.

A forma de cumprir essa exigência em uma simulação com MCQ é obrigar que os nós da função $\Psi(\bar{q}; \tau)$ coincidam exatamente com os nós da função $\Phi(\bar{q})$. Isso é feito impedindo que os movimentos das partículas que atravessem algum nó de $\Phi(\bar{q})$ sejam imediatamente rejeitados, independente de qualquer outra condição. Esta condição é denominada de aproximação do nó fixo. Esta aproximação fornece, em geral, resultados acurados para a energia do estado de interesse, mesmo empregando-se funções de onda pouco precisas com relação aos nós da função de onda exata. É possível demonstrar que a energia obtida com esta aproximação é variacional com respeito à energia total exata do sistema em estudo [9].

Embora a utilização da amostragem preferencial seja importante para um melhor desempenho do algoritmo MCQD, algumas inclusões e modificações sugeridas por Umrigar, Nightingale e Runge (UNR) [30] foram implementadas. Abaixo seguem os principais passos do algoritmo modificado de UNR.

2.2.1. INCLUSÕES E MODIFICAÇÕES NO MCQD

Uma vez que as simulações realizadas com a metodologia convencional podem apresentar problemas como, por exemplo, divergência nas propriedades locais nas proximidades do núcleo, várias inclusões e ou modificações foram introduzidas para garantir maior estabilidade e confiabilidade na realização das simulações. Estas inclusões seguiram os passos do algoritmo UNR [30], sendo este algoritmo também descrito com detalhes no manual do pacote computacional Casino [81].

Erros de passo no tempo das simulações podem ser reduzidos e a estabilidade do MCQD pode ser melhorada com algumas modificações na função de Green. Uma importante modificação é a introdução de um passo efetivo no tempo, τ_{ef} , no fator de “ramificação” da função de Green responsável pela aniquilação ou criação de partículas. Umrigar e Filippi [82] sugeriram o uso de um passo efetivo no tempo para cada configuração, em cada passo no tempo, para ajudar na eliminação do problema de “configurações persistentes”. Estas configurações se devem a energias muito baixas, para as quais os movimentos são rejeitados, e podem ser multiplicadas causando tendência na simulação. Assim, a primeira modificação no MCQD foi substituir o passo no tempo τ por um passo no tempo efetivo τ_{ef} . Tanto a referência [30] quanto [81] descrevem o passo no tempo efetivo como

$$\tau_{\text{ef}} = \tau \frac{\langle p \Delta \vec{q}^2 \rangle}{\langle \Delta \vec{q}^2 \rangle} \quad (2.55)$$

sendo o bracket a média sobre todos os movimentos tentativos dos elétrons, p é a probabilidade de aceitação do movimento eletrônico e $\Delta \vec{q}$ o deslocamento resultante do processo de difusão sem o deslocamento do vetor velocidade. Neste trabalho, τ_{ef} será descrito, segundo a referência [22], por:

$$\tau_{\text{ef}} = \tau \frac{\langle \Delta \vec{q}^2 \rangle_{\text{aceit}}}{\langle \Delta \vec{q}^2 \rangle_{\text{total}}} \quad (2.56)$$

sendo $\langle \Delta \vec{q}^2 \rangle_{\text{aceit}}$ a média dos movimentos eletrônicos aceitos e $\langle \Delta \vec{q}^2 \rangle_{\text{total}}$ a média de todos os movimentos.

Outra modificação importante foi a limitação da energia local $\left(E_L = \frac{\hat{H}\Psi(\vec{q})}{\Psi(\vec{q})} \right)$ e o vetor velocidade, $\vec{V}(\vec{q}) = (\vec{v}_1(\vec{q}), \dots, \vec{v}_N(\vec{q}))$, sendo $\vec{v}_i(\vec{q}) = \frac{\nabla_i \Psi(\vec{q})}{\Psi(\vec{q})}$ o vetor velocidade do i -ésimo elétron. Estas implementações são importantes, pois a energia local e o vetor velocidade divergem nas regiões de cúspide elétron-elétron, elétron-núcleo e nas vizinhanças da superfície nodal. Enquanto os dois primeiros podem ser evitados incluindo-se fatores de correlação explícitos, o terceiro aparecerá naturalmente durante as simulações. Uma das alternativas para contornar esta dificuldade é através de valores de cortes para a energia local e para a velocidade.

O valor de corte para o vetor velocidade utilizado foi o sugerido por UNR [30]. Para cada elétron com vetor velocidade $\vec{v}_i(\vec{q})$, definimos o valor de corte do vetor velocidade $\tilde{\vec{v}}_i(\vec{q})$ por:

$$\tilde{\vec{v}}_i(\vec{q}) = \frac{-1 + \sqrt{1 + 2a|\vec{v}_i(\vec{q})|^2 \tau}}{a|\vec{v}_i(\vec{q})|^2 \tau} \vec{v}_i(\vec{q}), \quad (2.57)$$

sendo “a” uma constante com valor no intervalo [0,1].

Por outro lado, as velocidades também são muito grandes próximas aos núcleos atômicos. A velocidade, próxima a um nó, tende ao infinito e é tipicamente tão grande quanto Z (número atômico) nas vizinhanças de um núcleo. A constante “a” pode ser introduzida como dependente da posição eletrônica de forma a

distinguir a grandeza da velocidade nas proximidades de um nó e nas vizinhanças de um núcleo; “a” deveria ser próximo de 1 nas proximidades de um nó e próximo de 0 nas vizinhanças de um núcleo. Assim, $a(\vec{q})$ passa a ser dado por:

$$a(\vec{q}) = \frac{1}{2} \left(1 + \hat{v} \cdot \hat{z} \right) + \frac{Z^2 z^2}{10(4 + Z^2 z^2)}, \quad (2.58)$$

sendo \hat{z} o vetor unitário do núcleo mais próximo ao elétron, \hat{v} é o vetor unitário na direção do vetor velocidade, z é a distância do elétron ao núcleo e Z é o número atômico. Esta fórmula faz com que o parâmetro a seja pequeno, e, conseqüentemente, um limitante fraco, se o elétron está na vizinhança de um nó e de um núcleo mais próximo.

Para lidar com a divergência da energia local [30] próxima aos nós, a seguinte mudança é feita na energia local:

$$\bar{S}(\vec{q}) = (E_T - E_{\text{est}}) + [E_{\text{est}} - E_L(\vec{q})] \frac{|\tilde{\vec{V}}(\vec{q})|}{|\vec{V}(\vec{q})|} \quad (2.59)$$

em que E_T é a energia de referência da simulação, E_{est} é a estimativa da energia corrente, $E_L(\vec{q})$ é a energia local, $\vec{V}(\vec{q})$ é o vetor velocidade já mencionado acima e $\tilde{\vec{V}}(\vec{q}) = (\tilde{v}_1(\vec{q}), \dots, \tilde{v}_N(\vec{q}))$ o vetor velocidade modificado. O raio das velocidades é calculado através da expressão:

$$\frac{|\tilde{\vec{V}}(\vec{q})|}{|\vec{V}(\vec{q})|} = \frac{(\tilde{v}_1^2(\vec{q}) + \dots + \tilde{v}_N^2(\vec{q}))^{1/2}}{(\bar{v}_1^2(\vec{q}) + \dots + \bar{v}_N^2(\vec{q}))^{1/2}}. \quad (2.60)$$

O fator de criação ou aniquilação de partículas (função de Green referente ao processo de ramificação - *branching*) também sofre alterações e passa a ser dado, utilizando a expressão (2.59), por:

$$G_B(\bar{q}, \bar{q}'; \tau_{ef}) = e^{\left[-\frac{1}{2}(S(\bar{q}) + S(\bar{q}')) + E_T \right] \tau_{ef}}. \quad (2.61)$$

Além destes limitadores para a energia local e o vetor velocidade, outra opção é o valor de corte proposto por DePasquale e colaboradores [83] através de:

$$\bar{S}(\bar{q}) = E_V + \text{sign} \left[\frac{2}{\sqrt{\tau}}, E_L(\bar{q}) - E_V \right], \text{ para } |E_L(\bar{q}) - E_V| > \frac{2}{\sqrt{\tau}}, \quad (2.62)$$

$$\tilde{v}_i(\bar{q}) = \text{sign} \left[\frac{1}{\tau}, \bar{v}_i(\bar{q}) \right], \text{ para } |\bar{v}_i(\bar{q})| > \frac{1}{\tau}. \quad (2.63)$$

Aqui E_V é a estimativa da energia corrente E_{est} .

Por fim, vale observar que a energia de referência E_T é variada para manter uma população razoavelmente estável. Entretanto, este procedimento pode resultar em uma tendência nos valores esperados, especialmente para pequenas populações. Como uma última modificação, podemos eliminar o efeito da variação de E_T através da equação:

$$\Pi(m, T_p) = \prod_{m=0}^{T_p-1} e^{(\tau_{ef}(1)E_{ref} - \tau_{ef}(m)E_T(m-m'))}, \quad (2.64)$$

sendo “m” o passo no tempo e, em princípio, o produto é realizado sobre todos os passos anteriores no tempo. Na prática, é suficiente incluir T_p termos no produto, que no presente caso, $T_p = \text{nint}(10/\tau)$ (nint converte $10/\tau$ no inteiro mais próximo) é suficiente. A energia de referência utilizada é usualmente a energia obtida pelo método Monte Carlo Quântico Variacional.

Outras mudanças foram implementadas, como, por exemplo, a troca de coordenadas cartesianas por coordenadas cilíndricas polares, porém, indica-se a referência [30] ou [81] para maiores detalhes.

2.3. A FUNÇÃO DE ONDA TENTATIVA

Feita a apresentação do Monte Carlo Quântico em suas formulações variacional e de difusão, deve-se ter em mente que a escolha da função de onda representa um passo importante em qualquer das abordagens. No MCQV serão obtidos resultados correspondentes aos da função de onda escolhida e no MCQD a simulação proporcionará sempre um resultado melhor que o Variacional, uma vez que a função de onda serve apenas como um guia para a simulação.

Para ser utilizada de forma eficiente, a função de onda aproximada deve considerar alguns aspectos gerais observados para funções de onda exatas [69,84]. São conhecidas várias propriedades das soluções analíticas da equação de Schrödinger para sistemas simples e que devem ser obedecidas, isto com o intuito de que a função de onda teste se aproxime da função de onda exata do sistema. Algumas delas são:

- A função deve ser contínua, unívoca e finita (quadrado integrável);
- A densidade eletrônica deve apresentar um comportamento assintótico com o aumento das distâncias nucleares de uma 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 valor finito para qualquer conjunto de posições espaciais dos elétrons. Portanto, as singularidades que surgem no potencial pela sobreposição de cargas devem ser compensadas pelo termo correspondente da energia cinética local. Essa compensação resulta numa descontinuidade na primeira derivada da função de onda quando duas partículas estão sobrepostas, conhecida como cúspide [85,86]. Para que a condição seja

suprimida, no caso da possibilidade de colisão núcleo-elétron, verifica-se que uma função de onda bem comportada satisfaz a relação:

$$\frac{1}{\Psi(r_{iA})} \left. \frac{\partial \Psi(r_{iA})}{\partial r_{iA}} \right|_{r_{iA}=0} = -Z_A, \quad (2.65)$$

sendo $r_{iA} = |\vec{r}_{iA}| = [(x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + (z_i - z_A)^2]^{1/2}$ a distância do elétron i ao núcleo A e Z_A a carga nuclear. Esta condição é conhecida como cúspide nuclear. Se a função de onda não é anulada quando $r_{iA} = 0$, a condição de cúspide nuclear é satisfeita quando esta função exibe um comportamento exponencial em r_{iA} . As funções de base de Slater apresentam esta característica.

A extensão para a condição de cúspide elétron-elétron também pode ser feita através das condições:

$$\frac{1}{\Psi(r_{ij})} \left. \frac{\partial \Psi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2}, \text{ para spins opostos,} \quad (2.66)$$

$$\frac{1}{\Psi(r_{ij})} \left. \frac{\partial \Psi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{4}, \text{ para spins iguais,}$$

com $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$. Esta condição é conhecida também por cúspide eletrônico.

Além das questões relacionadas ao cúspide eletrônico, que estão intimamente ligadas à correlação eletrônica, o Monte Carlo Quântico considera uma aproximação para a função de onda que merece atenção. As definições da densidade de probabilidade (equação (2.4)) e de propriedades locais (a energia local e o vetor força) só podem ser utilizadas se a função de onda empregada permitir o cancelamento das funções de spin entre o numerador e o denominador.

A função de onda típica em simulações MCQ que permite o cancelamento das coordenadas de spin é descrita como um produto entre determinantes de Slater de funções de spins opostos [25,42,87], ou seja:

$$\Psi(\vec{q}) = \Psi_\alpha(\vec{q}_\alpha)\Psi_\beta(\vec{q}_\beta),$$

$$\Psi_\alpha(\vec{q}_\alpha) = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1) & \phi_1(\vec{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \\ \phi_2(\vec{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1) & \phi_2(\vec{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N_\alpha}(\vec{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1) & \phi_{N_\alpha}(\vec{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_{N_\alpha}(\vec{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \end{vmatrix},$$

$$\Psi_\beta(\vec{q}_\beta) = \begin{vmatrix} \bar{\phi}_1(\vec{r}_{N_\alpha+1}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+1}) & \bar{\phi}_1(\vec{r}_{N_\alpha+2}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+2}) & \cdots & \bar{\phi}_1(\vec{r}_N^{(\beta)})\beta(\xi_N) \\ \bar{\phi}_2(\vec{r}_{N_\alpha+1}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+1}) & \bar{\phi}_2(\vec{r}_{N_\alpha+2}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+2}) & \cdots & \bar{\phi}_2(\vec{r}_N^{(\beta)})\beta(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{\phi}_{N_\beta}(\vec{r}_{N_\alpha+1}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+1}) & \bar{\phi}_{N_\beta}(\vec{r}_{N_\alpha+2}^{(\beta)})\beta(\xi_{N_\alpha+2}) & \cdots & \bar{\phi}_{N_\beta}(\vec{r}_N^{(\beta)})\beta(\xi_N) \end{vmatrix}, \quad (2.67)$$

sendo N o número total de elétrons, N_α o número de elétrons com spin α , N_β o número de elétrons com spin β , ξ_i a coordenada de spin e ϕ_i a parte espacial da função de onda monoelétrica. A constante de normalização foi omitida. Na verdade, à função de onda teste, em geral, é incorporada uma função de correlação explícita, ou seja, a função de onda fatorada passa a ter a forma $\Psi(\vec{q}) = \Psi_\alpha(\vec{q}_\alpha)\Psi_\beta(\vec{q}_\beta)\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}_{iA}, \vec{r}_{jA}, \vec{r}_{ij})$, sendo i e j índices eletrônicos e A índice nuclear, que será descrita mais adiante. As expressões para o gradiente e o laplaciano da função de onda fatorada são dadas no Apêndice B. Essa função de onda permite fatorar os termos de spin e uma justificativa geral do desdobramento de uma função de onda arbitrária, conseqüentemente uma função de onda representada por determinante de Slater completo, em duas funções de spins opostos pode ser encontrada na referência [25].

A função de onda com separação de spins satisfaz algumas propriedades globais e locais das funções de onda exatas [9] como, por exemplo, representar

precisamente os nós e a condição de cúspide. Essa última característica é facilmente verificada, observando-se que a equação (2.65) 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. Porém, cada coluna do determinante (equação (2.67)) envolve apenas as coordenadas de um elétron. Portanto, a derivada desse determinante com relação à posição espacial de um dos elétrons corresponderá a apenas um determinante, o qual teve os elementos da coluna referente à posição desse elétron substituídos por suas derivadas. Para o elétron um, por exemplo,

$$\frac{\partial \Psi(\bar{q})}{\partial r_1} = \frac{\Psi_\beta(\bar{q}_\beta) \partial \Psi_\alpha(\bar{q}_\alpha)}{\partial r_1}, \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial \Psi_\alpha(\bar{q}_\alpha)}{\partial r_1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \phi_1(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)}{\partial r_1} & \phi_1(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_1(\bar{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \\ \frac{\partial \phi_2(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)}{\partial r_1} & \phi_2(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_2(\bar{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_{N_\alpha}(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)}{\partial r_1} & \phi_{N_\alpha}(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) & \cdots & \phi_{N_\alpha}(\bar{r}_{N_\alpha}^{(\alpha)})\alpha(\xi_{N_\alpha}) \end{vmatrix}.$$

Substituindo as equações acima na expressão (2.65), tem-se que a condição de cúspide nuclear deve ser obedecida por cada elétron individualmente, independente da posição dos demais elétrons. Considerando a condição de cúspide para o elétron um:

$$\frac{1}{\phi_1(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)_{(r_1=0)}} \left. \frac{\partial \phi_1(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)}{\partial r_1} \right|_{r_1=0} = -Z. \quad (2.69)$$

Assim, a função de onda fatorada satisfaz a condição de cúspide nuclear se na sua construção forem utilizadas funções monoelétrônicas que, individualmente,

obedeçam a essa mesma exigência. As funções de Slater monoelétrônicas apresentam este comportamento e, por isso, são as mais empregadas em MCQ; ao contrário, as funções gaussianas não apresentam um perfil adequado nas regiões próximas dos núcleos, porém, são amplamente empregadas nos métodos iterativos por causa da sua conveniência matemática.

Por sua vez, a condição de cúspide eletrônico não pode ser satisfeita por funções de onda compostas por um único determinante, como é o presente caso, pois não apresentam dependência com a distância interelétrica (r_{ij}).

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

Neste trabalho, a função de correlação citada anteriormente será dada pela forma de Jastrow [88], ou seja,

$$\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}_{iA}, \vec{r}_{jA}, \vec{r}_{ij}) = e^{U(\vec{r}_{iA}, \vec{r}_{jA}, \vec{r}_{ij})}. \quad (2.70)$$

Mais precisamente, será utilizada a função de correlação $U(\vec{r}_{iA}, \vec{r}_{jA}, \vec{r}_{ij})$ do tipo Boys-Handy [89,90] de 7 e 9 parâmetros e funções de correlação do tipo Pade-Jastrow [9] de 2 e 4 parâmetros, ambas para átomos e moléculas, sendo usado o método Simplex de Nelder-Mead [91], além de um Simplex alternativo (Subplex) [92], que é uma generalização do Simplex de Nelder-Mead, para otimizar os parâmetros destas funções explicitamente correlacionadas. As expressões analíticas, bem como os respectivos gradientes e laplacianos, para as funções de correlação de Boys-Handy com 9 parâmetros e de Pade-Jastrow com 2 e 4 parâmetros, são deduzidas no Apêndice C. Outras sugestões de funções correlacionadas são dadas neste apêndice. Estas deduções são, em princípio, raramente encontradas na literatura.

2.3.1. “ANTI-SIMETRIA” DA FUNÇÃO DE ONDA

Apesar dos aspectos positivos da função de onda fatorada que viabilizam os cálculos MCQ, essa função ignora princípios fundamentais da teoria quântica, como a anti-simetria dos elétrons de spins opostos e a indistinguibilidade eletrônica. Mostra-se, a seguir, um exemplo de função de onda para 3 elétrons.

Analisando a função de onda fatorada, observa-se que ao separar parte dos elétrons do sistema, fixando uma mesma função de spin para uma parte dos elétrons e outra função de spin para os elétrons restantes, criam-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 de permutação entre dois elétrons com spins diferentes, a função de onda não troca de sinal, como exigido pelo postulado da anti-simetria. Matematicamente, considerando um sistema qualquer de três elétrons, com um elétron desemparelhado, tem-se que:

$$\Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3) = \Psi_\alpha(\bar{q}_1, \bar{q}_2)\Psi_\beta(\bar{q}_3) \quad (2.71)$$

com

$$\Psi_\alpha(\bar{q}_1, \bar{q}_2) = \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1) & \phi_1(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) \\ \phi_2(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1) & \phi_2(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) \end{vmatrix}, \quad (2.72)$$

$$\Psi_\beta(\bar{q}_3) = \phi_1(\bar{r}_3^{(\beta)})\beta(\xi_3).$$

Substituindo as equações (2.72) em (2.71):

$$\begin{aligned} \Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3) &= (\phi_1(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1)\phi_2(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) - \\ &\phi_1(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2)\phi_2(\bar{r}_1^{(\alpha)})\alpha(\xi_1))\phi_1(\bar{r}_3^{(\beta)})\beta(\xi_3). \end{aligned} \quad (2.73)$$

Aplicando o operador de permutação entre os elétrons 1 e 3:

$$P_{13}\Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3) = (\phi_1(\bar{r}_3^{(\alpha)})\alpha(\xi_3)\phi_2(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2) - \phi_1(\bar{r}_2^{(\alpha)})\alpha(\xi_2)\phi_2(\bar{r}_3^{(\alpha)})\alpha(\xi_3))\phi_1(\bar{r}_1^{(\beta)})\beta(\xi_1). \quad (2.74)$$

A permutação entre os elétrons 1 e 3 criou uma função de onda – equação (2.74) – que representa outro estado eletrônico para o sistema, que não aquele representado pela equação (2.73), 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: o método necessita de uma função de onda que permita cancelar as coordenadas de spin dos elétrons para calcular os valores médios de propriedades quânticas, porém, 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.

Apesar desta deficiência, a função de onda teste dada na forma da equação (2.67) é aplicada de forma eficiente. A próxima seção traz resultados de algumas aplicações do Monte Carlo Quântico desenvolvidos neste trabalho: cálculos de potenciais de ionização e curvas de potencial.

2.4. RESULTADOS DE ALGUMAS APLICAÇÕES SIMPLES

Nesta seção são apresentados resultados para potenciais de ionização sucessivos, de valência e de caroço utilizando a idéia de aplicar a mesma função de onda da espécie neutra para os íons explorando o teorema de Koopmans [93].

Levando-se em consideração o uso da função de onda do estado neutro para as espécies iônicas, foram realizados cálculos de superfícies de potencial para dois sistemas simples, usando a idéia da função de onda usual congelada, variando apenas o comprimento de ligação das moléculas. Seguem abaixo uma breve

discussão de potencial de ionização e o teorema de Koopmans e os resultados supracitados.

2.4.1. O POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

O interesse na obtenção de energias de ionização pode ser reconhecido pelo seu freqüente uso em diversas áreas das ciências físicas, discutindo medidas experimentais ou estimativas teóricas e possibilitando interpretação de espectro fotoeletrônico [94,95].

Quando a energia de ionização é discutida, o teorema de Koopmans, que indica que o potencial de ionização (PI) é o negativo da energia orbital Hartree-Fock, é usualmente invocado [96,97]. Esta aproximação permite fazer estimativas das energias de ionização de sistemas atômicos ou moleculares de forma consideravelmente simples. As estimativas são quantitativamente satisfatórias para ionizações de elétrons de valência, porém, tendem a piorar gradualmente à medida que os elétrons são removidos de camadas mais internas (denominados elétrons de caroço). As bem conhecidas deficiências do teorema de Koopmans envolvem a ausência de dois efeitos distintos e opostos: a) a relaxação orbital nas espécies ionizadas e b) o efeito de correlação eletrônica nas espécies neutra e ionizada ao congelamento dos orbitais Hartree-Fock após a ionização. Apesar destas deficiências, o teorema de Koopmans ainda é utilizado quando uma interpretação qualitativa do processo de ionização é necessária para grandes sistemas [98-100].

Para uma determinação rigorosa das energias de ionização vertical, duas das possibilidades mais simples são: corrigir as energias de Koopmans incluindo os efeitos de relaxação e correlação eletrônica [101-105] ou calcular a energia de ionização através da diferença entre a energia eletrônica do sistema neutro (E^0) e o seu cátion (E^{N+}), com $n = 1, 2, \dots$, ou seja,

$$PI = E^{N^+} - E^0. \quad (2.75)$$

Enquanto a determinação da energia do sistema neutro é executada por uma grande variedade de métodos incluindo correlação eletrônica, a energia do cátion, com exceção da energia após a primeira ionização, é consideravelmente mais difícil de ser obtida. Um cátion com um buraco eletrônico em qualquer camada interna nada mais é do que um estado excitado do cátion formado pela ionização do elétron de valência. O cálculo destes estados excitados é muito mais difícil quando comparado ao estado fundamental. Para a determinação da energia destes íons, métodos pós-Hartree-Fock são freqüentemente usados e diferentes alternativas para o estudo destes estados com camadas abertas próximas às regiões de valência ou de caroço estão disponíveis [106-111].

Como dito anteriormente, uma alternativa aos métodos pós-Hartree-Fock que tem produzido resultados precisos para diversas propriedades, além da energia do estado fundamental, como por exemplo, a aplicação na obtenção do primeiro potencial de ionização, afinidade eletrônica e energia de excitação [112-116], é o método MCQD. Para que o método seja computacionalmente eficiente, utiliza-se a amostragem preferencial através de uma função de onda guia que orienta a amostragem no espaço de configurações [117]. Quanto mais precisa a função de onda guia, ou seja, quanto melhor for a descrição dos nós, resultados mais precisos serão obtidos com o MCQD.

Na aproximação de Koopmans a função de onda para os íons corresponde à função de onda do sistema neutro removendo-se somente o orbital onde ocorreu a ionização. A função de onda é usada no MCQD como uma função guia e o método não necessita de qualquer adaptação para executar o cálculo da energia das espécies ionizadas. Embora a função de onda teste seja utilizada para orientar as simulações no MCQD, pode ser perguntado qual é a precisão de uma propriedade se essa

função de onda preserva características distintas da representação eletrônica correta? Qual a perspectiva da utilização de funções de onda de sistemas neutros no cálculo de energias de ionização usando MCQD?

Desta forma, estabelece-se como objetivo a avaliação do efeito de utilização de simples funções de onda testes que descrevem o sistema neutro para o cálculo de energias de ionização usando o MCQD. O cálculo de potenciais de ionização sucessivos do He até o Ne e a determinação de energias de ionização para diferentes camadas eletrônicas de átomos e moléculas diatômicas selecionadas será analisado. Os resultados serão avaliados comparando-se os limites do modelo teórico com as formas alternativas mais simples.

2.4.1.1. POTENCIAL DE IONIZAÇÃO SUCESSIVO

O primeiro teste do desempenho do MCQD foi calcular os potenciais de ionização sucessivos de He até Ne usando a função de onda teste do sistema neutro como função de onda guia para todos os respectivos cátions. Esta é uma aproximação drástica, já que aumentando a carga do íon haverá a necessidade de mais relaxação para descrever a distribuição eletrônica. Os elétrons foram removidos um por vez e a simulação foi executada para cada novo íon independentemente. As energias de ionização foram estimadas usando a equação (2.75). As funções de onda testes para os átomos neutros foram construídos com combinações lineares no limite Hartree-Fock de conjuntos de base de Slater extraídos da literatura [118].

O algoritmo UNR [30] para o MCQD foi empregado em todos os cálculos e adaptado para mover um elétron por vez no lugar de toda configuração eletrônica. Nenhuma função de correlação explícita foi usada para considerar apenas os efeitos de relaxação e correlação eletrônica introduzidos naturalmente pelo método.

As simulações foram realizadas com 500 configurações previamente obtidas de um cálculo MCQV [9]. As configurações foram movidas por 500×10^3 passos. O MCQD exige que a melhor estimativa da energia seja obtida quando a energia eletrônica é extrapolada para o passo no tempo tendendo a zero ($\tau \rightarrow 0$). Entretanto, um pequeno passo no tempo e uma alta taxa de aceitação dos movimentos usualmente produzem resultados confiáveis. O valor de $\tau = 0,001$ foi usado para cada estado eletrônico, exceto quando mencionado no texto. A taxa de aceitação obtida para as simulações variou de 0,98 a 0,999.

A Tabela 1 mostra os potenciais de ionização sucessivos experimentais para He a Ne [119] e os respectivos cálculos usando o MCQD, o método Hartree-Fock relaxado sucessivo e a Teoria do Funcional de Densidade considerando dois funcionais: B3LYP e PBE. Os cálculos Hartree-Fock, B3LYP e PBE foram executados com o conjunto de base cc-pVDZ e os cátions foram permitidos relaxar após a ionização nestes cálculos.

Tabela 1 – Energias de ionização sucessivas (eV) para átomos da primeira fila de dados experimentais (PI(exp)), calculados com MCQD (PI(MCQD)) e funções de onda de espécies neutras, Hartree-Fock relaxado (PI(HFock)), B3LYP relaxado (PI(B3LYP)) e PBE relaxado (PI(PBE)).

Átomo	Ionização	PI(exp) ^a	PI(MCQD)	PI(HFock) ^b	PI(B3LYP) ^c	PI(PBE) ^d
He	2e → 1e	24,587	24,609	23,444	24,869	24,383
	1e → 0e	54,418	54,400	54,250	54,237	54,108
Li	3e → 2e	5,392	5,387	5,342	5,614	5,576
	2e → 1e	75,640	75,650	75,833	77,233	76,590
	1e → 0e	122,454	122,442	121,073	121,007	120,844
Be	4e → 3e	9,323	9,014	8,079	9,161	9,043
	3e → 2e	18,211	18,229	18,086	18,543	18,424
	2e → 1e	153,897	153,880	153,975	155,339	154,608
	1e → 0e	217,719	217,684	216,397	216,184	215,965
B	5e → 4e	8,298	8,454	8,038	8,758	8,684
	4e → 3e	25,155	24,636	23,488	24,785	24,653
	3e → 2e	37,931	37,897	37,715	38,326	38,141
	2e → 1e	259,375	259,356	259,380	260,672	259,870
	1e → 0e	340,226	340,134	338,878	338,521	338,254

Continuação da Tabela 1

Átomo	Ionização	PI(exp) ^a	PI(MCQD)	PI(HFock) ^b	PI(B3LYP) ^c	PI(PBE) ^d
C	6e → 5e	11,260	11,448	10,803	11,520	11,508
	5e → 4e	24,383	24,630	24,189	25,097	24,910
	4e → 3e	47,888	47,036	45,805	47,246	47,129
	3e → 2e	64,494	64,469	64,148	64,886	64,650
	2e → 1e	392,087	392,020	392,033	393,230	392,366
	1e → 0e	489,993	489,779	488,533	488,034	487,722
N	7e → 6e	14,534	14,742	13,896	14,572	14,619
	6e → 5e	29,601	29,924	29,248	30,087	29,988
	5e → 4e	47,449	47,700	47,303	48,336	48,063
	4e → 3e	77,474	76,346	74,971	76,516	76,427
	3e → 2e	97,890	97,823	97,360	98,205	97,933
	2e → 1e	552,072	551,862	551,914	553,004	552,085
	1e → 0e	667,046	666,677	665,377	664,737	664,384
O	8e → 7e	13,618	13,575	11,965	13,915	13,792
	7e → 6e	35,117	35,471	34,598	35,380	35,368
	6e → 5e	54,936	55,254	54,627	55,536	55,360
	5e → 4e	77,414	77,808	77,268	78,388	78,046
	4e → 3e	113,899	112,465	110,955	112,582	112,526
	3e → 2e	138,120	138,068	137,365	138,303	138,007
	2e → 1e	739,290	738,797	739,008	739,983	739,012
	1e → 0e	871,410	870,747	869,429	868,646	868,254

Continuação da Tabela 1

Átomo	Ionização	PI(exp) ^a	PI(MCQD)	PI(HFock) ^b	PI(B3LYP) ^c	PI(PBE) ^d
F	9e → 8e	17,423	17,453	15,640	17,437	17,313
	8e → 7e	34,971	34,957	33,410	35,627	35,481
	7e → 6e	62,708	63,182	62,233	63,020	62,945
	6e → 5e	87,140	87,681	86,980	87,913	87,664
	5e → 4e	114,243	114,681	114,030	115,215	114,816
	4e → 3e	157,165	155,736	153,736	155,428	155,410
	3e → 2e	185,186	184,069	184,130	185,151	184,839
	2e → 1e	953,911	953,494	953,320	954,174	953,155
	1e → 0e	1103,089	1102,036	1100,680	1099,755	1099,325
Ne	10e → 9e	21,565	22,091	19,668	21,318	21,202
	9e → 8e	40,963	40,655	39,417	41,417	41,259
	8e → 7e	63,450	63,232	61,722	64,095	63,932
	7e → 6e	97,120	97,902	96,888	97,635	97,493
	6e → 5e	126,210	126,820	126,217	127,153	126,841
	5e → 4e	157,930	160,923	157,542	158,779	158,332
	4e → 3e	207,276	205,678	203,300	205,047	205,069
	3e → 2e	239,099	235,563	237,651	238,745	238,425
	2e → 1e	1195,797	1194,341	1194,847	1195,577	1194,512
	1e → 0e	1362,164	1360,550	1359,133	1358,066	1357,600

a. Dado experimental da referência [119].

b. Cálculo Hartree-Fock com conjunto de base cc-pVDZ.

c. Cálculo com funcional de densidade relaxado (B3LYP/cc-pVDZ).

d. Cálculo com funcional de densidade relaxado (PBE/cc-pVDZ).

Uma análise superficial da Tabela 1 mostra que a concordância entre os dados calculados com MCQD e experimental é excelente e que o MCQD, combinado com uma função de onda guia aproximada, é capaz de introduzir uma quantidade significativa de efeitos de relaxação e correlação eletrônica. Para os átomos mais leves, os desvios em relação aos dados experimentais são considerados pequenos, sendo na maioria dos casos menor que 0,05 eV. Para os elementos mais pesados, o erro aumenta, embora a maioria dos resultados sejam menores que 0,5 eV. Um padrão interessante é também observado na Tabela 1 mostrando que um pequeno número de desvios entre 1,0 e 1,5 eV são encontrados para algumas das ionizações associadas com a ionização de $2s^2 \rightarrow 2s^1$. Provavelmente o caráter não direcional do orbital 2s está sugerindo uma contribuição não balanceada dos efeitos de relaxação e correlação eletrônica.

A Tabela 1 também mostra que os funcionais B3LYP e PBE produzem excelentes resultados em comparação com o experimental e, obviamente, resultados melhores do que os cálculos Hartree-Fock, uma consequência da inclusão explícita de efeitos de relaxação e correlação eletrônica. Uma forma mais rigorosa de comparar todos os resultados com respeito ao dado experimental é determinar os erros absolutos e relativos. O erro absoluto foi determinado como a diferença entre os valores medidos e seus valores estimados. O erro absoluto total foi determinado como a soma do módulo do erro absoluto $\left(\sum_k |PI_K(\text{exp}) - PI_K(\text{teor})| \right)$ e foi tomado como um indicador da qualidade dos potenciais de ionização calculados. O erro total indica claramente o MCQD como o melhor método com um erro total de 28,320 eV, seguido por PBE (45,126 eV), B3LYP (48,199 eV) e Hartree-Fock (55,260 eV). Os resultados individuais do MCQD estão, em geral, mais próximos dos resultados experimentais do que

qualquer um dos outros três métodos testados. O cálculo do erro relativo não muda a seqüência apresentada e reforça que o melhor potencial de ionização estimado é produzido pelo MCQD.

Se a natureza congelada da função de onda teste é considerada, os resultados obtidos com MCQD para as sucessivas ionizações podem ser considerados precisos. Conseqüentemente, os resultados acima indicam que uma boa função de onda Hartree-Fock para o sistema neutro pode ser usada como uma aproximação aceitável para as simulações envolvendo potenciais de ionização sucessivos com MCQD. As energias totais absolutas para os cátions são melhores que as energias Hartree-Fock, porém, elas não são exatas, indicando que a simulação é capaz de balancear apropriadamente os efeitos de relaxação e correlação eletrônica. Resultados mais precisos podem ser obtidos usando funções de onda adaptadas para cada íon e incluindo fatores de correlação eletrônica explícitos no MCQD, porém, este não é objetivo aqui, já que a intenção é avaliar o desempenho do método sob condições limitadas.

2.4.1.2. IONIZAÇÃO DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Agora, em vez da aplicação para o cálculo de ionizações sucessivas, as funções de onda de sistemas neutros são consideradas para ionizações verticais convencionais, isto é, ionizações distintas de orbitais específicos. Dois exemplos de cálculos para átomos (Li e Be) e duas moléculas diatômicas (HF e CO) são discutidos a seguir. Os cálculos das energias de ionização seguem um procedimento semelhante como descrito anteriormente.

Para as simulações com MCQD foram utilizadas 500 configurações previamente obtidas de uma simulação MCQV [9] e movidas por 500×10^3 passos.

Um pequeno passo no tempo ($\tau = 0,001$) e alta taxa de aceitação (0,998) foram usados para cada estado eletrônico.

A Tabela 2 apresenta os potenciais de ionização para Li e Be. Os cálculos atômicos foram também executados com conjuntos de base no limite Hartree-Fock extraídos da literatura [120].

Tabela 2 – Energias totais, em unidades atômicas, para os estados fundamental e ionizado dos átomos de Li e Be, as respectivas energias de ionização (PI), em elétrons-Volt, obtidas com MCQD, método de Koopmans e dado experimental.

		PI-Koopmans	Energia MCQD	PI- MCQD	PI-Exp
	Neutro		-7,477930		
Li	1s	67,419	-5,370128	57,355	55 ^a
	2s	5,3419	-7,279754	5,3927	5,3917 ^b
	Neutro		-14,657072		
Be	1s	128,776	-10,499966	113,119	111,00 ^a
	2s	8,4152	-14,325132	9,0324	9,3227 ^c

a. Referência [121].

b. Referência [122].

c. Referência [123].

O nível de precisão alcançado para a energia de ionização de valência é menor que 0,3 eV, novamente em excelente concordância com o dado experimental levando-se em consideração que a função de onda teste não é adaptada para as espécies ionizadas. Os elétrons mais internos apresentam um desvio de $\cong 2,0$ eV

para Be e Li. Entretanto, as ionizações correspondentes obtidas pela aproximação de Koopmans apresentam um desvio muito maior em relação aos resultados experimentais. Para os elétrons mais externos o grau de precisão usando o teorema de Koopmans é aceitável, sendo menor que 0,05 eV e 1,0 eV do dado experimental para Li e Be, respectivamente, porém, as ionizações mais internas produzem resultados que estão $\cong 17,0$ eV acima do resultado experimental para Be e $\cong 12,0$ eV para Li. Além da melhora nas energias de ionização calculadas com MCQD usando funções de onda aproximadas, o resultado obtido pelo MCQD não exigiu nada além da eliminação do orbital onde a ionização ocorre e redução no número de elétrons. Nenhuma modificação especial no algoritmo foi feita e a simulação foi aplicada de forma semelhante à usada para os sistemas neutros. Além disso, melhorias nos resultados calculados podem ser achadas considerando, por exemplo, a extrapolação das energias eletrônicas para $\tau \rightarrow 0$, funções de onda relaxadas para os cátions e inclusão de funções de correlação explícitas para os sistemas neutros ou catiônicos. Contudo, estas são alternativas mais elaboradas e analisa-se o alcance da alternativa mais simples possível. Com o intuito de avaliar o comportamento do MCQD em sistemas mais complexos e testar alguns dos aperfeiçoamentos mencionados acima, dois exemplos de aplicação em moléculas são discutidos abaixo.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as energias de ionização obtidas usando teorema de Koopmans, MCQD e o dado experimental para as moléculas HF e CO. As distâncias de ligação de 0,9191 Å e 1,1281 Å para HF e CO, respectivamente, foram usadas e obtidas de otimização de geometria no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. A função de onda teste para a molécula HF é uma função de onda Hartree-Fock construída da combinação linear de funções de base

cartesianas de Slater single zeta mais polarização com expoentes otimizados no ambiente molecular.

Tabela 3 – Energias (u.a.) para os estados fundamental e ionizado de HF, potenciais de ionização (PI), em elétrons-Volt, obtidos com MCQD, método de Koopmans e dado experimental.

	PI-Koopmans	Energia (MCQD)	PI- MCQD	Exp.
Neutro		-100,353826		
1σ	717,95	-74,977534	690,49	694,23 ^a
2σ	43,56	-98,883196	40,02	39,58 ^b
3σ	19,34	-99,621271	19,93	19,82 ^b
1π	16,07	-99,764874	16,03	16,05 ^b

a. Referência [111].

b. Referência [124].

A Tabela 3 mostra uma concordância notavelmente boa entre os resultados obtidos com MCQD e os dados experimentais, levando-se em consideração a natureza aproximada da função de onda usada. Uma comparação das ionizações obtidas com MCQD e o teorema de Koopmans para HF mostra um erro absoluto menor que 0,5 eV para os elétrons de valência 1 π , 2 σ e 3 σ com MCQD contra 4,0 eV estimados do teorema de Koopmans com respeito aos dados experimentais. A ionização MCQD do elétron de caroço mostra um significativo erro de 3,74 eV em relação aos dado experimental. Contudo, o teorema de Koopmans produz uma estimativa em torno de 24 eV maior que o resultado experimental. É digno de nota

que o erro para os cálculos MCQD segue a mesma tendência observada no método de Koopmans, que é o aumento do erro para as camadas mais internas, mas consideravelmente menor em magnitude.

Uma comparação direta entre os resultados MCQD e aproximação de Koopmans pode não ser adequada, já que sem a inclusão do fator de correlação explícito ou o uso uma função de onda guia mais precisa, o primeiro método introduz alguma relaxação e correlação e a função de onda é usada para conduzir a simulação. Como mencionado anteriormente, superfícies nodais precisas de funções de onda testes produzem resultados mais precisos.

Tabela 4 – Energias (MCQD1 e MCQD2), em unidades atômicas, para os estados fundamental e ionizado de CO, os potenciais de ionização (PI), em elétrons-Volt, estimados com MCQD, método de Koopmans e dado experimental.

	PI- Koopmans	MCQD1^a	PI- MCQD1^a	MCQD2^b	PI- MCQD2^b	PI-Exp.
Neutro		-113,12302		-113,17326		
1σ	562,78	-93,32258	538,77	-93,19526	543,60	542,6 ^c
2σ	308,28	-102,33720	293,48	-102,48452	290,84	296,2 ^c
3σ	39,80	-111,74495	37,50	-111,79833	37,41	38,3 ^d
4σ	20,45	-112,40745	19,47	-112,44949	19,69	19,7 ^d
1π	15,84	-112,50676	16,77	-112,55847	16,73	16,8 ^d
5σ	13,31	-112,62782	13,47	-112,67061	13,68	14,0 ^d

- a. Função de onda Hartree-Fock com conjunto de base de Slater single zeta da referência [125].
- b. Função de onda Hartree-Fock com conjunto de base de Slater single zeta mais polarização otimizada em ambiente molecular.
- c. Referência [111].
- d. Referência [126].

A Tabela 4 mostra os resultados para a molécula CO considerando duas pequenas e diferentes funções de base. A primeira foi tomada da literatura [125] e corresponde a um conjunto de base de Slater single zeta otimizado na molécula. O segundo conjunto de base é similar ao primeiro, porém, incluindo uma função de polarização. Este último conjunto de base foi totalmente reotimizado no ambiente molecular e apresenta expoentes similares ao primeiro conjunto de base. As duas simulações são identificadas como MCQD1 e MCQD2, respectivamente, e

mostram valores semelhantes para a ionização de valência. Todavia, os valores da ionização para os elétrons mais internos são notavelmente diferentes. A ionização de elétrons do orbital 1σ difere em $\cong 4,8$ eV para ambos os conjuntos de base, enquanto a diferença para a ionização de 2σ é quase 2,6 eV. As diferenças com relação às energias experimentais indicam que incluindo uma função de polarização alteram-se as energias de ionização apreciavelmente e melhoram os resultados para a ionização de 1σ . Entretanto, a ionização de 2σ dá um valor de energia mais pobre do que o orbital 1σ , com um desvio de cerca de 5,4 eV para a simulação incluindo polarização. Apesar dos grandes desvios do MCQD, a estimativa é consideravelmente melhor que a predição de Koopmans que é $\cong 18,0$ eV e $\cong 11,4$ eV maior que as energias de ionização dos orbitais 1σ e 2σ , respectivamente.

Além disso, as energias de ionização podem ser melhoradas através de custos computacionais muito maiores. A tentativa aqui foi de analisar o erro associado ao uso de uma possível função de onda mais simples em uma simulação envolvendo o MCQD. Os resultados são impressionantes considerando o nível de exatidão da função de onda guia, a completa ausência de fatores de correlação eletrônica explícitos na função de onda teste e o uso de um só τ . Melhorias nas energias de ionização podem ser obtidas considerando melhores conjuntos de base, funções de onda testes relaxadas, a determinação do potencial de ionização de energias estimadas em $\tau \rightarrow 0$ e a inclusão de fatores de correlação explícitos na função de onda aproximada. Um simples teste para a ionização mais interna da molécula de HF, considerando as mesmas condições usadas na simulação apresentada na Tabela 3 para a ionização do orbital 1σ (690,49 eV), mas incluindo extrapolação da energia eletrônica das espécies neutra e ionizada para $\tau \rightarrow 0$ e a inclusão de uma função de correlação eletrônica do tipo Jastrow considerando somente um parâmetro variacional, produziu uma ionização de 692,18 eV, que é 2,0 eV distante

do valor experimental (694,23 eV). Testes computacionais com esta nova aproximação para uma variedade de moléculas simples estão em progresso e os resultados preliminares são encorajadores.

2.4.1.3. CURVA DE POTENCIAL PARA SISTEMAS SIMPLES

Outra aplicação simples, porém, interessante, foi a construção da curva de potencial ou dissociação para as moléculas de H_2 e LiH.

As curvas de potencial para H_2 (Figura 1) foram construídas com os métodos MCQD, Coupled Cluster (CC), Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem e Hartree-Fock. Já as curvas de LiH (Figura 2) foram construídas com MCQD e CC.

Os cálculos MCQD foram realizados inicialmente com 500 configurações previamente obtidas de uma simulação MCQV, 1 milhão de passos, apenas um tamanho do passo no tempo de 0,001 e taxa de aceitação próxima de 0,99. A função de onda para H_2 foi construída com um determinante de Slater com função de base triplo zeta mais uma função de polarização ($2p_z$), com expoentes otimizados em ambiente molecular e coeficientes de combinação linear obtidos a partir de um cálculo Hartree-Fock. Já a função de onda para LiH é composta de um determinante de Slater com função de base STO da literatura [125]. As demais curvas de potencial foram construídas com função de base aug-cc-pVTZ. O método CC utilizou excitações simples e duplas na construção da curva para H_2 e simples, duplas e triplas na construção da curva de LiH.

Ambas as curvas de potencial do MCQD foram construídas de forma muito simples, sendo feita uma única mudança na simulação: variar os valores do comprimento de ligação. Em outras palavras, nenhuma mudança na função de onda foi feita. O comprimento de ligação para H_2 variou entre 0,2 Å e 8,0 Å e entre 1,0 u.a. e 24,0 u.a. para LiH.

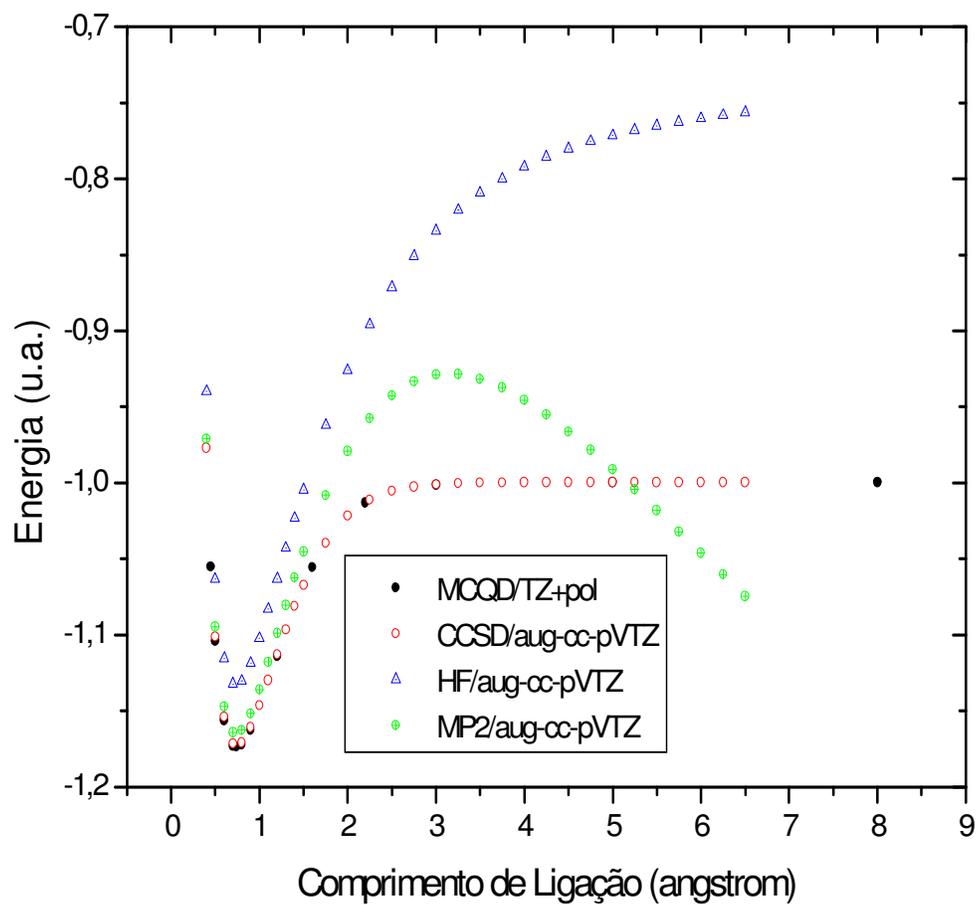


Figura 1- Curva de dissociação da molécula de H₂ construída com diferentes níveis de cálculo.

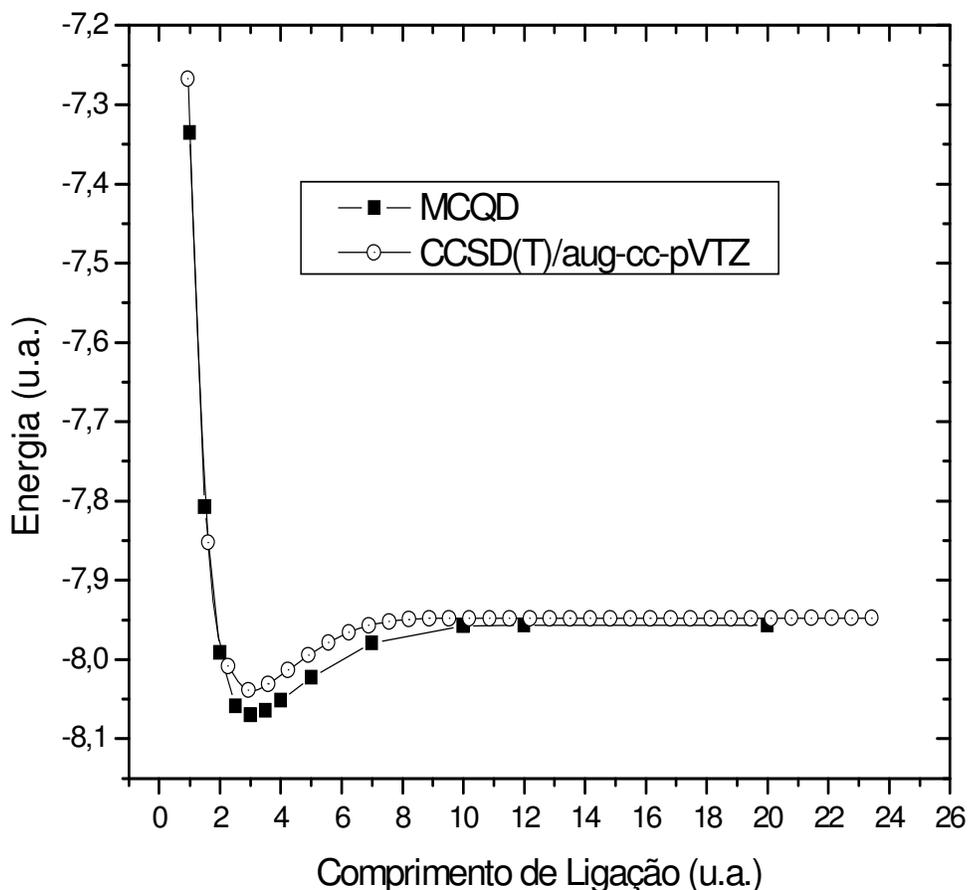


Figura 2 – Curva de dissociação da molécula de LiH com os métodos MCQD e Coupled Cluster (CC).

Ambas as figuras mostram uma excepcional concordância entre as curvas de potencial obtidas com MCQD e CC. É mostrado na Figura 1 que os métodos Hartree-Fock e perturbação de segunda ordem não descrevem a curva tão bem quanto os outros dois métodos. Embora a molécula de H₂ seja um sistema bem simples, o MCQD e CC atingiram o mínimo de energia em torno de -1,174 u.a. em

0,7 Å, bem próximos dos resultados corretos de -1,1744 u.a. para a energia do estado fundamental e comprimento de ligação 0,74 Å [127]. Observa-se também que as duas metodologias (CC e MCQD) dissociam corretamente a molécula de H₂, o mesmo não acontecendo com os outros dois métodos. Bem, mas novamente é possível questionar: este sistema é bem simples, o que deve acontecer para um sistema maior? Será que o método MCQD dissociará corretamente outros sistemas, sem otimizar a função de onda em cada ponto da geometria, mudando apenas o comprimento de ligação?

A Figura 2 apresenta apenas as curvas para LiH construídas com os métodos que melhor representaram a molécula de H₂: o MCQD e CC. Pode ser observada a mesma tendência da Figura 1, ou seja, os dois métodos dissociam a molécula de maneira bastante eficiente, sendo o MCQD mais preciso que o CC. Para o caso específico do ponto de mínimo da energia, o valor atingido pela simulação com MCQD e o valor exato da literatura [14] concordam muito bem, sendo -8,06994 u.a. e -8,0702 u.a., respectivamente. O comprimento de ligação encontrado também está muito próximo, sendo aproximadamente 3,0 u.a. o calculado e 3,015 u.a. o valor de equilíbrio experimental [14].

Como comentado na seção anterior na análise de potenciais de ionização, uma maneira de construir curvas mais precisas seria, por exemplo, utilizar vários valores de τ e extrapolar a energia para $\tau = 0$, além de uma boa função de correlação e otimização da função de onda em cada ponto da geometria. Esta idéia não é nova e foi aplicada para a molécula de Li₂ [22], porém, não se conhece nenhum outro trabalho que aponte nesta direção.

Esta é mais uma das aplicações realizadas neste trabalho com resultados surpreendentes. Este e outros resultados como cálculos de energias de excitação, afinidade eletrônica e curvas de potencial para moléculas mais complexas estão em andamento.

O próximo capítulo apresenta uma alternativa à função de onda com separação de spins: a teoria da matriz densidade. O formalismo da matriz densidade vinculado ao MCQV e MCQD são apresentados e comparações com a função de onda convencional são relatadas.

CAPÍTULO 3 – A TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQ

A função de onda convencional utilizada no MCQ é uma forma eficiente e criativa encontrada para calcular valores esperados como, por exemplo, a energia local, sem a dependência das funções de spin. Além das deficiências formais já apresentadas, a função com separação de spins não descreve estados quânticos puros. Para sistemas multieletrônicos, o estado quântico é descrito como uma superposição de estados e o resultado para a propriedade estudada é um valor médio ou mais provável de ser encontrado numa observação. Nessas circunstâncias, uma forma de sanar as deficiências formais e representar estados quânticos puros é através do conceito de teoria da matriz densidade [128,129], além da funcionalidade de suprimir as coordenadas e funções de spin e tornar possível o cálculo de valores esperados do sistema de interesse [67].

3.1. DEFINIÇÃO DA TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE

A teoria da matriz densidade foi introduzida no final da década de 20 por von Neumann [130] e Dirac [131] na discussão da mecânica quântica sobre sistemas em estados especificados incompletamente e, no início da década de 30, no estudo para descrever sistemas no esquema do método Hartree-Fock [132,133], onde a função de onda total é aproximada por um determinante de Slater. Löwdin generalizou o conceito para incluir o tratamento de funções de onda exatas ou aproximadas [134-136] permitindo simplificar e interpretar diretamente a descrição dos sistemas de muitas partículas.

Para calcular o valor médio de uma quantidade física, associada a um sistema e representada no espaço de configuração por um operador Hermitiano,

caracterizado pela função de onda normalizada, será introduzida uma série de matrizes densidades de várias ordens através das expressões [134,137]:

1ª ordem:

$$\gamma(\vec{q}_1' | \vec{q}_1) = N \int \Psi^*(\vec{q}_1', \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N, \quad (3.1)$$

2ª ordem:

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2' | \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \\ = \binom{N}{2} \int \Psi^*(\vec{q}_1', \vec{q}_2', \vec{q}_3, \dots, \vec{q}_N) \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \dots, \vec{q}_N) d\vec{q}_3 \dots d\vec{q}_N, \\ \vdots \end{aligned} \quad (3.2)$$

p-ésima ordem:

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{q}_1', \dots, \vec{q}_p' | \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_p) = \\ = \binom{N}{p} \int \Psi^*(\vec{q}_1', \dots, \vec{q}_p', \vec{q}_{p+1}, \dots, \vec{q}_N) \Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_p, \dots, \vec{q}_N) d\vec{q}_{p+1} \dots d\vec{q}_N, \\ \vdots \end{aligned} \quad (3.3)$$

n-ésima ordem:

$$\Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2', \dots, \vec{q}_N' | \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \Psi^*(\vec{q}_1', \vec{q}_2', \dots, \vec{q}_N') \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N). \quad (3.4)$$

Estas matrizes densidades são hermitianas e anti-simétricas, ou seja, para o caso particular da matriz densidade de segunda ordem:

$$\Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2' | \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Gamma^*(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1', \vec{q}_2'), \quad (3.5)$$

$$\hat{P}_{12} \Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2' | \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2' | \vec{q}_2, \vec{q}_1) = -\Gamma(\vec{q}_1', \vec{q}_2' | \vec{q}_1, \vec{q}_2), \quad (3.6)$$

sendo \hat{P}_{12} o operador de permutação dos elétrons 1 e 2 com coordenadas \vec{q}_1 e \vec{q}_2 , respectivamente.

De especial importância são os elementos da diagonal:

$$\gamma(\vec{q}_1) = \gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_1) \quad (3.7)$$

$$\Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2 | \bar{q}_1, \bar{q}_2) = \Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2) \quad (3.8)$$

$$\vdots$$

e assim por diante, que são todos definidos positivos e simétricos em suas coordenadas. É possível também a interpretação física da matriz densidade. Os elementos da diagonal da matriz densidade têm interpretação física simples e direta [132]. Essa interpretação é imediata, considerando que $|\Psi(\bar{q})|^2 d\bar{q}$ é a probabilidade de encontrar o sistema num elemento de volume $d\bar{q}$ em torno do ponto \bar{q} do espaço de configurações. Assim, $\gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_1) d\bar{q}_1$ é a probabilidade de encontrar qualquer um dos elétrons do sistema no elemento de volume $d\bar{q}_1$, em torno do ponto \bar{r}_1 e coordenada de spin ξ_1 , com todas as demais partículas assumindo coordenadas espaciais e de spin arbitrárias; $\Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2 | \bar{q}_1, \bar{q}_2) d\bar{q}_1 d\bar{q}_2$ é a probabilidade de encontrar um dos elétrons do sistema no elemento de volume $d\bar{q}_1$, em torno do ponto \bar{r}_1 e coordenada de spin ξ_1 , e outro elétron no elemento de volume $d\bar{q}_2$, em torno do ponto \bar{r}_2 e coordenada de spin ξ_2 , com todas as outras partículas em posições espaciais e de spin arbitrárias. É importante observar que os elementos diagonais são suficientes para descrever fisicamente o espaço de configurações, porém, os elementos fora da diagonal são necessários para preservar o caráter complementar da situação física [134].

Além disso, de acordo com as equações (3.1), (3.2) e (3.3), e sucessivamente para as matrizes densidades de ordem superior a p, os resultados das integrais totais das matrizes densidades são obtidos de suas próprias definições, ou seja:

$$\int \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_1) d\bar{q}_1 = N, \quad (3.9)$$

$$\int \Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2 | \bar{q}_1, \bar{q}_2) d\bar{q}_1 d\bar{q}_2 = \binom{N}{2} = \frac{1}{2!} N(N-1), \quad (3.10)$$

$$\vdots$$

$$\int \Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_p | \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_p) d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_p = \binom{N}{p}. \quad (3.11)$$

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. Como as matrizes densidades em (3.1) a (3.4) são anti-simétricas, elas serão identicamente nulas se duas ou mais coordenadas forem iguais. Em particular, para o elemento diagonal dado por (3.8) tem-se que:

$$\Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_1) = 0, \quad (3.12)$$

mostrando que, para pequenas distâncias, a exigência de anti-simetria leva a um efeito de correlação que manterá fortemente as partículas com spins paralelos separadas. Este fenômeno geral, que é uma importante consequência do princípio de anti-simetria de Pauli, primeiro verificado para elétrons livres, é denominado buraco de Fermi.

Para ilustrar o uso da matriz densidade, considere o valor esperado (energia média) do Hamiltoniano eletrônico composto pela soma dos operadores de energia cinética, energia de atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron, escrito em termos de matrizes densidades, dado pela equação abaixo:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = & -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_1) d\vec{q}_1 - \sum_{A=1}^{N_n} Z_A \int \frac{\gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_1)}{r_{1A}} d\vec{q}_1 + \\ & + \int \frac{\Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1, \vec{q}_2)}{r_{12}} d\vec{q}_1 d\vec{q}_2. \end{aligned} \quad (3.13)$$

O cálculo do valor esperado da energia exige o conhecimento das matrizes densidades de primeira e segunda ordem. As interações de Coulomb utilizam apenas os elementos da diagonal $\gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_1)$ e $\Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1, \vec{q}_2)$, pois os operadores

são multiplicativos, enquanto que no cálculo da energia cinética dos elétrons é utilizado o elemento fora da diagonal $\gamma(\bar{q}_1' | \bar{q}_1)$.

De particular interesse neste trabalho é a utilização de orbitais Hartree-Fock, que, subseqüentemente, leva à definição de matrizes densidades de Fock-Dirac [2,132,138]. A imposição da exigência de anti-simetria de um sistema resulta em certas simplificações no formalismo da matriz densidade. Considere, por exemplo, a função de onda para um sistema de duas partículas:

$$\Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\bar{q}_1) & \phi_1(\bar{q}_2) \\ \phi_2(\bar{q}_1) & \phi_2(\bar{q}_2) \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

com a condição de ortonormalidade

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.15)$$

A matriz densidade de primeira ordem, dada pela equação (3.1), usando a equação (3.14), será expressa através da equação:

$$\gamma(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) = 2 \int \Psi^*(\bar{q}_1', \bar{q}_2) \Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2) d\bar{q}_2 \quad (3.16)$$

que, utilizando a condição de ortonormalidade dos spin-orbitais, será dada por:

$$\gamma(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) = \phi_1^*(\bar{q}_1') \phi_1(\bar{q}_1) + \phi_2^*(\bar{q}_1') \phi_2(\bar{q}_1). \quad (3.17)$$

Isto é facilmente estendido para a função de onda anti-simétrica de N partículas, ou seja,

$$\gamma(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\bar{q}_1') \phi_i(\bar{q}_1). \quad (3.18)$$

Considerando a idéia acima para a matriz densidade de primeira ordem, a matriz densidade de segunda ordem, expressa pela equação (3.2), será dada por:

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{q}_1', \bar{q}_2' | \bar{q}_1, \bar{q}_2) &= 2 \Psi^*(\bar{q}_1', \bar{q}_2') \Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2) = \phi_1^*(\bar{q}_1') \phi_2^*(\bar{q}_2') \phi_1(\bar{q}_1) \phi_2(\bar{q}_2) + \\ &+ \phi_1^*(\bar{q}_2') \phi_2^*(\bar{q}_1') \phi_2(\bar{q}_1) \phi_1(\bar{q}_2) - \phi_2^*(\bar{q}_1') \phi_1^*(\bar{q}_2') \phi_1(\bar{q}_1) \phi_2(\bar{q}_2) \\ &- \phi_1^*(\bar{q}_1') \phi_2^*(\bar{q}_2') \phi_2(\bar{q}_1) \phi_1(\bar{q}_2). \end{aligned} \quad (3.19)$$

A equação (3.19) pode ainda ser reescrita através da matriz densidade de primeira ordem, ou seja,

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2 | \bar{q}_1, \bar{q}_2) &= \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_1)\gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_2) - \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_2)\gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_1) = \\ &= \begin{vmatrix} \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_1) & \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_2) \\ \gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_1) & \gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_2) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

É interessante notar que a relação (3.20) é geral e válida para funções de onda anti-simétricas de N partículas, ou seja, a matriz densidade de primeira ordem determina as matrizes densidades de todas as ordens. Assim, a matriz densidade de ordem N pode ser expressa por:

$$\Gamma(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) = \begin{vmatrix} \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_1) & \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_2) & \dots & \gamma(\bar{q}_1 | \bar{q}_N) \\ \gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_1) & \gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_2) & \dots & \gamma(\bar{q}_2 | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma(\bar{q}_N | \bar{q}_1) & \gamma(\bar{q}_N | \bar{q}_2) & \dots & \gamma(\bar{q}_N | \bar{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.21)$$

Este resultado será importante para o desenvolvimento do algoritmo construído para a matriz densidade associada aos métodos MCQV e MCQD. Além disso, o estudo de casos particulares deste algoritmo permitiu uma formulação analítica exata para a matriz densidade, construída com um determinante de Slater e orbitais Hartree-Fock, integrada nas coordenadas de spin e que será explorada posteriormente. As próximas seções trarão a vinculação formal e computacional da matriz densidade aos métodos MCQV e MCQD, além de resultados explorando tais associações e os métodos MCQ com a função de onda usual.

3.2. A MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQV

O cálculo de valores esperados no MCQV requer o uso de funções de onda que possibilitem o cancelamento das funções de spin. A fatoração do determinante

de Slater é a solução utilizada atualmente para efetuar as simulações, apesar de sua limitação teórica.

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

A independência da função 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 (ξ). Assim, a matriz densidade dependente apenas das coordenadas espaciais, \vec{r}' e \vec{r} , será dada por:

$$\begin{aligned} \int \Gamma(\vec{r}' \xi | \vec{r} \xi) d\xi &= \int \Gamma(\vec{r}'_1 \xi_1, \dots, \vec{r}'_N \xi_N | \vec{r}_1 \xi_1, \dots, \vec{r}_N \xi_N) d\xi_1 \dots d\xi_N = \\ &= \Gamma(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2, \dots, \vec{r}'_N | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Gamma(\vec{r}' | \vec{r}), \end{aligned} \quad (3.22)$$

considerando, neste caso, que $(\vec{r}' \xi | \vec{r} \xi) = (\vec{r}'_1 \xi_1, \dots, \vec{r}'_N \xi_N | \vec{r}_1 \xi_1, \dots, \vec{r}_N \xi_N)$. Da mesma forma que no caso da função de onda fatorada, o gradiente e o laplaciano da matriz densidade independente das coordenadas de spin são apresentados no Apêndice D.

Para que o método Monte Carlo Quântico, como descrito na seção 2.1, associado à matriz densidade seja aplicado na resolução da integral dada pela equação (2.2), algumas modificações precisam ser consideradas. Primeiro, será convencionalizado que o operador Hamiltoniano agirá apenas nas coordenadas \vec{q} , sendo, portanto, possível escrever o complexo conjugado da função de onda dependente de outra coordenada distinta \vec{q}' com o intuito de preservá-la da ação de qualquer operador (no caso o operador diferencial). Assim, o valor esperado da energia pode ser descrito como:

$$\langle E \rangle_{\text{MCQV}} = \frac{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \hat{H} \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}}{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}}. \quad (3.23)$$

Multiplicando e dividindo o lado esquerdo do Hamiltoniano por $\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})$, a equação (3.23) pode ser expressa por:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_{\text{MCQV}} &= \frac{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \frac{\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})}{\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})} \hat{H} \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}}{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}} = \\ &= \frac{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q}) \frac{\hat{H} \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})}{\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})} d\bar{q}}{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

sendo possível a passagem da função de onda com coordenadas modificadas para a direita do operador Hamiltoniano, pois este opera somente nas coordenadas \bar{q} . Utilizando a definição de matriz densidade e o conceito de amostragem preferencial, definindo:

$$\begin{aligned} \frac{f(\bar{q}', \bar{q})}{g(\bar{q}', \bar{q})} &= \left(\frac{\hat{H} \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})}{\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})} \right) = \left(\frac{\hat{H} \Gamma(\bar{q}' | \bar{q})}{\Gamma(\bar{q}' | \bar{q})} \right) = E_L(\bar{q}', \bar{q}), \\ g(\bar{q}', \bar{q}) &= \frac{\Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q})}{\int \Psi_T^*(\bar{q}') \Psi_T(\bar{q}) d\bar{q}} = \frac{\Gamma(\bar{q}' | \bar{q})}{\int \Gamma(\bar{q}' | \bar{q}) d\bar{q}}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

chega-se a expressão para o valor médio da energia:

$$\langle E \rangle_{\text{MCQV}} = \int E_L(\bar{q}', \bar{q}) \left(\frac{\Gamma(\bar{q}' | \bar{q})}{\int \Gamma(\bar{q}' | \bar{q}) d\bar{q}} \right) d\bar{q}, \quad (3.26)$$

sendo $E_L(\bar{q}', \bar{q})$ a energia local do sistema de interesse. Observa-se na equação (3.26) que a integração é feita nas coordenadas espaciais e de spin. Lembrando que as funções de spin precisam ser eliminadas para que o cálculo do valor esperado

possa ser efetuado, a última equação pode ser reescrita em termos da matriz densidade dependente apenas das coordenadas espaciais, ou seja,

$$\langle E \rangle_{\text{MCQV}} = \int E_L(\vec{r}', \vec{r}) \left(\frac{\Gamma(\vec{r}' | \vec{r})}{\int \Gamma(\vec{r}' | \vec{r}) d\vec{r}} \right) d\vec{r}, \quad (3.27)$$

com

$$E_L(\vec{r}', \vec{r}) = \left(\frac{\hat{H}\Gamma(\vec{r}' | \vec{r})}{\Gamma(\vec{r}' | \vec{r})} \right). \quad (3.28)$$

Nota-se 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 (3.27), isto é, $\Gamma(\vec{r}' | \vec{r}) = \Gamma(\vec{r} | \vec{r})$. Este caso especial permite a construção de um algoritmo computacional efetivo, aqui denominado de “força bruta”, para a descrição da matriz densidade construída com um determinante de Slater associada ao método MCQV e, posteriormente, ao MCQD (Apêndice E).

Análogo ao caso do MCQV com a função de onda convencional, o teorema do valor médio e o conceito de amostragem preferencial do Monte Carlo permitem encontrar uma expressão para o valor esperado da energia na forma de uma média ponderada da energia local:

$$\langle E \rangle = \left(\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\vec{r}_i) \right)_{Q(\vec{r}|\vec{r})} = \langle E_L \rangle_{Q(\vec{r}|\vec{r})}, \quad (3.29)$$

sendo M o número de pontos utilizados para o cálculo da média. Essa média é obtida de uma população de pontos distribuídos segundo a função de distribuição:

$$Q(\vec{r} | \vec{r}) = \frac{\Gamma(\vec{r} | \vec{r})}{\int \Gamma(\vec{r} | \vec{r}) d\vec{r}}. \quad (3.30)$$

De mesma forma, o erro associado ao cálculo pode ser estimado através do desvio padrão:

$$\sigma = \left(\langle E_L^2 \rangle_{Q(\vec{r}|\vec{r})} - \langle E_L \rangle_{Q(\vec{r}|\vec{r})}^2 \right)^{1/2}, \quad (3.31)$$

agora com a amostragem sendo realizada através da função de distribuição dada pela equação (3.30).

Em suma, a equação (3.29) 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. Além disso, este cálculo pode ser realizado de forma bastante eficiente, sendo feita a associação do algoritmo de Metropolis para a amostragem dos pontos no espaço de configurações e a taxa de rejeição destas configurações sendo reduzida através do formalismo de Fokker-Planck adaptados à matriz densidade.

Considerando os mesmos passos do formalismo de Fokker-Planck dados na

seção (2.1), a convergência para a densidade estacionária $Q(\vec{r} | \vec{r}) = \frac{\Gamma(\vec{r} | \vec{r})}{\int \Gamma(\vec{r} | \vec{r}) d\vec{r}}$

será dada quando a i-ésima componente do vetor velocidade for expressa através da equação:

$$\begin{aligned} \vec{F}_i(\vec{r}) &= 2 \frac{1}{\Psi(\vec{r})} \nabla_i \Psi(\vec{r}) = 2 \frac{\Psi^*(\vec{r}')}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})} \nabla_i \Psi(\vec{r}) = 2 \frac{\nabla_i \Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})} = \\ &= 2 \frac{\nabla_i \Gamma(\vec{r}' | \vec{r})}{\Gamma(\vec{r}' | \vec{r})}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

As coordenadas foram modificadas para que a operação do gradiente seja somente sobre \vec{r} . Após a ação do gradiente, as coordenadas são restauradas à notação original, ou seja, $\vec{r}' = \vec{r}$.

O deslocamento dos elétrons de um ponto $\vec{r} \rightarrow \vec{r}''$, adequado ao MCQV e a teoria da matriz densidade, é expresso da mesma forma que o movimento convencional:

$$\vec{r}''(t) = \vec{r}(t) + D\vec{F}(\vec{r}(t))\delta t + \chi\sqrt{\delta t}, \quad (3.33)$$

sendo δt o tamanho do passo no tempo da simulação, χ uma variável aleatória proveniente de uma distribuição gaussiana com média zero e variância igual a $2D\delta t$, sendo D a constante de difusão. Este movimento, somado ao algoritmo de Metropolis, deslocará os pontos preferencialmente para regiões com maior probabilidade, proporcionando regiões mais significativas para o cálculo da média.

A taxa de aceitação de um movimento da região \vec{r} para a região \vec{r}'' será expressa de acordo com:

$$A(\vec{r}'', \vec{r}) = \min(1, T(\vec{r}'', \vec{r})), \quad (3.34)$$

sendo

$$T(\vec{r}'', \vec{r}) = \frac{G(\vec{r}, \vec{r}''; \delta t)\Gamma(\vec{r}'' | \vec{r}'')}{G(\vec{r}'', \vec{r}; \delta t)\Gamma(\vec{r} | \vec{r})}, \quad (3.35)$$

com

$$G(\vec{r}'', \vec{r}; \delta t) = (4\pi D\delta t)^{-3N/2} e^{\left[-(\vec{r}'' - \vec{r} - D\delta t\vec{F}(\vec{r}))^2 / 4D\delta t\right]}. \quad (3.36)$$

As mesmas considerações e interpretações relacionadas ao MCQV usual podem ser feitas ao MCQV vinculado a matriz densidade (MCQV-md). Como neste método muitas vezes torna-se necessário testar várias funções de onda guias, uma saída é mais uma vez considerar o MCQD, agora com a matriz densidade como alternativa à função de onda usual. Um simples algoritmo do MCQV-md é discutido no Apêndice F.

A próxima seção explora o possível vínculo consistente física e matematicamente entre o MCQD e a teoria da matriz densidade. Embora a supressão das funções de spins seja por si só uma excelente condição de

exequibilidade aos cálculos MCQ com matriz densidade, postulados fundamentais da mecânica quântica também são satisfeitos pela teoria: a indistinguibilidade eletrônica e a exigência de anti-simetria das partículas, tornando esta associação uma interessante proposta para cálculos quânticos dentro desta classe de métodos.

3.3. A MATRIZ DENSIDADE E O MÉTODO MCQD

Para que a matriz densidade, considerando-a independente das funções de spin, seja vinculada ao MCQD (MCQD-md), exigem-se algumas adaptações quando comparada ao MCQD usual. Para tanto, a equação de Schrödinger dependente do tempo, equação (2.46), já com a amostragem preferencial incorporada, passa a ter a seguinte forma:

$$\frac{\partial \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) - \frac{1}{2} \nabla (\Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) F(\vec{r})) + (E_T - E_L) \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau), \quad (3.37)$$

com

$$\Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) = \Omega_0(\vec{r}' | \vec{r}) \Omega(\vec{r}' | \vec{r}; \tau), \quad (3.38)$$

sendo $\Omega_0(\vec{r}' | \vec{r})$ uma função densidade guia e $\Omega(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)$ a densidade dependente do tempo. A matriz $\Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)$, que tem o mesmo papel de $f(\vec{q}; \tau)$ na equação (2.46) convergirá para a matriz densidade exata quando τ tender para o infinito.

A equação de Fokker-Planck correspondente à matriz densidade pode ser escrita como

$$\frac{\partial \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\partial \tau} = \sum_i \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \vec{F}_i(\vec{r}) \right) \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau). \quad (3.39)$$

Então, para que o estado estacionário seja obtido via equação (3.39), considera-se

$$\frac{\partial \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\partial \tau} = 0 \text{ e, portanto,}$$

$$\sum_i \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \vec{F}_i(\vec{r}) \right) \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) = 0, \quad (3.40)$$

ou seja, cada elemento do somatório deve ser nulo. Logo, expandindo e reagrupando os termos da equação (3.40), chega-se a equação diferencial de segunda ordem:

$$\frac{\partial^2 \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\partial \vec{r}_i^2} = \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) \frac{\partial \vec{F}_i(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_i(\vec{r}) \frac{\partial \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\partial \vec{r}_i}. \quad (3.41)$$

Analogamente, a i -ésima componente do vetor velocidade será dada em termos da matriz densidade através de:

$$\begin{aligned} \vec{F}_i(\vec{r}) &= \frac{\nabla_i \Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)}{\Lambda(\vec{r}' | \vec{r}; \tau)} = \frac{\nabla_i \Omega_0^2(\vec{r}' | \vec{r})}{\Omega_0^2(\vec{r}' | \vec{r})} = 2 \frac{\Omega_0(\vec{r}' | \vec{r}) \nabla_i \Omega_0(\vec{r}' | \vec{r})}{\Omega_0^2(\vec{r}' | \vec{r})} = \\ &= 2 \frac{\nabla_i \Omega_0(\vec{r}' | \vec{r})}{\Omega_0(\vec{r}' | \vec{r})}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

considerado aqui que $\Omega(\vec{r}' | \vec{r}; \tau) \rightarrow \Omega_0(\vec{r}' | \vec{r})$, ou seja, a matriz densidade dependente do tempo tende ao estado estacionário quando a simulação prosseguir indefinidamente.

A similaridade entre a equação (3.39) e a equação de Fokker-Planck apresentada na seção (2.1) faz com que a função de Green aproximada para o termo de difusão seja dada por:

$$G_{\text{dif}}(\vec{r}'', \vec{r}; \delta\tau) = (4\pi D \delta\tau)^{-3N/2} e^{-[\vec{r}'' - \vec{r} - D\delta\tau \vec{F}(\vec{r}'')]^2 / (4D\delta\tau)}, \quad (3.43)$$

com \vec{r}'' e \vec{r} posições distintas no espaço de coordenadas. A equação (3.43) é idêntica à original descrita pela equação (2.50). Assim, os deslocamentos das partículas sujeitas à matriz densidade são preditas por:

$$\vec{r}''(\tau + \delta\tau) = \vec{r}(\tau) + D\delta\tau \vec{F}(\vec{r}(\tau)) + \eta \sqrt{\delta\tau}, \quad (3.44)$$

onde $\delta\tau$ é o passo no tempo usado para o deslocamento e η uma variável aleatória proveniente de uma distribuição gaussiana com média zero e variância $2D\delta\tau$.

Similar ao tratamento dado à função com separação de spins como função guia através da densidade $f(\bar{q}; \tau)$, a condição de balanceamento detalhado deve ser satisfeita pelo algoritmo de Metropolis e a probabilidade de transição será definida como:

$$w(\bar{r}'', \bar{r}; \delta\tau) = \frac{G_{\text{dif}}(\bar{r}, \bar{r}''; \delta t) \Omega_0(\bar{r}'' | \bar{r}'')}{G_{\text{dif}}(\bar{r}'', \bar{r}; \delta t) \Omega_0(\bar{r} | \bar{r})}, \quad (3.45)$$

onde os elementos da diagonal serão utilizados obedecendo ao algoritmo de “força bruta” com $\Omega_0(\bar{r}' | \bar{r}) = \Omega_0(\bar{r} | \bar{r})$.

A função de Green para o processo de ramificação com matriz densidade é representada pela mesma expressão usada pelo MCQD convencional, já que a equação fundamental representa um processo de cinética de primeira ordem:

$$\frac{\partial \Lambda(\bar{r}' | \bar{r}; \tau)}{\partial \tau} = -(E_L - E_T) \Lambda(\bar{r}' | \bar{r}; \tau), \quad (3.46)$$

e a função de Green é dada análoga à equação (2.61), ou seja,

$$G_B(\bar{r}'', \bar{r}; \tau_{\text{ef}}) = e^{\left[-\frac{1}{2}(\bar{S}(\bar{r}) + \bar{S}(\bar{r}'')) + E_T \right] \tau_{\text{ef}}}, \quad (3.47)$$

sendo $\bar{S}(\bar{r})$ análogo à equação (2.59) da seção (2.2.1) e τ_{ef} o passo no tempo efetivo.

O cálculo do valor esperado é realizado através da mesma expressão para o MCQV, ou seja,

$$\langle E \rangle = \int E_L(\bar{r}, \bar{r}) \left(\frac{\Gamma(\bar{r} | \bar{r})}{\int \Gamma(\bar{r} | \bar{r}) d\bar{r}} \right) d\bar{r}, \quad (3.48)$$

em que $E_L(\bar{r}, \bar{r})$ é a energia local do sistema. Similarmente, o teorema do valor médio e o conceito de amostragem transformam a integral acima em um cálculo de média da energia local

$$\langle E \rangle = \left(\lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\vec{r}_i) \right)_{Q(\vec{r}|\vec{r})} = \langle E_L \rangle_{Q(\vec{r}|\vec{r})}, \quad (3.49)$$

com o número de pontos M distribuídos através de $Q(\vec{r}|\vec{r})$.

O algoritmo UNR [30] também foi adaptado para a matriz densidade com o intuito de garantir maior estabilidade e confiabilidade às simulações.

Por fim, a inclusão do fator correlação na matriz densidade não necessita de nenhuma mudança drástica no esquema de cálculo, sendo necessárias poucas alterações nas expressões de energia cinética e gradiente. Esta estratégia pode ser incorporada tanto no MCQV quanto no MCQD, bastando para isto escrever a matriz densidade como função guia multiplicada pela função densidade de correlação (Apêndice D), sem adicionar tempo computacional significativo às simulações. Um algoritmo básico do MCQD-md é apresentado no Apêndice G.

3.4. RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados obtidos para atestar a viabilidade da incorporação da matriz densidade no MCQ. Primeiramente, duas expressões analíticas são propostas como alternativas ao algoritmo de “força bruta” apresentado no Apêndice E. Estas duas formulações são originadas através do estudo de casos especiais deste algoritmo, sendo dado um simples exemplo para duas partículas. Em seguida, são estudados sistemas de dois elétrons, a saber, o estado fundamental de He e H₂ e certos estados excitados, além da discussão de possíveis diferenças e semelhanças entre a teoria da matriz densidade e a técnica de separação de spins convencional. Além disso, o efeito de correlação eletrônica será tratado de duas formas no MCQ com matriz densidade: através da utilização de

funções explicitamente correlacionadas e da associação entre o MCQV e a teoria de perturbação.

3.4.1. FORMULAÇÃO TEÓRICA PARA A INTEGRAÇÃO DA MATRIZ DENSIDADE NAS COORDENADAS DE SPIN

Um algoritmo utilizando “força bruta” foi desenvolvido para descrever a matriz densidade de ordem N através da multiplicação de determinantes de Slater (equação (3.4)) ou, equivalentemente, através da matriz densidade de ordem N representada por matrizes densidades de primeira ordem (ver Apêndice E).

Estudando casos especiais deste algoritmo viu-se que os resultados assemelhavam-se a uma soma do produto de determinantes, sendo um dependente de spin α e o outro dependente de spin β . Com isso, duas formulações analíticas e, conseqüentemente, outros dois novos algoritmos são propostos.

O primeiro algoritmo alternativo ao “força bruta” proposto é baseado na matriz densidade de primeira ordem dada através da expressão:

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) &= \sum_{k=1}^N \phi_k(\bar{q}_i) \phi_k(\bar{q}_j) = \sum_{k=1}^{N_\alpha} \phi_k(\bar{q}_i) \phi_k(\bar{q}_j) + \sum_{m=1}^{N_\beta} \bar{\phi}_m(\bar{q}_i) \bar{\phi}_m(\bar{q}_j) = \\ &= \gamma_\alpha(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) + \gamma_\beta(\bar{q}_i, | \bar{q}_j). \end{aligned} \quad (3.50)$$

e é representado pela fórmula geral:

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N | \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) &= \\ &= \sum_{i=1}^{N_\beta+1} \dots \sum_{\substack{z=N_\alpha \\ z>y}}^N \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq i \\ I \neq z}}^{N_\alpha+1} \dots \sum_{\substack{Z=N_\beta \\ Z \neq i \\ Z \neq z \\ Z > Y}}^N \left| \begin{array}{ccc} \gamma_\alpha(\bar{r}_i | \bar{r}_i) & \dots & \gamma_\alpha(\bar{r}_i | \bar{r}_z) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{r}_z | \bar{r}_i) & \dots & \gamma_\alpha(\bar{r}_z | \bar{r}_z) \end{array} \right| \left| \begin{array}{ccc} \gamma_\beta(\bar{r}_i | \bar{r}_i) & \dots & \gamma_\beta(\bar{r}_i | \bar{r}_z) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\beta(\bar{r}_z | \bar{r}_i) & \dots & \gamma_\beta(\bar{r}_z | \bar{r}_z) \end{array} \right| \end{aligned} \quad (3.51)$$

sendo o primeiro determinante de tamanho $N_\alpha \times N_\alpha$ e o segundo determinante $N_\beta \times N_\beta$ e considerando, agora, apenas as coordenadas espaciais, já que a matriz densidade

original foi integrada nas coordenadas de spin. Paralelamente, também foi proposta uma fórmula geral para a matriz densidade integrada nas coordenadas de spin em função de spin-orbitais α e β , porém, esta equação é válida quando as coordenadas $\vec{r}_i = \vec{r}_i$, ou seja, a equação abaixo é um caso particular de (3.51). Assim, a matriz densidade representada através de spin-orbitais será dada por:

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \\ &= \sum_{i=1}^{N_{\beta}+1} \dots \sum_{\substack{z=N_{\alpha} \\ z>y}}^N \sum_{\substack{I=1 \\ I \neq i \\ I \neq z}}^{N_{\alpha}+1} \dots \sum_{\substack{Z=N_{\beta} \\ Z \neq i \\ Z \neq z \\ Z > Y}}^N \left| \begin{array}{ccc} \phi_1(\vec{r}_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_Z) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N_{\alpha}}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{N_{\alpha}}(\vec{r}_Z) \end{array} \right|^2 \left| \begin{array}{ccc} \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) & \dots & \bar{\phi}_1(\vec{r}_Z) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{\phi}_{N_{\beta}}(\vec{r}_1) & \dots & \bar{\phi}_{N_{\beta}}(\vec{r}_Z) \end{array} \right|^2, \end{aligned} \quad (3.52)$$

sendo $1, \dots, N_{\alpha}$ o número de orbitais com spin α , $1, \dots, N_{\beta}$ o número de orbitais com spin β e os determinantes com as mesmas dimensões citadas acima.

Somente os termos diferentes de zero após a integração da matriz densidade nas coordenadas de spin estão contemplados nas expressões (3.51) e (3.52). Estas expressões não apresentam uma forma trivial de programação e são simplificações do algoritmo de “força bruta”. Abaixo segue um exemplo para um sistema com duas partículas distintas, dois elétrons, por exemplo.

Seja a matriz densidade de primeira ordem dada por:

$$\gamma(\vec{q}_i | \vec{q}_j) = \gamma_{\alpha}(\vec{q}_i | \vec{q}_j) + \gamma_{\beta}(\vec{q}_i | \vec{q}_j) = \phi_1(\vec{q}_i) \phi_1(\vec{q}_j) + \bar{\phi}_1(\vec{q}_i) \bar{\phi}_1(\vec{q}_j) \quad (3.53)$$

e a matriz densidade de ordem N ($N = 2$) dada pela expressão:

$$\Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \begin{vmatrix} \gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_1) & \gamma(\vec{q}_1 | \vec{q}_2) \\ \gamma(\vec{q}_2 | \vec{q}_1) & \gamma(\vec{q}_2 | \vec{q}_2) \end{vmatrix}. \quad (3.54)$$

Substituindo (3.53) em (3.54)

$$\Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1, \vec{q}_2) = \begin{vmatrix} \gamma_{\alpha}(\vec{q}_1 | \vec{q}_1) + \gamma_{\beta}(\vec{q}_1 | \vec{q}_1) & \gamma_{\alpha}(\vec{q}_1 | \vec{q}_2) + \gamma_{\beta}(\vec{q}_1 | \vec{q}_2) \\ \gamma_{\alpha}(\vec{q}_2 | \vec{q}_1) + \gamma_{\beta}(\vec{q}_2 | \vec{q}_1) & \gamma_{\alpha}(\vec{q}_2 | \vec{q}_2) + \gamma_{\beta}(\vec{q}_2 | \vec{q}_2) \end{vmatrix} \quad (3.55)$$

e utilizando propriedades de determinantes (ver Apêndice E), a matriz densidade será representada por:

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2, | \bar{q}_1, \bar{q}_2) = & \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} + \\ & + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Observa-se que o primeiro e o quarto determinante são nulos. Por exemplo, para o primeiro determinante, substituindo os spin-orbitais de (3.53), tem-se que:

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} = & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1)\gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) - \\ & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2)\gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) = \phi_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_2) - \\ & \phi_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_1) = 0. \end{aligned} \quad (3.57)$$

sendo $\gamma_\alpha(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) = \phi_1(\bar{q}_i)\phi_1(\bar{q}_j)$. Análogo para o quarto determinante, porém, com $\gamma_\beta(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) = \bar{\phi}_1(\bar{q}_i)\bar{\phi}_1(\bar{q}_j)$. Portanto,

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2, | \bar{q}_1, \bar{q}_2) = & \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) \end{vmatrix} = \\ = & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1)\gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) - \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_2)\gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) - \\ & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_2)\gamma_\beta(\bar{q}_2, | \bar{q}_1) + \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_1)\gamma_\alpha(\bar{q}_2, | \bar{q}_2) = \\ & \phi_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_1)\bar{\phi}_1(\bar{q}_2)\bar{\phi}_1(\bar{q}_2) + \bar{\phi}_1(\bar{q}_1)\bar{\phi}_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_2) - \\ & \bar{\phi}_1(\bar{q}_1)\bar{\phi}_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_2)\phi_1(\bar{q}_1) - \phi_1(\bar{q}_1)\phi_1(\bar{q}_2)\bar{\phi}_1(\bar{q}_2)\bar{\phi}_1(\bar{q}_1). \end{aligned} \quad (3.58)$$

Não é difícil verificar que integrando (3.58) nas coordenadas de spin, usando a restrição de ortogonalidade de spin-orbitais, a segunda e terceira parcela da última igualdade acima são nulas. Logo, a matriz densidade passa a depender somente das coordenadas espaciais, isto é:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \int_{\substack{\xi_1 = \xi_1 \\ \xi_2 = \xi_2}} \Gamma(\vec{q}_1, \vec{q}_2 | \vec{q}_1, \vec{q}_2) d\xi_1 d\xi_2 = \\
&= \phi_1(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1(\vec{r}_2) \bar{\phi}_1(\vec{r}_2) + \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) \phi_1(\vec{r}_2) = \\
&= \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) + \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^2 |\gamma_\alpha(\vec{r}_i | \vec{r}_i)| |\gamma_\beta(\vec{r}_j | \vec{r}_j)|,
\end{aligned} \tag{3.59}$$

com o tamanho dos determinantes sendo 1x1. Considerando o caso particular de $\vec{r}_i = \vec{r}_i$, a equação (3.59) torna-se:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1(\vec{r}_2) \bar{\phi}_1(\vec{r}_2) + \\
&+ \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1(\vec{r}_1) \phi_1(\vec{r}_2) \phi_1(\vec{r}_2) = \phi_1^2(\vec{r}_1) \bar{\phi}_1^2(\vec{r}_2) + \bar{\phi}_1^2(\vec{r}_1) \phi_1^2(\vec{r}_2) = \\
&= \sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^2 |\phi_1(\vec{r}_i)|^2 |\bar{\phi}_1(\vec{r}_j)|^2.
\end{aligned} \tag{3.60}$$

As duas últimas expressões representam as equações (3.51) e (3.52) para o caso de duas partículas.

É interessante notar que o estudo de casos especiais da integração da matriz densidade nas coordenadas de spin possibilitou duas formulações exatas, ou, mais ainda, simplificações do algoritmo utilizado para este fim, que é um fato que deve ser levado em consideração, já que as expressões (3.51) e (3.52) podem ser consideradas de caráter mais geral. Além disso, comparando as expressões (3.52) e (2.67) é possível observar que estas serão idênticas se a separação de spins for representada pela teoria da matriz densidade e considerar todas as permutações eletrônicas que são representadas pelos somatórios na equação (3.52).

Faz-se outra observação que a equação (3.51) só pode ser obtida usando orbitais Hartree-Fock na construção da matriz densidade de primeira ordem e, conseqüentemente, a matriz densidade de ordem N.

3.4.2. RESULTADOS PARA SISTEMAS DE DOIS ELÉTRONS

Uma adequada aplicação inicial seria comparar o desempenho do MCQD convencional e o uso da matriz densidade em um sistema fortemente dependente de spin. Por outro lado, é conhecido que a separação de spins não representa adequadamente estados singletos [9] e dois sistemas mais simples foram testados: a) H_2 no estado fundamental $X^1 \sum_g^+$ e os estados excitados $B^1 \sum_u^+$ e $^3 \sum_u^+$; b) He no estado fundamental 1S e estados excitados 1S e 3S . Enquanto os estados fundamental e tripleto são bem representados pela matriz densidade e separação de spins, o estado singleto não possui uma representação adequada e seria necessário pelo menos dois determinantes de Slater para uma boa descrição.

A matriz densidade utilizando a separação de spins para um estado singleto, com uma função de onda para dois elétrons com dois orbitais (ϕ_a e ϕ_b), produz a equação:

$$\Omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_2), \quad (3.61)$$

enquanto a matriz densidade escrita para um estado singleto, representada por um determinante de Slater completo, é dada por:

$$\Omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2 | \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\phi_a^*(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b^*(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_2) + \phi_a^*(\vec{r}_2)\phi_a(\vec{r}_2)\phi_b^*(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_1)}{2}. \quad (3.62)$$

A distribuição representada pela equação (3.61) localiza cada elétron em um simples orbital, ϕ_a ou ϕ_b , enquanto a equação (3.62) aponta para uma densidade média. Se $\phi_a = \phi_b$, as equações (3.61) e (3.62) representam a mesma distribuição, caso contrário, as distribuições são diferentes e o caráter indistinguível da distribuição eletrônica é introduzido. Considerando o procedimento convencional para determinar a energia média de distribuições dadas pelas equações (3.61) e (3.62), a energia eletrônica resultante incluirá as energias de um elétron e de

repulsão eletrônica de Coulomb, de modo algum a energia eletrônica de troca afetará o resultado final. É bem conhecido que só um determinante de Slater não fornece, para este caso, toda a simetria possuída pela função de onda correta [9]. A ausência da descrição eletrônica correta remove os efeitos de troca como identificado pelo simples produto de uma função espacial simétrica com uma função de spin anti-simétrica. Então, a aplicação do MCQD para He e H₂ não deveria produzir a energia correta para cada um dos respectivos estados excitados ¹S e B¹Σ_u⁺. A principal diferença, se existir alguma, entre aplicações adequadas de ambas as densidades é que a amostragem do espaço dada pela equação (3.62) difere da equação (3.61).

Outro aspecto importante surge quando se compara a descrição formal do MCQD usual e o MCQD e teoria da matriz densidade (MCQD-md). A função densidade (ou matriz densidade) definida por $\Lambda(\vec{r}'|\vec{r};\tau) = \Omega_0(\vec{r}'|\vec{r})\Omega(\vec{r}'|\vec{r};\tau)$ representa a densidade das configurações e, conseqüentemente, deveria ser sempre positiva. Após a integração nas coordenadas de spin a função densidade resultante na equação satisfaz esta condição e nenhum outro cuidado é necessário. A aproximação do nó fixo [22] usada pelo MCQD convencional ilude a possibilidade da densidade das configurações ser negativa, restringindo a simulação para imitar a superfície nodal da função guia. Não é permitido que as configurações cruzem os nós com o intuito de prevenir possíveis densidades negativas. Então, as propriedades nodais da função guia são usadas como referência para a simulação. No MCQD-md nenhum tratamento especial é usado para os nós da densidade guia e possíveis diferenças entre ambos os métodos podem surgir por esta particular diferença.

Para testar o desempenho do presente formalismo, a transição entre estados fundamental e excitado foram simuladas usando ambas as formulações do MCQD

considerando um único determinante de Slater usando separação de spins e matriz densidade.

O algoritmo UNR, já descrito anteriormente, foi adaptado em ambos os modelos. As funções de onda testes para todos os estados de He são dadas por conjuntos de base construídos com STO-15G [139] otimizados no nível Hartree-Fock restrito de camada aberta (ROHF). Nenhuma função de correlação foi usada. Os orbitais atômicos de He otimizados para os estados fundamental e singleto são dados por: $1s = 0,31592.1s(2,60825) + 0,64770.1s'(1,37778) + 0,13458.2s(2,22320) - 0,06355.2s'(2,70843)$ e $2s = -3,95279.1s(2,60825) + 9,30954.1s'(1,37778) - 9,23599.2s(2,22320) + 3,36674.2s'(2,70843)$; para o estado tripleto são dados por: $1s = 0,98958.1s(2,00216) - 0,00107.1s'(1,37778) - 0,00710.2s(2,22320) + 0,05821.2s'(0,61420)$ e $2s = -0,23862.1s(2,00216) + 0,01754.1s'(1,37778) - 0,12272.2s(2,22320) + 1,07307.2s'(0,61420)$. Os números entre parênteses correspondem aos expoentes otimizados das respectivas funções de Slater.

As simulações foram executadas com 500 configurações previamente obtidas de uma simulação MCQV. As configurações foram movidas por um milhão de passos, apenas um pequeno passo no tempo foi considerado ($\tau = 0,01$) para cada estado eletrônico e a taxa de aceitação das simulações ficou próxima de 0,99.

A Tabela 5 apresenta os resultados para He usando MCQD e MCQD-md e compara as energias calculadas com os resultados teóricos exatos de Pekeris [140].

Tabela 5 – Energias (u.a.) para o estado fundamental e dois estados excitados de He obtidas com MCQD convencional e MCQD-md.

Configuração	Estado	MCQD	MCQD-md	Ref. [140]
$1s^2$	1S	-2,903104	-2,903104	-2,903724
$1s^1 2s^1$	3S	-2,174764	-2,174764	-2,175229
$1s^1 2s^1$	1S	-2,080102	-2,145098	-2,145974

Os resultados mostram uma excelente concordância entre ambos os métodos e os resultados de Pekeris para os estados fundamental e excitado tripleto. Uma considerável diferença é observada no estado excitado singleto. O resultado usando MCQD-md apresenta um erro de $8,76 \times 10^{-4}$ u.a. com respeito à literatura, enquanto o uso do MCQD com separação de spins produz uma energia com um pequeno erro, porém significativo, de $6,60 \times 10^{-2}$ u.a. Os resultados precisos para os estados fundamental e excitado tripleto indicam uma excelente descrição da distribuição eletrônica pela função de onda teste usada em ambas as simulações. De fato, ambos os métodos são completamente equivalentes neste caso. Para sistemas com dois elétrons é sempre possível fatorar as componentes espaciais e de spin e a separação de spins pode lidar muito bem com esta situação para ambos estados. O uso de funções espaciais iguais ou funções de spin iguais permite uma representação idêntica tanto usando separação de spin quanto matriz densidade integrada nas coordenadas de spin. De qualquer forma, o estado singleto não pode ser descrito pela separação de spins e espera-se que a representação eletrônica apresente energias mais pobres. O uso de um único determinante de Slater também não é apropriado para descrever as propriedades espaciais e de spin deste estado. A exatidão do resultado obtido usando MCQD-md é uma extraordinária indicação de

que, provavelmente, a distribuição média (equação (3.62)) descreve muito bem o espaço exigido para popular a estatística de He.

Simulações com os mesmos procedimentos foram aplicados à molécula de H_2 . As energias dos estados fundamental ($X^1 \sum_g^+$), excitado tripleto ($^3 \sum_u^+$) e excitado singleto ($B^1 \sum_u^+$) foram calculadas na geometria de equilíbrio do estado fundamental com distância de ligação de 1,4 u.a. Todas as funções de onda são dadas também por conjuntos de base construídos com STO-15G otimizados no nível ROHF. Nenhuma função de correlação foi usada. Os orbitais moleculares para cada estado são dados por: $X^1 \sum_g^+$: $1\sigma_g = 0,618892.1s(1,145541) - 0,013903.1s'(2,767786) - 0,075477.2s(1,551988) + 0,028160.2p_z(1,818273)$; $B^1 \sum_u^+$: $1\sigma_g = 0,618892.1s(1,145541) - 0,013903.1s'(2,767786) - 0,075477.2s(1,551988) + 0,028160.2p_z(1,818273)$; $1\sigma_u = 1,848907.1s(1,145541) - 0,730932.1s'(2,767786) - 2,950571.2s(1,551988) - 0,044240.2p_z(1,818273)$; $^3 \sum_u^+$: $1\sigma_g = 8,539908.1s(1,068409) - 8,041567.1s'(1,047487) + 0,053657.2s(0,748847) + 0,028591.2p_z(2,261643)$; $1\sigma_u = 4,999047.1s(1,068409) - 6,015081.1s'(1,047487) - 1,367288.2s(0,748847) + 0,015942.2p_z(2,261643)$. Como comentado anteriormente, os números entre parênteses correspondem aos expoentes otimizados das respectivas funções de Slater. A Tabela 6 apresenta as energias totais das simulações usando MCQD e MCQD-md.

Tabela 6 – Energias (u.a.) para o estado fundamental e dois estados excitados de H₂ obtidas com MCQD convencional e MCQD-md.

Configuração	Estado	MCQD	MCQD -md	Ref. [141]
$1\sigma_g^2$	$X^1 \sum_g^+$	-1,174338	-1,174338	-1,174448
$1\sigma_g^1 1\sigma_u^1$	$^3 \sum_u^+$	-0,784081	-0,784081	-0,783150
$1\sigma_g^1 1\sigma_u^1$	$B^1 \sum_u^+$	-0,730540	-0,685595	-0,703744

Novamente uma ótima concordância é observada entre ambos os modelos e os resultados exatos da literatura [141] para os estados fundamental e excitado tripleto. Porém, semelhante ao He, os resultados para o estado excitado singlete, $B^1 \sum_u^+$, são consideravelmente diferentes entre ambos os métodos e uma melhor concordância é mostrada entre MCQD-md e o resultado da literatura, pois o módulo da diferença entre a energia do MCQD convencional e a literatura é de 0,0268 u.a., enquanto uma menor diferença de 0,0181 u.a. é observada para MCQD-md. Em particular, o estado tripleto calculado neste trabalho concorda muito bem com o resultado obtido na referência [58] que é de -0,7838 u.a.. Vale a pena notar que a despeito do pior desempenho do MCQD, sua energia total não é tão pobre assim considerando o nível de aproximação da função de onda guia e a completa ausência de qualquer função de correlação, usualmente utilizada no MCQD.

Duas outras simulações foram realizadas para o estado singlete $B^1 \sum_u^+$ de H₂, sendo a primeira com o mesmo valor de passo no tempo das simulações anteriores ($\tau = 0,01$) e a segunda com valor de passo no tempo de $\tau = 0,005$. A função de onda usada é da mesma qualidade que a anterior, porém, otimizada com

DFT (Teoria do Funcional de Densidade) e funcional B3LYP. Os orbitais moleculares são dados por: $1\sigma_g = 0,663502.1s_{H1}(1,087691) - 0,004223.1s'_{H1}(3,785964) - 0,129596.2s_{H1}(1,386600) + 0,020823.2p_{zH1}(1,818273) + 0,663498.1s_{H2}(1,087691) - 0,004221.1s'_{H2}(3,785964) - 0,129582.2s_{H2}(1,386600) - 0,020823.2p_{zH2}(1,818273)$; $1\sigma_u = 0,191223.1s_{H1}(1,087691) + 0,119372.1s'_{H1}(3,785964) + 1,450172.2s_{H1}(1,386600) + 0,030609.2p_{zH1}(1,818273) - 0,191231.1s_{H2}(1,087691) - 0,119371.1s'_{H2}(3,785964) - 1,450163.2s_{H2}(1,386600) + 0,030610.2p_{zH2}(1,818273)$. Os índices H1 e H2 representam o primeiro e segundo átomo de hidrogênio, respectivamente. As energias médias calculadas com o passo no tempo de 0,01 foram de -0,708050 u.a. para a matriz densidade e -0,739075 u.a. para a separação de spins. As diferenças, em módulo, das energias calculadas e o resultado exato teórico são de 0,0043 u.a. para matriz densidade e 0,0353 u.a. para separação de spins. Para um tamanho menor passo no tempo, a matriz densidade tem como resultado -0,707845 u.a. e separação de spins -0,741252 u.a.. Seus respectivos módulos de diferença de energia foram de 0,0041 u.a. e 0,0375 u.a..

Os resultados mais precisos obtidos para os respectivos estados excitados singletos de He e H₂ pelo MCQD-md comparados aos do MCQD usual é uma indicação que melhores descrições da função de onda guia para alguns estados eletrônicos deveriam ser tentadas. Ambos os métodos usaram funções de onda que não foram totalmente otimizadas em cada estado eletrônico. A adaptação da função guia para o sistema atômico ou molecular é um importante passo para achar resultados mais precisos. Porém, a amostragem do espaço de coordenadas usando a configuração média foi significativa para melhorar a energia dos estados excitados singletos estudados aqui.

Com os resultados obtidos, pode-se dizer que a teoria da matriz densidade foi implementada com sucesso no MCQD, recobrando totalmente a anti-simetria e a indistinguibilidade eletrônica dos elétrons nas funções guias usadas nesta metodologia. As simulações para He e H₂ demonstraram a viabilidade e a consistência na utilização da matriz densidade no MCQD. Ambos os métodos descrevem corretamente estados fundamental e tripleto destes dois sistemas estudados, pois como dito anteriormente, estas são estratégias equivalentes. A divergência entre a teoria da matriz densidade e a aproximação convencional considerando diferentes determinantes para spins diferentes é mais evidente para o estado singlete de He e H₂. Nestes casos, o MCQD-md é consideravelmente mais preciso que MCQD usual. A principal diferença está no espaço de amostragem e no cálculo das propriedades locais. Ambos os métodos diferem ainda pelo uso da aproximação do nó fixo na metodologia convencional. Nenhuma restrição é considerada pelo MCQD-md observando as propriedades nodais da função de onda guia.

As próximas seções apresentam resultados de cálculos correlacionados para sistemas simples com os métodos Monte Carlo Quântico Variacional e de Difusão com matriz densidade e através do vínculo entre o MCQV e teoria de perturbação para separação de spins e matriz densidade.

3.4.3. MATRIZ DENSIDADE E CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Algumas das funções correlacionadas apresentadas no Apêndice C foram utilizadas nesta etapa do trabalho com o intuito de mostrar a viabilidade da incorporação destas funções nos cálculos MCQ com matriz densidade e também a quantidade de energia de correlação de alguns sistemas simples que pode ser recuperada nesta situação.

As simulações para o MCQV-md foram realizadas com 200 configurações, 200 mil passos e taxa de aceitação em torno de 50%. Para o MCQD-md as coordenadas foram previamente obtidas do cálculo variacional anterior, apenas um pequeno tamanho de passo no tempo que variou entre 0,0005 e 0,00025, um milhão de passos e taxa de aceitação aproximada de 0,999. As funções de onda para os átomos são formadas por orbitais atômicos com base STO da literatura [120]. As funções de onda para as moléculas de H_2 e H_3^+ são construídas com combinação linear de conjuntos de base STO-15G duplo zeta mais polarização com expoentes otimizados no ambiente molecular e He_2^{++} com orbitais provenientes da literatura [142]. As geometrias de equilíbrio são dadas por 1,4 u.a. para H_2 , 1,3 u.a. para He_2^{++} e 1,65 u.a. para H_3^+ .

A Tabela 7 apresenta os resultados para estes sistemas com a função de correlação de Boys-Handy (Apêndice C) com 9 parâmetros otimizados da literatura [90], com exceção da molécula de H_2 no qual este conjunto de parâmetros foi otimizado e H_3 que utilizou o mesmo conjunto de H_2 . Simulações MCQV-md sem correlação eletrônica foram executadas para servirem de referência na variação das energias dos cálculos correlacionados.

Tabela 7 – Energias totais (u.a.) das simulações MCQV-md e MCQD-md com função de correlação de Boys-Handy de 9 parâmetros.

Sistema	MCQV-md(sc) ^a	MCQV-md	MCQD-md	Exata
He	-2,861467	-2,903006	-2,903751	-2,903724 ^b
Li	-7,433591	-7,474042	-7,480760	-7,478010 ^c
He ₂ ⁺⁺	-3,532235	-3,573318	-3,681305	-3,681455 ^d
H ₂	-1,118400	-1,155617	-1,174351	-1,174448 ^e
H ₃ ⁺	-1,270167	-1,287205	-1,343329	-1,343835 ^f

a. Simulação MCQV e matriz densidade sem correlação eletrônica.

b. Referência [140].

c. Referência [145].

d. Referência [143].

e. Referência [141].

f. Referência [144].

Os resultados da Tabela 7 mostram simulações com e sem correlação para o MCQV-md e as simulações correlacionadas para o MCQD-md. Não foi considerado que as funções de onda fossem construídas para atingir o limite Hartree-Fock. Neste sentido, comparando os resultados do MCQV-md é possível observar que as energias dos sistemas correlacionados melhoraram de forma considerável, com exceção talvez de H₃⁺ que apresenta uma pequena diferença entre MCQV-md sem correlação e o MCQV-md correlacionado, em relação aos sistemas sem correlação explícita.

Os resultados do MCQD-md para os sistemas de dois elétrons são excelentes, sempre com concordância de pelo menos três casas decimais em relação aos resultados exatos. Estes resultados seriam os mesmos se a função de onda usual

fosse considerada, já que os sistemas são idênticos para as duas metodologias. O caso de três elétrons, o átomo de lítio, é a única exceção, pois fica abaixo do resultado correto. Além disso, um número maior de passos talvez se torne necessário para que a otimização seja mais efetiva. Deve-se lembrar que a representação das funções de onda pelas equações (2.67) e (3.51) ou (3.52) diferem no que diz respeito à contribuição da permutação eletrônica, o que pode acarretar em uma descrição nodal diferente em simulações MCQD. Como a otimização destes parâmetros foi realizada para a função fatorada, isto pode influenciar na energia mais baixa do MCQD-md.

Outros exemplos de funções correlacionadas foram explorados neste trabalho. A Tabela 8 apresenta os resultados para He e Li com fatores de Pade-Jastrow de 2 parâmetros eletrônicos e 2 parâmetros eletrônicos e nucleares.

Tabela 8 – Energia total (u.a.) das simulações MCQV-md e MCQD-md com funções correlacionadas de Pade-Jastrow com parâmetros eletrônicos e nucleares.

Sistema	$2e^a$		$2e2n^b$		Exata
	MCQV-md	MCQD-md	MCQV-md	MCQD-md	
He	-2,887650	-2,903385	-2,885870	-2,904021	-2,903724 ^c
Li	-7,458067	-7,477292	-7,458981	-7,478646	-7,478010 ^d

a. Correlação eletrônica de Pade-Jastrow com 2 parâmetros eletrônicos.

b. Correlação eletrônica de Pade-Jastrow com 2 parâmetros eletrônicos e 2 nucleares.

c. Referência [140].

d. Referência [145].

Através da Tabela 8 observa-se que os resultados das simulações MCQV-md, tanto com 2 parâmetros eletrônicos quanto 2 parâmetros eletrônicos e 2 nucleares, foram satisfatórios, melhorando a energia da função sem correlação explícita dada na Tabela 7. A mesma tendência é seguida para o MCQD-md, pois as energias obtidas concordam relativamente bem com os resultados da literatura.

Vale uma observação que embora quase todas as energias obtidas das simulações correlacionadas com MCQV-md e MCQD-md sejam melhores que os resultados sem o fator de correlação, há necessidade de uma avaliação sistemática de qual função correlacionada é a melhor solução para o sistema estudado, ou seja, quanto de correlação eletrônica é obtido e qual o tempo gasto para que isto aconteça. Em caráter quantitativo, as três funções correlacionadas são praticamente equivalentes. Já em termos práticos, as funções do tipo Boys-Handy exigem maior tempo computacional para serem otimizadas do que as do tipo Pade-Jastrow, obviamente devido ao número de parâmetros que necessitam ser otimizados.

Uma forma de melhorar os resultados seria escrever a função de onda teste com mais de um determinante de Slater e otimizar não só os parâmetros de correlação, mas também os coeficientes dos determinantes e os expoentes e coeficientes de combinação linear dos orbitais atômicos ou moleculares. Porém, deve-se ter em mente que o custo/benefício possa ser dispendioso computacionalmente. Como nota, outras funções correlacionadas são sugeridas no Apêndice C.

Além do tratamento da correlação eletrônica através de cálculos explicitamente correlacionados, a próxima seção traz uma forma alternativa não só de obtenção de parte do efeito de correlação eletrônica, mas também da correção da função de onda vinculando o MCQV e a teoria de perturbação.

3.4.4. O MÉTODO MCQV E A TEORIA DE PERTURBAÇÃO

Uma das formas sugeridas neste trabalho para corrigir o efeito de correlação eletrônica pode ser feito através da associação do MCQV e a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TP-RS). Uma breve introdução teórica é apresentada abaixo.

Na TP-RS tendo-se um conjunto de funções de onda conhecidas e autofunções do operador Hamiltoniano:

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)}(\vec{q}) = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \quad (3.63)$$

pode-se representar um sistema ligeiramente diferente para um Hamiltoniano perturbado considerando-se que a função de onda para o novo sistema no estado “n” possa ser representada por:

$$\Psi_n(\vec{q}) = \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) + \Psi_n^{(1)}(\vec{q}) + \Psi_n^{(2)}(\vec{q}) + \dots \quad (3.64)$$

e terá uma energia igual a:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (3.65)$$

sendo $\Psi_n^{(1)}(\vec{q})$ e $E_n^{(1)}$ correções de primeira ordem para a função de onda e energia, respectivamente, $\Psi_n^{(2)}(\vec{q})$ e $E_n^{(2)}$ correções de segunda ordem e assim sucessivamente.

A correta manipulação da equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema perturbado permite demonstrar que:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \rangle \quad (3.66)$$

sendo \hat{H}' o operador de perturbação do sistema. A correção de segunda ordem pode ser representada como:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (3.67)$$

Por sua vez, a função de onda do sistema perturbado será escrita como:

$$\Psi_n(\vec{q}) = \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) + \dots \quad (3.68)$$

ou simplesmente:

$$\Psi_n(\vec{q}) = \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) + \sum_{m \neq n} c_{mn} \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) + \dots \quad (3.69)$$

$$\text{sendo } c_{mn} = \frac{\langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

O método MCQV pode ser utilizado para determinar as integrais existentes nos termos de perturbação de primeira, segunda,..., n-ésima ordem. Para que isso seja possível, considere o Hamiltoniano eletrônico usual:

$$\hat{H} = \hat{T}_i + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (3.70)$$

sendo $\hat{T}_i = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{1}{2} \nabla_i^2$ o operador de energia cinética do elétron, $\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{A=1}^{N_n} \frac{Z_A}{r_{iA}}$ o

operador de atração núcleo-elétron e $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j>i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}}$ corresponde ao operador de

repulsão eletrônica. Agora, considerando que o termo de repulsão eletrônica seja a perturbação, a correção de primeira ordem pode ser definida aplicando-se o MCQV com separação de spins como função teste, ou seja:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \rangle = \int \Psi_n^{(0)*}(\vec{q}) \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{\Psi_n^{(0)}(\vec{q})}{\Psi_n^{(0)}(\vec{q})} d\vec{q} \cong \quad (3.71)$$

$$\cong \frac{\sum_{\mathbf{k}} \hat{V}_{ee}(\mathbf{k})}{k}.$$

Levando-se em conta a natureza multiplicativa do operador de repulsão eletrônica, o termo de primeira ordem será apenas uma média da repulsão eletrônica no espaço de configurações definido pela função de onda não perturbada.

Para o termo de segunda ordem deve-se definir o conjunto de funções de onda para todos os estados eletrônicos e determinar as diversas integrais:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \left\langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \right\rangle = \int \Psi_n^{(0)*}(\vec{q}) \hat{V}_{ee} \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) d\vec{q} = \\ &= \int \Psi_n^{(0)*}(\vec{q}) \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{\Psi_m^{(0)}(\vec{q})}{\Psi_m^{(0)}(\vec{q})} d\vec{q}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Neste caso, verifica-se que o termo de perturbação de segunda ordem corresponde ao valor médio da função de repulsão eletrônica ponderada pela razão entre a função de onda do estado m pelo estado n. Embora tendo uma função de onda em um estado excitado, o mapeamento do espaço de configurações é realizado no estado fundamental. Os estados a serem considerados dependem da base utilizada para criar os diferentes estados eletrônicos. Esta será a correção de segunda ordem testada neste trabalho.

Pode-se chamar a atenção para o fato de que sendo o operador hermitiano e multiplicativo, o termo de correção de segunda ordem poderia ser escrito também de acordo com a expressão:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \left\langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \right\rangle = \int \Psi_m^{(0)*}(\vec{q}) \hat{V}_{ee} \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) d\vec{q} = \\ &= \int \Psi_m^{(0)*}(\vec{q}) \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{\Psi_n^{(0)}(\vec{q})}{\Psi_m^{(0)}(\vec{q})} d\vec{q}. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Neste caso, tem-se que a integral na equação (3.73) corresponde à média do operador de repulsão eletrônica ponderada pela razão entre a função de onda do estado de referência pela função do estado “m” e mapeado pela densidade de probabilidade deste último estado. Caso a perturbação seja pequena, o resultado desta equação deve ser igual ao obtido pela equação (3.72). Porém, em casos em

que as funções apresentem distribuições muito distintas, uma possível alternativa para um cálculo mais apropriado da integral de perturbação para os estados n-m é considerar a média aritmética das duas alternativas, ou seja:

$$E_n^{(2)} = \left\langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \right\rangle = \frac{1}{2} \left[\int \Psi_m^{(0)*}(\bar{q}) \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{\Psi_n^{(0)}(\bar{q})}{\Psi_m^{(0)}(\bar{q})} d\bar{q} + \int \Psi_n^{(0)*}(\bar{q}) \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{\Psi_m^{(0)}(\bar{q})}{\Psi_n^{(0)}(\bar{q})} d\bar{q} \right]. \quad (3.74)$$

A equação (3.73) pode ainda ser escrita como:

$$E_n^{(2)} = \left\langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \left| \hat{V}_{ee} \right| \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \right\rangle = \int \Psi_n^{(0)*}(\bar{q}) \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \Psi_m^{(0)*}(\bar{q}) \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \left(\hat{V}_{ee} \right) \frac{1}{\Psi_m^{(0)*}(\bar{q}) \Psi_n^{(0)}(\bar{q})} d\bar{q} \quad (3.75)$$

proporcionando uma alternativa de determinar a integral de repulsão eletrônica.

De forma análoga à separação de spins, a representação das integrais de repulsão eletrônica empregando a teoria de matriz densidade é imediata. A densidade de probabilidade pode ser representada pela matriz densidade de ordem N como:

$$\Gamma_{n,m}^{(0)}(\bar{q}_{1'}, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) = \Psi_n^{(0)*}(\bar{q}_{1'}, \dots, \bar{q}_{N'}) \Psi_m^{(0)}(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N). \quad (3.76)$$

Para eliminar as coordenadas de spin, neste caso, pode-se integrar a equação (3.76) nestas coordenadas obtendo:

$$\Omega_{n,m}^{(0)}(\bar{r}_{1'}, \dots, \bar{r}_{N'} | \bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \int_{\xi_1 = \xi_{1'}} \dots \int_{\xi_N = \xi_{N'}} \Gamma(\bar{q}_{1'}, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) d\xi_1 \dots d\xi_N. \quad (3.77)$$

Qualquer propriedade local não dependente das coordenadas de spin pode ser determinada utilizando-se a equação (3.77), aplicando-se o operador de interesse na matriz densidade de ordem N, integrada nas coordenadas de spin, e integrando-se nas coordenadas espaciais.

Assim, as equações (3.71) a (3.75) podem ser reescritas empregando-se a definição dada pela equação (3.77). Abaixo seguem as expressões mais relevantes.

Para a equação (3.71) seu análogo com matriz densidade será:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \rangle = \int_{\bar{r}'=\bar{r}} \Omega_{n,n}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) (\hat{V}_{ee}) d\bar{r} \cong \frac{\sum_k \hat{V}_{ee}(k)}{k}. \quad (3.78)$$

Já a equação (3.72) (ou equação (3.73)) pode ser determinada de duas formas em relação à matriz densidade. A primeira e computacionalmente mais rápida será dada por:

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle = \int_{\bar{r}'=\bar{r}} \Omega_{n,n}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) (\hat{V}_{ee}) \frac{\Omega_{n,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r})}{\Omega_{n,n}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r})} d\bar{r} \quad (3.79)$$

ou

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle = \int_{\bar{r}'=\bar{r}} \Omega_{n,n}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) (\hat{V}_{ee}) \frac{\Omega_{m,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r})}{\Omega_{n,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r})} d\bar{r}. \quad (3.80)$$

A equação (3.74), ou o análogo com matriz densidade (3.80), pode ser reescrita em função da amostragem do espaço de configurações como:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle = \\ &= \int_{\bar{r}'=\bar{r}} \Omega_{n,n}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) \Omega_{m,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) (\hat{V}_{ee}) \frac{1}{\Omega_{n,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r})} d\bar{r}. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Por fim, o análogo para a equação (3.75) é dada por:

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{V}_{ee} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle = \int_{\bar{r}'=\bar{r}} \Omega_{n,m}^{(0)}(\bar{r}' | \bar{r}) (\hat{V}_{ee}) d\bar{r}. \quad (3.82)$$

Nesta equação o inconveniente está na amostragem do espaço n-m.

Uma simulação foi feita como exemplo para a molécula de LiH com um milhão de passos, taxa de aceitação de torno de 0,5 e 500 configurações. A função de onda para LiH é encontrada na referência [125]. Segue abaixo a Tabela 8 com os resultados obtidos com a aplicação do MCQV-md e MCQV usual associados à TP-

RS para estimar as integrais provenientes da teoria de perturbação para a correção de primeira e segunda ordem da energia. Uma comparação entre os resultados obtidos para as duas associações do MCQV com a TP-RS foi feita com as simulações realizadas com a teoria de perturbação implementada no pacote computacional MOLCAS [146]. A comparação será baseada no valor da correção de segunda de ordem e no valor das integrais $\langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \rangle$. A função de onda $\Psi_n^{(0)}(\vec{q})$ é o estado de referência, neste caso o estado fundamental, as funções de onda $\Psi_m^{(0)}(\vec{q})$ são os estados excitados, com $m = 1, 2, 3$, e \hat{H}' o operador de perturbação. O valor da energia de correção de segunda ordem utiliza no denominador a diferença da energia total. Em vez disto, será usado no denominador o valor da diferença da soma das energias entre os orbitais que foram preenchidos menos a soma das energias dos orbitais de onde os elétrons saíram, ou seja,

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \Psi_n^{(0)}(\vec{q}) | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)}(\vec{q}) \rangle \right|^2}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_m^{(0)}}. \quad (3.83)$$

Os valores fornecidos pela teoria de perturbação do pacote MOLCAS para a diferença das energias orbitais de (3.83), ou seja, para o denominador, e que serão utilizados, são: 0,69726091, 1,09359532 e 1,48992973. A Tabela 9 mostra as comparações mencionadas anteriormente.

Tabela 9 – Comparação de resultados obtidos com a associação do MCQV e a teoria de perturbação com separação de spins e matriz densidade e da teoria de perturbação do pacote MOLCAS.

	$\langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \hat{H} \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle$			$\sum_{m \neq n} \frac{\left \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) \hat{H} \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle \right ^2}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}}$		
$\Psi_m^{(0)}(\bar{q})$	FOF	MD	MOLCAS	FOF	MD	MOLCAS
1	0,01797	0,01878	0,018971	-0,000463	-0,000506	-0,000516
2	0,03434	0,03442	0,049108	-0,001078	-0,001083	-0,002205
3	0,08693	0,08707	0,087395	-0,005072	-0,005088	-0,005126
Energia total de correlação				-0,006613	-0,006677	-0,007847
Energia total^a				-7,976373	-7,976567	-7,977764

- a. A energia total é a adição da energia total de correlação desta tabela somada aos valores de referência para FOF (-7,969760) e MD (-7,969890); o valor de referência do MOLCAS é de (-7,969917).

Vale observar que apenas 3 configurações, além da configuração de referência, foram importantes na simulação utilizando a teoria de perturbação através do programa MOLCAS. Nota-se através da Tabela 9 que a contribuição de

cada configuração para $\langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle$ e $\sum_{m \neq n} \frac{\left| \langle \Psi_n^{(0)}(\bar{q}) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)}(\bar{q}) \rangle \right|^2}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}}$, tanto

para matriz densidade quanto para a separação de spin, é satisfatória quando comparada aos valores obtidos com o cálculo de perturbação do pacote computacional MOLCAS. Este resultado talvez só não seja melhor, pois o mapeamento do espaço de configurações é feito através do estado fundamental e

pode ser que o algoritmo de Metropolis, nestas condições, não seja adequado para este tipo de cálculo ou, mais ainda, a função de onda utilizada no processo de amostragem não seja apropriada. Mas mesmo assim, as duas metodologias aqui testadas, principalmente a matriz densidade, são alternativas interessantes e viáveis, como mostrado neste exemplo, para recobrir a correlação eletrônica e corrigir a função de onda do sistema de interesse.

Estudos associando a teoria de perturbação e métodos MCQ existem [147,148], mas não com esse enfoque. Outros sistemas, principalmente com uma porcentagem maior de correlação a ser obtida, devem ser estudados e comparados de forma similar.

Por fim, algumas considerações gerais sobre os métodos MCQ são discutidas, além de uma breve comparação do custo computacional destes em relação a outros métodos.

3.5. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O MCQ

Este tópico visa mostrar algumas vantagens e desvantagens do MCQ em relação a outros métodos de estrutura eletrônica. Nos últimos anos, os métodos MCQ tornaram-se ferramentas alternativas práticas e poderosas no cálculo de propriedades para diversos sistemas químicos e físicos. Algumas características importantes e vantagens deste método, tanto para MQCV quanto para o MQCD, podem ser descritas abaixo:

- O problema do conjunto de base não é muito discutido no MCQD, uma vez que o uso de funções de base de Slater permite a inclusão de conjuntos com qualidade superior em relação às funções gaussianas, com um número de primitivas significativamente menor. Deve ser considerado que erros devido ao uso de um conjunto de bases finito são bem menores, já

que a função de onda multieletrônica é utilizada para expandir a função de onda guia exigida para a amostragem preferencial;

- Os algoritmos são mais simples em relação a métodos convencionais de estrutura eletrônica alcançando excelente precisão na determinação de propriedades;
- Os algoritmos para o MCQ são facilmente adaptados para computadores paralelos e escalonam linearmente com o número de processadores. Não há congestionamento na memória do computador ou necessidade de grande capacidade de disco para sistemas grandes;
- Funções de onda multieletrônicas com dependência explícita das distâncias entre as partículas (r_{ij}) podem ser utilizadas sem dificuldade;
- Propriedades de estados fundamentais, alguns estados excitados, barreiras de reação química e outras propriedades podem ser determinadas dentro de um sistema unificado;
- O uso de pseudopotenciais em um cálculo produz escalamento computacional da ordem de $Z^{3.5}$, sendo Z a carga nuclear;
- Boa convergência para a maioria dos sistemas estudados.

Apesar das vantagens apresentadas acima para a utilização do MCQ, este método também sofre com algumas limitações que fazem com que seu uso seja, às vezes, desvantajoso. Dentre estas desvantagens pode-se citar:

- Demanda um custo computacional razoável para calcular derivadas de primeira e segunda ordem da energia local total com respeito às posições atômicas e, conseqüentemente, estimar forças interatômicas e constantes de força, ou seja, inabilidade na otimização de geometria de equilíbrio e simulação dinâmica;

- Os resultados são obtidos com uma barra de erro estatística que decai somente com o inverso da raiz quadrada do tempo computacional, ou seja, do número de passos da simulação e número de configurações consideradas;
- Para sólidos, a necessidade de cálculos de propriedades do “*bulk*” produz erros sistemáticos de tamanho finito;
- Apesar de uma sensível melhora no cálculo de propriedades de estados excitados, estas informações ainda são muito raras quando comparadas às propriedades calculadas por outros métodos correlacionados;
- A precisão das simulações é dependente das posições dos nós da função de onda tentativa e, durante as simulações, a possibilidade de uma partícula assumir as coordenadas de um nó da função de onda produzirá efeitos indesejáveis na simulação e devem ser controlados.

Estas desvantagens apresentadas acima são tópicos atuais de pesquisa. Por exemplo, o cálculo de derivadas usando técnicas de MCQ está sendo investigado por vários grupos de pesquisa e significativos avanços podem ser esperados, tais como cálculos de sistemas mais complexos em estados excitados [57,149-152], cálculos de propriedades de metais de transição [153-155], sólidos [25], biosistemas [156] e desenvolvimento de uma nova geração de algoritmos com aplicações em propriedades eletrônica e estrutural da água, óxidos de metais de transição, nanosistemas e átomos ultrafrios [157]. Alguns artigos trazem uma discussão sobre as vantagens e desvantagens do MCQ, dentro dos quais citaremos um em especial devido a M. D. Towler [158]. Este artigo traz doze questões referentes aos problemas do MCQ e é um bom referencial para saber sobre o método e suas desvantagens.

Voltando ao problema de escalonamento computacional, uma tentativa de comparação do custo computacional do MCQ em relação a outros métodos é feita na Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação do escalonamento computacional aproximado para alguns métodos de estrutura eletrônica. Baseado em parte de uma tabela de Head-Gordon [159].

Método^a	Escalonamento^b
HF	N^3
DFT (LDA)	N^3
MP2	N^5
MP3	N^6
MP4	N^7
CISD	N^6
CCSD	N^6
MCQ ^c	$N^{5.5} - N^{6.5}$
MCQ ^d	$N^{3.5}$

- a. HF (Hartree-Fock), DFT (Teoria do Funcional de Densidade) com funcional LDA, perturbação de Moller-Plessett de segunda, terceira e quarta ordem (MP2, MP3 e MP4, respectivamente), Interação de Configurações com excitações simples e duplas (CISD), Coupled Cluster com excitações simples e duplas (CCSD) e Monte Carlo Quântico (MCQ).
- b. O escalonamento é baseado no número de elétrons.
- c. Simulação MCQ com todos os elétrons.
- d. Simulação MCQ com elétrons de valência (pseudopotencial).

Os métodos MP's, CISD e CCSD são métodos muito precisos para cálculos de estrutura eletrônica, porém, funcionam bem somente para sistemas contendo poucos elétrons. Quando comparado a estes métodos percebemos que para sistemas maiores, e até mesmo pequenos, o MCQ pode-se tornar muito competitivo em termos de precisão e tempo computacional para cálculos de estrutura eletrônica.

Na Tabela 10 verifica-se também que os cálculos MCQ realizados com todos os elétrons para sistemas grandes (ou até mesmo médios) podem se tornar muito caros computacionalmente, principalmente quando comparado com a DFT que é utilizada para descrever as propriedades destes sistemas. Quando o cálculo MCQ é feito com elétrons de valência (pseudopotencial) este tempo computacional diminui quase que pela metade e, devido a sua boa precisão, pode-se tornar uma alternativa mais eficaz e precisa que a DFT e, principalmente, que as demais metodologias apresentadas.

CONCLUSÕES

As modificações e inclusões de novos algoritmos tornaram os cálculos MCQ, tanto com função de onda fatorada quanto com matriz densidade, mais precisos e estáveis. Este fato pode ser confirmado através da aplicação do teorema de Koopmans na determinação de energias de ionização vertical convencional e sucessiva. Os resultados indicam que o MCQD com separação de spins produziu uma quantidade significativa de efeitos de relaxação e correlação eletrônica, além de energias de ionização de valência e de caroço consideravelmente boas, levando-se em consideração o experimento computacional realizado com funções de onda testes dos sistemas neutros aplicadas aos íons. Seguindo a linha de raciocínio de ionização utilizando condições mais pobres de simulação, considerando, assim, a função de onda sem otimizá-la em cada sistema, excelentes curvas de potencial foram obtidas com o MCQD para dois sistemas simples, cuja condição foi o uso das respectivas funções de onda testes variando apenas os comprimentos de ligação.

Alternativamente à função com separação de spins, a incorporação da teoria da matriz densidade no MCQ, principalmente no MCQD, foi realizada com sucesso. Semelhanças e diferenças entre o MCQD convencional, isto é, utilizando a separação de spins como função de onda teste aproximada, e o MCQD-md foram encontradas, sendo que a matriz densidade possibilitou uma descrição mais precisa para as propriedades nodais de todos os casos estudados, o mesmo não acontecendo para a função de onda usual aplicada ao estado singleto de sistemas com dois elétrons.

Os experimentos computacionais com matriz densidade e funções explicitamente correlacionadas mostraram resultados extremamente precisos para sistemas com dois elétrons. O átomo de lítio apresentou algumas discrepâncias na

energia quando parâmetros da literatura foram utilizados, sugerindo um possível ponto de mínimo local. A otimização de outra espécie de função correlacionada para o lítio mostra energias mais próximas do valor correto, indicando também uma tarefa não trivial em otimizar tais parâmetros. Outra importante contribuição foi a utilização do MCQV, tanto com separação de spins quanto com matriz densidade, no cálculo das integrais para a correção dos efeitos de correlação eletrônica provenientes da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger. Esta é uma proposta diferente e pode se tornar uma alternativa extremamente eficaz no estudo obtenção de correlação eletrônica e correção da função de onda.

Por fim, formulações exatas são propostas para a construção da matriz densidade integrada nas coordenadas de spin, uma dependente de matrizes densidades de primeira ordem e outra, um caso especial da primeira, construída com spin-orbitais de Hartree-Fock,. Estes resultados são extremamente importantes para este trabalho, já que se tornam alternativas mais funcionais para o algoritmo de “força bruta” construído para essa finalidade, que é um tanto ineficaz (funciona de forma muito lenta).

PERSPECTIVAS FUTURAS

A matriz densidade proporcionou resultados significativos neste trabalho, sendo um dos principais a adequada representação nodal de estados singletos comparada à separação de spins. Adequações necessitam ser feitas para ambas as metodologias, das quais podem ser destacadas: outras propriedades além da energia, como, por exemplo, constantes espectroscópicas; estudo de sistemas atômicos e, principalmente, moleculares maiores, simulando todos os elétrons ou através da implementação de pseudopotenciais, ou seja, através de cálculos somente com os elétrons de valência; se átomos mais pesados forem considerados, efeitos relativísticos também deverão ser levados em conta; funções de onda multiconfiguracionais, ou seja, uma soma de determinantes de Slater contemplando excitações simples, duplas e de ordem superior.

Especificamente sobre este trabalho, é necessária a implementação de uma das duas formulações exatas extraídas da integração da matriz densidade nas coordenadas de spin, isto é, otimizar o algoritmo utilizado aqui tornando possível o estudo de sistemas maiores.

APÊNDICE A

Esta seção mostra as principais passagens da incorporação de amostragem preferencial à equação (2.25). A transformação da equação (2.25) para (2.46) é feita substituindo-se $\Psi(\bar{q}; \tau) = \frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})}$. A função $\Phi(\bar{q})$ é a função teste usada no MCQV e assume o papel de função guia no MCQD. A equação de Schrödinger dependente do tempo imaginário (2.25) pode ser reescrita por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right) &= D\nabla^2 \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right) + (E_T - V) \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right) \Rightarrow \frac{1}{\Phi(\bar{q})} \frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = \\ &= D\nabla\nabla \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right) + (E_T - V) \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Duas identidades serão úteis nas primeiras passagens da incorporação da amostragem preferencial. São elas:

$$\begin{aligned} \nabla \left(\frac{1}{\Phi(\bar{q})} \right) &= -\frac{1}{\Phi^2(\bar{q})} \nabla \Phi(\bar{q}), \\ \nabla^2 \left(\frac{1}{\Phi(\bar{q})} \right) &= \nabla \nabla \left(\frac{1}{\Phi(\bar{q})} \right) = \nabla \left(-\frac{1}{\Phi^2(\bar{q})} \nabla \Phi(\bar{q}) \right) = -\frac{1}{\Phi^2(\bar{q})} \nabla^2 \Phi(\bar{q}) + \\ &+ \frac{2}{\Phi^3(\bar{q})} (\nabla \Phi(\bar{q}))^2 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Neste ponto, será resolvida à parte a primeira parte do segundo lado da igualdade da equação (A.1), retornando, em seguida, ao desenvolvimento da equação total. Assim,

$$\begin{aligned} \nabla \nabla \left(\frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi(\bar{q})} \right) &= \nabla \left(\frac{1}{\Phi(\bar{q})} \nabla f(\bar{q}; \tau) - f(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla \Phi(\bar{q})}{\Phi^2(\bar{q})} \right) = \\ &= \frac{1}{\Phi(\bar{q})} \nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - \frac{2}{\Phi^2(\bar{q})} \nabla f(\bar{q}; \tau) \nabla \Phi(\bar{q}) - \frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi^2(\bar{q})} \nabla^2 \Phi(\bar{q}) + 2 \frac{f(\bar{q}; \tau)}{\Phi^3(\bar{q})} (\nabla \Phi(\bar{q}))^2. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Substituindo a equação (A.3) na segunda equação de (A.1) tem-se que:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\Phi(\bar{q})} \frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} &= \frac{1}{\Phi(\bar{q})} \left(D\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - 2D\nabla f(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} - Df(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla^2\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} + \right. \\
&2Df(\bar{q}; \tau) \left. \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right)^2 \right) + (E_T - V)f(\bar{q}; \tau) \Rightarrow \frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) \\
&- D\bar{F}(\bar{q})\nabla f(\bar{q}; \tau) - Df(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla^2\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} + 2Df(\bar{q}; \tau) \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right)^2 + (E_T - V)f(\bar{q}; \tau),
\end{aligned} \tag{A.4}$$

sendo $\bar{F}(\bar{q}) = 2 \frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})}$. Além das identidades acima, outras duas são também

importantes para os próximos passos da demonstração. São elas:

$$\begin{aligned}
\nabla \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right) &= \frac{\nabla^2\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} - \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right)^2, \\
\nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) &= \bar{F}(\bar{q})\nabla f(\bar{q}; \tau) + f(\bar{q}; \tau)\nabla\bar{F}(\bar{q}) \Rightarrow \bar{F}(\bar{q})\nabla f(\bar{q}; \tau) = \\
&= \nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) - f(\bar{q}; \tau)\nabla\bar{F}(\bar{q}) = \nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) - f(\bar{q}; \tau)\nabla \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right).
\end{aligned} \tag{A.5}$$

Substituindo (A.5) na última equação de (A.4) chega-se a expressão:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} &= D\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - D\nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) + 2Df(\bar{q}; \tau) \left[\nabla \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right) + \left(\frac{\nabla\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} \right)^2 \right] \\
&- Df(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla^2\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} + (E_T - V)f(\bar{q}; \tau) \Rightarrow \frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - D\nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) + \\
&+ Df(\bar{q}; \tau) \frac{\nabla^2\Phi(\bar{q})}{\Phi(\bar{q})} + (E_T - V)f(\bar{q}; \tau).
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Reagrupando a equação (A.6) e usando o fato de que o Hamiltoniano ($\hat{H} = \nabla^2 + V$) aplicado a uma função de onda, que neste caso é a função de onda teste, é igual à

energia local do sistema, ou seja, $E_L = \frac{\hat{H}\Psi}{\Psi}$, tem-se a equação de Schrödinger

dependente do tempo com amostragem preferencial:

$$\frac{\partial f(\bar{q}; \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f(\bar{q}; \tau) - D\nabla(f(\bar{q}; \tau)\bar{F}(\bar{q})) + (E_T - E_L)f(\bar{q}; \tau). \tag{A.7}$$

APÊNDICE B

Serão mostradas abaixo as expressões analíticas da função de onda fatorada , seu gradiente e laplaciano, considerando a inclusão da função de correlação, que estão implementadas no pacote computacional do método MCQ.

O GRADIENTE DA FUNÇÃO DE ONDA FATORADA

Seja a função de onda fatorada dada pela seguinte expressão:

$$\Psi_{\text{fof}} = \Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}, \quad (\text{B.1})$$

sendo Ψ_{corr} a função de correlação.

Para este caso, o gradiente será dado por:

$$\nabla = \nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta}. \quad (\text{B.2})$$

A intenção é calcular $\frac{\nabla \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}}$. Logo,

$$\frac{\nabla \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} = \frac{\nabla(\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}})}{\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}} = \frac{(\nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta})(\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}})}{\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}}. \quad (\text{B.3})$$

Sabendo que $\nabla_{\alpha} \Psi_{\beta} = 0$ e $\nabla_{\beta} \Psi_{\alpha} = 0$, aplicando os operadores ∇_{α} e ∇_{β} em Ψ_{α} , Ψ_{β} e Ψ_{corr} e fazendo os devidos cancelamentos, tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} &= \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} = \\ &= \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \frac{(\nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta}) \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}}. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Substituindo a equação (B.2) em (B.4) chega-se a seguinte forma para o gradiente da função fatorada:

$$\frac{\nabla \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} = \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \frac{\nabla \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}}. \quad (\text{B.5})$$

Utilizando o fato de que $\frac{\nabla \Psi}{\Psi} = \nabla \ln \Psi$, a equação (B.5) pode ainda ser escrita como:

$$\frac{\nabla \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} = \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \nabla \ln \Psi_{\text{corr}}. \quad (\text{B.6})$$

O LAPLACIANO DA FUNÇÃO DE ONDA FATORADA

Utilizando a mesma definição para a função de onda fatorada (equação (B.1)), será calculado $\frac{\nabla^2 \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}}$. Assim, fazendo uso da equação (B.2),

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} &= \frac{\nabla^2 (\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}})}{\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}} = \frac{\nabla \nabla (\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}})}{\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}} = \\ &= \frac{(\nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta})(\nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta})(\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}})}{\Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{\text{corr}}}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Utilizando o mesmo procedimento do cálculo para o gradiente da função de onda fatorada, chega-se a seguinte expressão para o laplaciano:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} &= \frac{\nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta}^2 \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \frac{(\nabla_{\alpha}^2 + \nabla_{\beta}^2) \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} + \\ &\left(\frac{2(\nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta}) \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} \right) \left(\frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} \right) + 2 \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Lembrando que $\nabla = \nabla_{\alpha} + \nabla_{\beta}$, a equação (B.8) passa a ter a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} &= \frac{\nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta}^2 \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} + 2 \frac{\nabla \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} \left(\frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} \right) + \\ &+ 2 \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Como a função de correlação é dada por um fator exponencial, uma forma mais conveniente e apropriada de calcular o laplaciano da função de onda é fazer uso das identidades:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi}{\Psi} &= [\nabla \ln(\Psi)]^2 + \nabla^2 \ln(\Psi), \\ \frac{\nabla \Psi}{\Psi} &= \nabla \ln(\Psi), \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

chegando a expressão final

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{fof}}}{\Psi_{\text{fof}}} &= \frac{\nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta}^2 \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) + [\nabla \ln(\Psi_{\text{corr}})]^2 + \\ &2 \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}) \left(\frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} \right) + 2 \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} = \\ &= \frac{\nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + \frac{\nabla_{\beta}^2 \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) + \\ &+ \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}) \left(2 \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} + 2 \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}} + \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}) \right) + 2 \frac{\nabla_{\alpha} \Psi_{\alpha}}{\Psi_{\alpha}} \frac{\nabla_{\beta} \Psi_{\beta}}{\Psi_{\beta}}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

APÊNDICE C

Neste apêndice serão apresentadas algumas espécies de funções explicitamente correlacionadas e as principais equações envolvendo seu gradiente e o laplaciano.

CORRELAÇÃO DE BOYS-HANDY COM 9 PARÂMETROS

Uma função de correlação do tipo Boys-Handy é dada pela seguinte expressão:

$$\Psi_{\text{corr}} = \exp\left(\sum_A \sum_i \sum_{j>i} U_{ij}\right) \Rightarrow \ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_A \sum_i \sum_{j>i} U_{Aij}, \quad (\text{C.1})$$

sendo que o índice A descreve os núcleos e os índices i e j descrevem os elétrons.

A função U_{Aij} é dada por:

$$U_{Aij} = \sum_{k=1}^{N(A)} \Delta(m_{kA}, n_{kA}) C_{kA} (\bar{r}_{iA}^{m_{kA}} \bar{r}_{jA}^{n_{kA}} + \bar{r}_{jA}^{m_{kA}} \bar{r}_{iA}^{n_{kA}}) \bar{r}_{ij}^{o_{kA}} \quad (\text{C.2})$$

sendo m_{kA}, n_{kA}, o_{kA} inteiros, os C_{kA} 's são ajustados variacionalmente e

$$\Delta(m, n) = \begin{cases} 1, m \neq n \\ 1/2, m = n \end{cases} \quad (\text{C.3})$$

$$\bar{r}_{iA} = \frac{b_A r_{iA}}{1 + b_A r_{iA}}, \quad r_{iA} = |\bar{r}_i - \bar{r}_A| = \left((x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + (z_i - z_A)^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{C.4})$$

$$\bar{r}_{jA} = \frac{b_A r_{jA}}{1 + b_A r_{jA}}, \quad r_{jA} = |\bar{r}_j - \bar{r}_A| = \left((x_j - x_A)^2 + (y_j - y_A)^2 + (z_j - z_A)^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{C.5})$$

$$\bar{r}_{ij} = \frac{d_A r_{ij}}{1 + d_A r_{ij}}, \quad r_{ij} = |\bar{r}_i - \bar{r}_j| = \left((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{C.6})$$

com

$$\bar{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \bar{r}_j = (x_j, y_j, z_j) \text{ e } \bar{r}_A = (x_A, y_A, z_A). \quad (\text{C.7})$$

Não serão colocados todos os detalhes da construção da função de correlação de Boys-Handy com nove parâmetros. Por outro lado, a formulação final de U_{Aij} , com $k = 9$, é dada por:

$$U_{Aij} = (c_{1A} \bar{r}_{ij} + c_{2A} \bar{r}_{ij}^2 + c_{3A} \bar{r}_{ij}^3 + c_{4A} \bar{r}_{ij}^4) + c_{5A} (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) + c_{6A} (\bar{r}_{iA}^3 + \bar{r}_{jA}^3) + c_{7A} (\bar{r}_{iA}^4 + \bar{r}_{jA}^4) + c_{8A} (\bar{r}_{iA}^2 \bar{r}_{jA}^2) + c_{9A} (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \bar{r}_{ij}^2. \quad (\text{C.8})$$

Colocando $b_A = 1$ e $d_A = 1$, tem-se que:

$$\bar{r}_{iA} = \frac{r_{iA}}{1 + r_{iA}}, \bar{r}_{iA}^2 = \left(\frac{r_{iA}}{1 + r_{iA}} \right)^2, \bar{r}_{iA}^3 = \left(\frac{r_{iA}}{1 + r_{iA}} \right)^3, \bar{r}_{iA}^4 = \left(\frac{r_{iA}}{1 + r_{iA}} \right)^4, \quad (\text{C.9})$$

$$\bar{r}_{jA} = \frac{r_{jA}}{1 + r_{jA}}, \bar{r}_{jA}^2 = \left(\frac{r_{jA}}{1 + r_{jA}} \right)^2, \bar{r}_{jA}^3 = \left(\frac{r_{jA}}{1 + r_{jA}} \right)^3, \bar{r}_{jA}^4 = \left(\frac{r_{jA}}{1 + r_{jA}} \right)^4, \quad (\text{C.10})$$

$$\bar{r}_{ij} = \frac{r_{ij}}{1 + r_{ij}}, \bar{r}_{ij}^2 = \left(\frac{r_{ij}}{1 + r_{ij}} \right)^2, \bar{r}_{ij}^3 = \left(\frac{r_{ij}}{1 + r_{ij}} \right)^3, \bar{r}_{ij}^4 = \left(\frac{r_{ij}}{1 + r_{ij}} \right)^4. \quad (\text{C.11})$$

Substituindo (C.9), (C.10) e (C.11) em (C.8) encontra-se a expressão final para U_{Aij} .

O GRADIENTE DE U_{Aij}

Será mostrado agora o gradiente de U_{Aij} com relação à x_i, y_i, z_i .

Sabendo que $\frac{\partial \bar{r}_{jA}}{\partial x_i} = \frac{\partial \bar{r}_{jA}}{\partial y_i} = \frac{\partial \bar{r}_{jA}}{\partial z_i} = 0$, a derivada parcial de U_{Aij} com relação à

x_i, y_i e z_i , é dada por:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_{Aij}}{\partial x_i} &= \left[c_{1A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial x_i} + c_{2A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i} + c_{3A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial x_i} + c_{4A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial x_i} \right] + \\
&+ \left[c_{5A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i} + c_{6A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^3}{\partial x_i} + c_{7A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^4}{\partial x_i} \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i} + \\
&+ c_{9A} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i} + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i} \right),
\end{aligned} \tag{C.12}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_{Aij}}{\partial y_i} &= \left[c_{1A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial y_i} + c_{2A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i} + c_{3A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial y_i} + c_{4A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial y_i} \right] + \\
&+ \left[c_{5A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i} + c_{6A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^3}{\partial y_i} + c_{7A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^4}{\partial y_i} \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i} + \\
&+ c_{9A} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i} + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i} \right),
\end{aligned} \tag{C.13}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_{Aij}}{\partial z_i} &= \left[c_{1A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial z_i} + c_{2A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i} + c_{3A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial z_i} + c_{4A} \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial z_i} \right] + \\
&+ \left[c_{5A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i} + c_{6A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^3}{\partial z_i} + c_{7A} \frac{\partial \bar{r}_{iA}^4}{\partial z_i} \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i} + \\
&+ c_{9A} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i} + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i} \right).
\end{aligned} \tag{C.14}$$

As derivadas parciais das funções das equações (C.9), (C.10) e (C.11) com relação à x_i , y_i e z_i são dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial x_i} = \frac{x_i}{(1+r_i)^2}, \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial y_i} = \frac{y_i}{(1+r_i)^2}, \frac{\partial \bar{r}_i}{\partial z_i} = \frac{z_i}{(1+r_i)^2} \\ \frac{\partial \bar{r}_i^2}{\partial x_i} = \frac{2x_i}{(1+r_i)^3}, \frac{\partial \bar{r}_i^2}{\partial y_i} = \frac{2y_i}{(1+r_i)^3}, \frac{\partial \bar{r}_i^2}{\partial z_i} = \frac{2z_i}{(1+r_i)^3} \\ \frac{\partial \bar{r}_i^3}{\partial x_i} = \frac{3r_i x_i}{(1+r_i)^4}, \frac{\partial \bar{r}_i^3}{\partial y_i} = \frac{3r_i y_i}{(1+r_i)^4}, \frac{\partial \bar{r}_i^3}{\partial z_i} = \frac{3r_i z_i}{(1+r_i)^4} \\ \frac{\partial \bar{r}_i^4}{\partial x_i} = \frac{4r_i^2 x_i}{(1+r_i)^5}, \frac{\partial \bar{r}_i^4}{\partial y_i} = \frac{4r_i^2 y_i}{(1+r_i)^5}, \frac{\partial \bar{r}_i^4}{\partial z_i} = \frac{4r_i^2 z_i}{(1+r_i)^5} \end{array} \right. \quad (C.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial x_i} = \frac{(x_i - x_j)}{(1+r_{ij})^2 r_{ij}}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial y_i} = \frac{(y_i - y_j)}{(1+r_{ij})^2 r_{ij}}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}}{\partial z_i} = \frac{(z_i - z_j)}{(1+r_{ij})^2 r_{ij}} \\ \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i} = \frac{2(x_i - x_j)}{(1+r_{ij})^3}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i} = \frac{2(y_i - y_j)}{(1+r_{ij})^3}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i} = \frac{2(z_i - z_j)}{(1+r_{ij})^3} \\ \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial x_i} = \frac{3r_{ij}(x_i - x_j)}{(1+r_{ij})^4}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial y_i} = \frac{3r_{ij}(y_i - y_j)}{(1+r_{ij})^4}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^3}{\partial z_i} = \frac{3r_{ij}(z_i - z_j)}{(1+r_{ij})^4} \\ \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial x_i} = \frac{4r_{ij}^2(x_i - x_j)}{(1+r_{ij})^5}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial y_i} = \frac{4r_{ij}^2(y_i - y_j)}{(1+r_{ij})^5}, \frac{\partial \bar{r}_{ij}^4}{\partial z_i} = \frac{4r_{ij}^2(z_i - z_j)}{(1+r_{ij})^5} \end{array} \right. \quad (C.16)$$

As equações finais das derivadas parciais de U_{Aij} serão obtidas através da substituição das equações (C.15) e (C.16) em (C.12), (C.13) e (C.14).

O LAPLACIANO DE U_{Aij}

O laplaciano de U_{Aij} é dado pela expressão:

$$\nabla^2 U_{Aij} = \frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial z_i^2}. \quad (C.17)$$

As derivadas segundas parciais para cada componente x_i , y_i e z_i são dadas pelas expressões abaixo:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial x_i^2} &= \left[c_{1I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial x_i^2} + c_{2I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} + c_{3I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial x_i^2} + c_{4I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial x_i^2} \right] + \\
&\left[c_{5I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iI}^2}{\partial x_i^2} + c_{6I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iI}^3}{\partial x_i^2} + c_{7I} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iI}^4}{\partial x_i^2} \right] + c_{8I} \bar{r}_{jI}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iI}^2}{\partial x_i^2} + \\
&+ c_{9I} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iI}^2}{\partial x_i^2} + (\bar{r}_{iI}^2 + \bar{r}_{jI}^2) \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} \right),
\end{aligned} \tag{C.18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial y_i^2} &= \left[c_{1A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial y_i^2} + c_{2A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i^2} + c_{3A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial y_i^2} + c_{4A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial y_i^2} \right] + \\
&\left[c_{5A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + c_{6A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^3}{\partial y_i^2} + c_{7A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^4}{\partial y_i^2} \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + \\
&+ c_{9A} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i^2} \right),
\end{aligned} \tag{C.19}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial z_i^2} &= \left[c_{1A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial z_i^2} + c_{2A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i^2} + c_{3A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial z_i^2} + c_{4A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial z_i^2} \right] + \\
&\left[c_{5A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} + c_{6A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^3}{\partial z_i^2} + c_{7A} \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^4}{\partial z_i^2} \right] + c_{8A} \bar{r}_{jI}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} + \\
&+ c_{9A} \left(\bar{r}_{ij}^2 \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i^2} \right).
\end{aligned} \tag{C.20}$$

Para calcular o laplaciano de U_{Aij} basta somar as equações (C.18), (C.19) e (C.20). Assim,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial x_i^2} = & \left[c_{1A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}}{\partial z_i^2} \right) + c_{2A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i^2} \right) + \right. \\
& + c_{3A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^3}{\partial z_i^2} \right) + c_{4A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^4}{\partial z_i^2} \right) \left. \right] + \\
& \left[c_{5A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} \right) + c_{6A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^3}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^3}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^3}{\partial z_i^2} \right) + \right. \\
& c_{7A} \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^4}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^4}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^4}{\partial z_i^2} \right) \left. \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} \right) + \\
& + c_{9A} \left[\bar{r}_{ij}^2 \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{iA}^2}{\partial z_i^2} \right) + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \left(\frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \bar{r}_{ij}^2}{\partial z_i^2} \right) \right].
\end{aligned} \tag{C.21}$$

Em outras palavras, a equação (C.21) pode ser reescrita, de forma condensada, como:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{Aij}}{\partial x_i^2} = & \left[c_{1A} \nabla^2 \bar{r}_{ij} + c_{2A} \nabla^2 \bar{r}_{ij}^2 + c_{3A} \nabla^2 \bar{r}_{ij}^3 + c_{4A} \nabla^2 \bar{r}_{ij}^4 \right] + \\
& + \left[c_{5A} \nabla^2 \bar{r}_{iA}^2 + c_{6A} \nabla^2 \bar{r}_{iA}^3 + c_{7A} \nabla^2 \bar{r}_{iA}^4 \right] + c_{8A} \bar{r}_{jA}^2 \nabla^2 \bar{r}_{iA}^2 + \\
& + c_{9A} \left[\bar{r}_{ij}^2 \nabla^2 \bar{r}_{iA}^2 + (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \nabla^2 \bar{r}_{ij}^2 \right]
\end{aligned} \tag{C.22}$$

sendo $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$.

Os laplacianos das funções r_i 's da equação (C.22) são dados por:

$$\left\{ \begin{aligned} \nabla^2 \bar{r}_{ij} &= \frac{2}{(1+r_{ij})^3 r_{ij}}, \nabla^2 \bar{r}_{ij}^2 = \frac{6}{(1+r_{ij})^4}, \nabla^2 \bar{r}_{ij}^3 = \frac{12r_{ij}}{(1+r_{ij})^5}, \nabla^2 \bar{r}_{ij}^4 = \frac{20r_{ij}^2}{(1+r_{ij})^6}, \\ \nabla^2 \bar{r}_{iA}^2 &= \frac{6}{(1+r_{iA})^4}, \nabla^2 \bar{r}_{iA}^3 = \frac{12r_{iA}}{(1+r_{iA})^5}, \nabla^2 \bar{r}_{iA}^4 = \frac{20r_{iA}^2}{(1+r_{iA})^6}. \end{aligned} \right. \tag{C.23}$$

Substituindo (C.23) em (C.22) chega-se à expressão final do laplaciano da função de correlação de Boys-Handy com nove parâmetros.

CORRELAÇÃO DE PADE-JASTROW COM 2 PARÂMETROS ELETRÔNICOS

No presente caso, a função de correlação do tipo Pade-Jastrow será considerada com dois parâmetros eletrônicos. Como já comentado, a representação da função de correlação em termos de logaritmo pode ser proveitosa. Assim,

$$\Psi_{\text{corr}} = \exp\left(\sum_i \sum_{j>i} \frac{a r_{ij}}{(1 + b r_{ij})}\right) \Rightarrow \ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{a r_{ij}}{(1 + b r_{ij})}, \quad (\text{C.24})$$

sendo que i e j descrevem os elétrons e

$$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \left((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right)^{1/2} = \left(x^2 + y^2 + z^2 \right)^{1/2}, \quad (\text{C.25})$$

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad \vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j),$$

$$x = (x_i - x_j), y = (y_i - y_j), z = (z_i - z_j).$$

Seguindo a mesma idéia do Apêndice B, o gradiente e o laplaciano desta função de correlação fará uso das identidades dadas pela expressão (B.10). Logo, o gradiente da função dada pela equação (C.24) será dado pelas seguintes expressões:

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{x}{r_{ij}} \frac{a}{(1 + b r_{ij})^2}, \quad (\text{C.26})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{y}{r_{ij}} \frac{a}{(1 + b r_{ij})^2}, \quad (\text{C.27})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{z}{r_{ij}} \frac{a}{(1 + b r_{ij})^2}. \quad (\text{C.28})$$

Já o laplaciano da equação (C.24) será calculado através da identidade (B.10) dada por:

$$\frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} = [\nabla \ln(\Psi_{\text{corr}})]^2 + \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}). \quad (\text{C.29})$$

Portanto, sabendo que o produto interno do gradiente é dado por:

$$\begin{aligned}
& \langle \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}), \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}) \rangle = \\
& = \left[\left(\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z} \right)^2 \right]^{1/2} = \\
& = \sum_i \sum_{j>i} \frac{a^2}{(1 + br_{ij})^4}
\end{aligned} \tag{C.30}$$

e que

$$\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x^2} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}(1 + br_{ij})^2 - ax^2[r_{ij}^{-1}(1 + br_{ij})^2 + 2b(1 + br_{ij})]}{r_{ij}^2(1 + br_{ij})^4}, \tag{C.31}$$

$$\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y^2} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}(1 + br_{ij})^2 - ay^2[r_{ij}^{-1}(1 + br_{ij})^2 + 2b(1 + br_{ij})]}{r_{ij}^2(1 + br_{ij})^4}, \tag{C.32}$$

$$\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z^2} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}(1 + br_{ij})^2 - az^2[r_{ij}^{-1}(1 + br_{ij})^2 + 2b(1 + br_{ij})]}{r_{ij}^2(1 + br_{ij})^4}, \tag{C.33}$$

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) &= \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z^2} = \\
&= \sum_i \sum_{j>i} \frac{2a}{r_{ij}(1 + br_{ij})^3},
\end{aligned} \tag{C.34}$$

a equação (C.29) será dada por:

$$\frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} = \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{a(2r_{ij}^{-1}(1 + br_{ij}) + a)}{(1 + br_{ij})^4} \right). \tag{C.35}$$

O caso para dois parâmetros nucleares é análogo.

Abaixo segue o caso da função de correlação de Pade-Jastrow com quatro parâmetros nucleares.

CORRELAÇÃO DE PADE-JASTROW COM 4 PARÂMETROS NUCLEARES

Uma função de correlação elétron-núcleo do tipo Pade-Jastrow, em termos de logaritmo, com quatro parâmetros nucleares é dada pela seguinte expressão:

$$\ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_i \sum_A \frac{a_{1A} r_{iA} + a_{2A} r_{iA}^2}{(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)}. \quad (\text{C.36})$$

sendo que os índices i e A descrevem o elétron e o núcleo, respectivamente, e

$$\begin{aligned} r_{iA} &= |\vec{r}_i - \vec{r}_A| = \left((x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + (z_i - z_A)^2 \right)^{1/2} = \\ &= \left(x_{iA}^2 + y_{iA}^2 + z_{iA}^2 \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{C.37})$$

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \vec{r}_A = (x_A, y_A, z_A),$$

$$x_{Ai} = (x_A - x_i), y_{Ai} = (y_A - y_i), z_{Ai} = (z_A - z_i).$$

O gradiente da função dada em (C.36), em relação às coordenadas x_i , y_i e z_i , pode ser expresso através de:

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x_i} = \sum_i \sum_A \frac{x_{iA} [(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A}]}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^2}, \quad (\text{C.38})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y_i} = \sum_i \sum_A \frac{y_{iA} [(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A}]}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^2}, \quad (\text{C.39})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z_i} = \sum_i \sum_A \frac{z_{iA} [(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A}]}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^2}. \quad (\text{C.40})$$

Por outro lado, para que a expressão do laplaciano da equação (C.36) seja obtida, será feito uso mais uma vez da identidade (B.10) ou (C.29). Para tanto, o fator $(\nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}))^2$ será novamente escrito como um produto interno dado em (C.30)

$$\begin{aligned}
& \langle \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}), \nabla \ln(\Psi_{\text{corr}}) \rangle = \\
& = \sum_i \sum_A \frac{[(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A}]^2}{(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^4}
\end{aligned} \tag{C.41}$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x_i^2} &= \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^{\text{natom}} \left\{ \left(\frac{1}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^3} \right) \right. \\
& \left[(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) (r_{iA}^2 - x_{iA}^2) + \right. \\
& + (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) 2a_{2A} \left(r_{iA} - \frac{x_{iA}^2}{r_{iA}} \right) + \\
& + (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) a_{1A} \left(1 - \frac{x_{iA}^2}{r_{iA}^2} \right) + \\
& + (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) \left(\frac{x_{iA}^2}{r_{iA}} \right) (2r_{iA} (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) + 2a_{2A}) \\
& - 2x_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) b_{1A} r_{iA} - 4x_{iA}^2 a_{2A} b_{1A} - 2 \frac{x_{iA}^2}{r_{iA}} a_{1A} b_{1A} \\
& \left. \left. - 4b_{2A} x_{iA}^2 r_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) - 8a_{2A} b_{2A} x_{iA}^2 r_{iA} - 4x_{iA}^2 a_{1A} b_{2A} \right] \right\},
\end{aligned} \tag{C.42}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y_i^2} &= \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^{\text{natom}} \left\{ \left(\frac{1}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^3} \right) \right. \\
&\left[(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) (r_{iA}^2 - y_{iA}^2) + \right. \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) 2a_{2A} \left(r_{iA} - \frac{y_{iA}^2}{r_{iA}} \right) + \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) a_{1A} \left(1 - \frac{y_{iA}^2}{r_{iA}^2} \right) + \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) \left(\frac{y_{iA}^2}{r_{iA}} \right) (2r_{iA} (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) + 2a_{2A}) \\
&- 2y_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) b_{1A} r_{iA} - 4y_{iA}^2 a_{2A} b_{1A} - 2 \frac{y_{iA}^2}{r_{iA}} a_{1A} b_{1A} \\
&\left. \left. - 4b_{2A} y_{iA}^2 r_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) - 8a_{2A} b_{2A} y_{iA}^2 r_{iA} - 4y_{iA}^2 a_{1A} b_{2A} \right\}, \tag{C.43}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z_i^2} &= \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^{\text{natom}} \left\{ \left(\frac{1}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^3} \right) \right. \\
&\left[(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) (r_{iA}^2 - z_{iA}^2) + \right. \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) 2a_{2A} \left(r_{iA} - \frac{z_{iA}^2}{r_{iA}} \right) + \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) a_{1A} \left(1 - \frac{z_{iA}^2}{r_{iA}^2} \right) + \\
&+ (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) \left(\frac{z_{iA}^2}{r_{iA}} \right) (2r_{iA} (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) + 2a_{2A}) \\
&- 2z_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) b_{1A} r_{iA} - 4z_{iA}^2 a_{2A} b_{1A} - 2 \frac{z_{iA}^2}{r_{iA}} a_{1A} b_{1A} \\
&\left. \left. - 4b_{2A} z_{iA}^2 r_{iA}^2 (a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) - 8a_{2A} b_{2A} z_{iA}^2 r_{iA} - 4z_{iA}^2 a_{1A} b_{2A} \right\}, \tag{C.44}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) &= \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z^2} = \\
&= \sum_i \sum_A \left(\frac{1}{r_{iA} (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^3} \right) \left[2(a_{2A} b_{1A}^2 - a_{2A} b_{2A} - a_{1A} b_{1A} b_{2A}) r_{iA}^3 \right. \\
&\quad \left. + 6(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + 6a_{2A} r_{iA} + 2a_{1A} \right] \\
&= \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^{\text{natom}} \left(\frac{1}{(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^4} \right) \left[((a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + \right. \\
&\quad \left. + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A})^2 + (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) \right. \\
&\quad \left. [2((a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2] + \right. \\
&\quad \left. + 6(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA} + 6a_{2A} + 2a_{1A} r_{iA}^{-1} \right].
\end{aligned} \tag{C.45}$$

Portanto, somando as equações (C.41) e (C.45) obtém-se o laplaciano da função de correlação com quatro parâmetros nucleares

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} &= \sum_i \sum_A \left(\frac{1}{(1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2)^4} \right) \left[((a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2 + \right. \\
&\quad \left. + 2a_{2A} r_{iA} + a_{1A})^2 + (1 + b_{1A} r_{iA} + b_{2A} r_{iA}^2) \right. \\
&\quad \left. [2((a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA}^2] + \right. \\
&\quad \left. + 6(a_{2A} b_{1A} - a_{1A} b_{2A}) r_{iA} + 6a_{2A} + 2a_{1A} r_{iA}^{-1} \right].
\end{aligned} \tag{C.46}$$

O caso com 4 parâmetros eletrônicos é dado de forma análoga.

FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO MISTA E DE ORDEM N

Outras funções de correlação (denominadas neste trabalho por correlação mista e de ordem N) podem ser introduzidas como alternativas às funções já consideradas. Tendo em vista a dificuldade de reduzir a energia variacional das funções correlacionadas otimizadas, considera-se oportuno incluir termos cruzados para correlação eletrônica e elétron-núcleo.

As seguintes expressões para a função de correlação mista são apresentadas a seguir:

$$\ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \frac{a_{ijA} r_{iA} r_{ij}}{1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij}} \quad (\text{C.47})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x_i} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \frac{a_{ijA} (r_{iA}^2 x_{ij} + r_{ij}^2 x_{iA})}{r_{iA} r_{ij} (1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^2} \quad (\text{C.48})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y_i} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \frac{a_{ijA} (r_{iA}^2 y_{ij} + r_{ij}^2 y_{iA})}{r_{iA} r_{ij} (1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^2} \quad (\text{C.49})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z_i} = \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \frac{a_{ijA} (r_{iA}^2 z_{ij} + r_{ij}^2 z_{iA})}{r_{iA} r_{ij} (1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^2} \quad (\text{C.50})$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) &= \frac{\partial^2 \ln \Psi_{\text{corr}}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \ln \Psi_{\text{corr}}}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \ln \Psi_{\text{corr}}}{\partial z_i^2} = \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \frac{2a_{ijA}}{r_{iA} r_{ij} (1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^3} [(r_{iA}^2 + r_{ij}^2) + \\ &+ (r_{iA} + r_{ij} - 1)(x_{iA} x_{ij} + y_{iA} y_{ij} + z_{iA} z_{ij}) + \\ &+ 2b_{ijA} r_{iA} r_{ij} (r_{iA} + r_{ij} - 3)(x_{iA} x_{ij} + y_{iA} y_{ij} + z_{iA} z_{ij})] \end{aligned} \quad (\text{C.51})$$

$$\begin{aligned} \frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} &= [\nabla \ln(\Psi_{\text{corr}})]^2 + \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) = \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \sum_A \left\{ \left(\frac{a_{ijA}}{(1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^2} \right)^2 [r_{iA}^2 + r_{ij}^2 + 2(x_{iA} x_{ij} + y_{iA} y_{ij} + z_{iA} z_{ij})] + \right. \\ &+ \left(\frac{2a_{ijA}}{r_{iA} r_{ij} (1 + b_{ijA} r_{iA} r_{ij})^3} \right) [r_{iA}^2 + r_{ij}^2 + (r_{iA} + r_{ij} - 1)(x_{iA} x_{ij} + y_{iA} y_{ij} + z_{iA} z_{ij}) + \\ &+ 2b_{ijA} r_{iA} r_{ij} (r_{iA} + r_{ij} - 3)(x_{iA} x_{ij} + y_{iA} y_{ij} + z_{iA} z_{ij})] \left. \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

Por fim, uma possível variante das funções de correlação consideradas seria uma função de correlação que possibilite não apenas potências inteiras, mas

também termos fracionários que se ajustariam ao sistema variacionalmente. Neste caso, seriam preservados os elementos necessários para a correção de cúspide eletrônico e os demais termos teriam a possibilidade de expoentes fracionários. As expressões para esta alternativa são descritas pelas seguintes equações:

$$\ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{ar_{ij}^n}{1 + cr_{ij}^n}, \quad (\text{C.53})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x_i} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{anx_{ij}r_{ij}^{n-1}}{(1 + cr_{ij}^n)^2}, \quad (\text{C.54})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y_i} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{any_{ij}r_{ij}^{n-1}}{(1 + cr_{ij}^n)^2}, \quad (\text{C.55})$$

$$\frac{\partial \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z_i} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{anz_{ij}r_{ij}^{n-1}}{(1 + cr_{ij}^n)^2}, \quad (\text{C.56})$$

$$\nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) = \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \ln(\Psi_{\text{corr}})}{\partial z_i^2} = \quad (\text{C.57})$$

$$= \sum_i \sum_{j>i} \left\{ \frac{1}{(1 + cr_{ij}^n)^3} \left[3anr_{ij}^{n-1} + an^2r_{ij}^n - anr_{ij}^n + \right. \right. \\ \left. \left. + 3acnr_{ij}^{2n-1} - acn^2r_{ij}^{2n} - acnr_{ij}^{2n} \right] \right\},$$

$$\frac{\nabla^2 \Psi_{\text{corr}}}{\Psi_{\text{corr}}} = [\nabla \ln(\Psi_{\text{corr}})]^2 + \nabla^2 \ln(\Psi_{\text{corr}}) = \sum_i \sum_{j>i} \left\{ \left[\frac{anr_{ij}^n}{(1 + cr_{ij}^n)^2} \right]^2 + \quad (\text{C.58}) \right.$$

$$\left. + \left[\frac{1}{(1 + cr_{ij}^n)^3} \left(3anr_{ij}^{n-1} + an^2r_{ij}^n - anr_{ij}^n + 3acnr_{ij}^{2n-1} - acn^2r_{ij}^{2n} - acnr_{ij}^{2n} \right) \right] \right\}.$$

Vale observar que a otimização de parâmetros tem-se mostrado uma tarefa não trivial.

APÊNDICE D

Serão mostradas abaixo as expressões analíticas do gradiente e do laplaciano da matriz densidade independente das coordenadas de spin construída com um determinante de Slater e orbitais monoelétrônicos, Hartree-Fock, por exemplo, que estão implementadas no pacote computacional do método MCQ-md. A função de correlação será definida também em termos da matriz densidade.

O GRADIENTE DA MATRIZ DENSIDADE

Considere a matriz densidade dada pela expressão:

$$\Omega(\vec{r}'|\vec{r}) = \Gamma(\vec{r}'|\vec{r})\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}). \quad (\text{D.1})$$

A intenção é calcular $\frac{\nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}$. Convencionamos que o operador diferencial, ou

seja, o gradiente agirá somente nas coordenadas \vec{r} . Primeiro calculemos $\nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r})$ e após dividiremos por $\Omega(\vec{r}'|\vec{r})$. Logo,

$$\begin{aligned} \nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r}) &= \Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\nabla[\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})] = \\ &= \Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[\Psi(\vec{r})\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}) + \Psi_{\text{corr}}(\vec{r})\nabla\Psi(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Assim,

$$\frac{\nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})} = \frac{\Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[\Psi(\vec{r})\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}) + \Psi_{\text{corr}}(\vec{r})\nabla\Psi(\vec{r})]}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})}. \quad (\text{D.3})$$

Simplificando a equação (C.3) chega-se a expressão:

$$\frac{\nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})} = \frac{\nabla\Psi(\vec{r})}{\Psi(\vec{r})} + \frac{\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})}{\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})}. \quad (\text{D.4})$$

Multiplicando e dividindo o primeiro termo da igualdade de (D.4) pelo complexo

conjugado $\frac{\Psi^*(\vec{r}')}{\Psi^*(\vec{r})}$ e o segundo por $\frac{\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')}{\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r})}$, obtém-se que:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})} &= \frac{\nabla\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})} + \frac{\nabla\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})}{\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} = \frac{\nabla\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})} + \\ &+ \frac{\nabla\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})}. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

O LAPLACIANO DA MATRIZ DENSIDADE

Utilizando a definição acima para a matriz densidade correlacionada, a intenção agora é calcular $\frac{\nabla^2\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}$. Assim, usando a equação (D.2),

$$\begin{aligned} \nabla^2\Omega(\vec{r}'|\vec{r}) &= \Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\nabla[\Psi(\vec{r})\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}) + \Psi_{\text{corr}}(\vec{r})\nabla\Psi(\vec{r})] = \\ &= \Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[\Psi(\vec{r})\nabla^2\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}) + \Psi_{\text{corr}}(\vec{r})\nabla^2\Psi(\vec{r}) + \\ &+ 2\nabla\Psi(\vec{r})\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})]. \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

Portanto, multiplicando (D.6) por $\frac{1}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})}$, fazendo as simplificações pertinentes e

utilizando a definição da matriz densidade acima, tem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla^2 \Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})} &= \frac{\Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})\nabla^2\Psi(\vec{r})]}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} + \\
&+ \frac{\Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[\Psi(\vec{r})\nabla^2\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})]}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} + \\
&+ \frac{\Psi^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')[2\nabla\Psi(\vec{r})\nabla\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})]}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} = \frac{\nabla^2(\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r}))}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})} + \\
&+ \frac{\nabla^2(\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}))}{\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} + 2\frac{\nabla(\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r}))}{\Psi^*(\vec{r}')\Psi(\vec{r})}\frac{\nabla(\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r}))}{\Psi_{\text{corr}}^*(\vec{r}')\Psi_{\text{corr}}(\vec{r})} = \\
&= \frac{\nabla^2\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})} + \frac{\nabla^2\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})} + 2\frac{\nabla\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}\frac{\nabla\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})}.
\end{aligned} \tag{D.7}$$

Baseando-se no mesmo procedimento de cálculo para o laplaciano da função de onda fatorada, ou seja, utilizando as identidades (B.10) chega-se à expressão:

$$\begin{aligned}
\frac{\nabla^2 \Omega(\vec{r}'|\vec{r})}{\Omega(\vec{r}'|\vec{r})} &= \frac{\nabla^2 \Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})} + \nabla^2 \ln(\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})) + \left[2\frac{\nabla\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})}{\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})} + \right. \\
&+ \left. \nabla \ln(\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})) \right] \nabla \ln(\Gamma_{\text{corr}}(\vec{r}'|\vec{r})).
\end{aligned} \tag{D.8}$$

APÊNDICE E

Neste apêndice será mostrado o algoritmo generalizado para a construção da matriz densidade representada através de um determinante de Slater. Além disso, outro exemplo da formulação analítica, tanto para matriz densidade de primeira ordem quanto para spin-orbital, da matriz densidade integrada nas coordenadas de spin será explorado com o intuito de mostrar sua validade.

O cálculo de um determinante de Slater exige a definição de três importantes informações: a) a expressão matemática dos spin-orbitais; b) os índices caracterizando as permutações entre os N elétrons; c) o número de permutações ocorridas em relação a um conjunto de índices de referência. Enquanto a escolha dos spin-orbitais é arbitrária, a definição dos itens b) e c) pode ser feita exatamente. Deve ser salientado que a matriz densidade é representada através das mesmas coordenadas para a função de onda e seu conjugado complexo.

O algoritmo que define todas as possíveis permutações de um conjunto de N partículas “distinguíveis” pode ser feito 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 da permutação para três partículas, define-se para quatro partículas e assim sucessivamente. O princípio é simples [160] e pode ser bem compreendido para um conjunto de um, dois e três objetos. Considerando $N = 1$, só existe um único conjunto de índices possível. Para $N = 2$, deve-se ter um total de $2!$ permutações. As duas posições possíveis de arranjar-se o número 2 em relação ao 1 são:

$$1 \ 2 \quad 2 \ 1. \quad (E.1)$$

As $3! = 6$ permutações para 3 objetos podem ser definidas em relação as duas permutações anteriores. Considerando a primeira permutação, pode-se distribuir o número 3 em três diferentes posições:

$$3 \ 1 \ 2 \quad 1 \ 3 \ 2 \quad 1 \ 2 \ 3 \quad (E.2)$$

e para a segunda permutação tem-se:

$$3 \ 2 \ 1 \quad 2 \ 3 \ 1 \quad 2 \ 1 \ 3. \quad (E.3)$$

Estas seis permutações correspondem as 6 possibilidades para 3 objetos. No caso de 4 objetos, as 24 permutações podem ser definidas em relação às 6 permutações definidas acima. Neste caso, cada permutação acima permitirá 4 posições distintas do número 4.

Este algoritmo pode ser estendido para qualquer N. No caso do determinante de Slater, as permutações possíveis de N elétrons devem ser distribuídas em N spin-orbitais. Assim, no caso de 3 partículas, mais precisamente 3 elétrons, tem-se que o determinante de Slater será escrito como o somatório dos seguintes termos:

$$\begin{aligned} & \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) \\ & \phi_1(1)\phi_2(3)\phi_3(2) \\ & \phi_1(3)\phi_2(1)\phi_3(2) \\ & \phi_1(3)\phi_2(2)\phi_3(1) \\ & \phi_1(2)\phi_2(3)\phi_3(1) \\ & \phi_1(2)\phi_2(1)\phi_3(3). \end{aligned} \quad (E.4)$$

Dado que o determinante de Slater apresenta a propriedade de anti-simetria, o somatório dos termos acima deve levar em consideração o produto de cada termo por $(-1)^p$, em que p representa o número de permutações em relação a uma configuração de referência. Para determinar o número de permutações, considera-se como referência a seqüência crescente numérica. Neste caso, o j-ésimo número da seqüência será sempre maior que o j - 1. O número de permutações é definido comparando-se cada algarismo com todos os algarismos anteriores. Cada vez que um dos algarismos anteriores for maior que o posterior conta-se uma permutação. Como exemplo, considere uma seqüência de 4 algarismos dada por: 4 2 1 3. Esta seqüência pertence a uma das permutações do conjunto de referência: 1 2 3 4. O

número de permutações deve ser testado para cada algarismo. Iniciando-se pelo segundo algarismo (o número 2), compara-se o mesmo com o primeiro (o número 4). Como o primeiro algarismo é maior que o segundo, ou seja, $4 > 2$, conta-se uma permutação. O terceiro algarismo na seqüência (o número 1) deve ser comparado com os dois primeiros algarismos (os números 4 e 2, respectivamente). Como $4 > 1$ e $2 > 1$, então mais duas permutações deverão ser contadas. Finalmente, o quarto algarismo (o número 3) deve ser comparado aos demais (os números 4, 2 e 1, respectivamente). Assim, tem-se $4 > 3$, $2 < 3$ e $1 < 3$, correspondendo a uma permutação adicional. No total, existem 4 permutações. O sinal a ser multiplicado pelo conjunto de orbitais com a permutação acima corresponde a:

$$(-1)^4 \phi_1(4)\phi_2(2)\phi_3(1)\phi_4(3) = +\phi_1(4)\phi_2(2)\phi_3(1)\phi_4(3). \quad (\text{E.5})$$

Para o cálculo da matriz densidade, é necessário efetuar o produto:

$$\Gamma(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_N) = \Psi^*(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_{N'}) \Psi(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{q}_N) \quad (\text{E.6})$$

e integrar nas coordenadas de spin. Desaparecerão neste processo de integração todos os produtos que possuírem a mesma coordenada e spin-orbitais com spins antiparalelos. Por exemplo, para um sistema com 3 elétrons e com um conjunto de spin-orbitais ϕ_1 , ϕ_2 e $\bar{\phi}_3$, dois orbitais com spin α e um orbital com spin β , tem-se que:

$$\begin{aligned}
& \left(\begin{array}{c|c} \phi_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3) & \phi_1(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3) \\ \phi_1(1)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(2) & \phi_1(1)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(2) \\ \phi_1(3)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(2) & \phi_1(3)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(2) \\ \phi_1(3)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(1) & \phi_1(3)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(1) & \phi_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(3) & \phi_1(2)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(3) \end{array} \right) = \\
& = \phi_1(1)\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)\bar{\phi}_3(3) - \phi_1(1)\phi_1(2)\phi_2(2)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(3)\bar{\phi}_3(3) + \\
& + \phi_1(1)\phi_1(1)\phi_2(3)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(2)\bar{\phi}_3(2) - \phi_1(1)\phi_1(3)\phi_2(1)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(2)\bar{\phi}_3(2) + \\
& + \phi_1(3)\phi_1(3)\phi_2(1)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(2)\bar{\phi}_3(2) - \phi_1(3)\phi_1(1)\phi_2(3)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(2)\bar{\phi}_3(2) + \\
& + \phi_1(3)\phi_1(3)\phi_2(2)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(1)\bar{\phi}_3(1) - \phi_1(3)\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(1)\bar{\phi}_3(1) + \\
& + \phi_1(2)\phi_1(2)\phi_2(3)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(1)\bar{\phi}_3(1) - \phi_1(2)\phi_1(3)\phi_2(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_3(1)\bar{\phi}_3(1) + \\
& + \phi_1(2)\phi_1(2)\phi_2(1)\phi_2(1)\bar{\phi}_3(3)\bar{\phi}_3(3) - \phi_1(2)\phi_1(1)\phi_2(1)\phi_2(2)\bar{\phi}_3(3)\bar{\phi}_3(3).
\end{aligned} \tag{E.7}$$

Os demais termos serão todos iguais a zero. Esta é a forma simplificada de como o algoritmo para a matriz densidade é construído através de um determinante de Slater. Como observação, a matriz densidade utiliza a definição dada pela equação (3.4). Este algoritmo é denominado aqui de algoritmo de “força bruta”, pois é necessário realizar todos os passos acima para a obtenção da matriz densidade independente das funções de spin.

Por outro lado, a matriz densidade pode ser construída analogamente através da expressão (3.21), ou seja, utilizando a matriz densidade de primeira ordem, característica da utilização de orbitais Hartree-Fock. Através desta possibilidade, e estudando casos particulares do algoritmo de “força bruta”, foi possível formular duas expressões analíticas para a matriz densidade independente de spin, ou seja, através destas expressões pode-se simplificar o algoritmo acima e também diminuir o custo computacional dos cálculos empregados. Abaixo segue um esquema geral de como isso é feito e mais um exemplo da validade destes algoritmos em relação

às formulações analíticas referenciadas na seção (3.4.1) do Capítulo 3 para a integração da matriz densidade de ordem N nas coordenadas de spin.

Considere a matriz densidade de ordem N dada pela expressão (3.21) e a matriz densidade de primeira ordem construída através da expressão:

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) &= \sum_{k=1}^N \varphi_k(\bar{q}_i) \varphi_k(\bar{q}_j) = \sum_{k=1}^{N_\alpha} \varphi_k(\bar{q}_i) \varphi_k(\bar{q}_j) + \sum_{m=N_\alpha+1}^N \bar{\varphi}_m(\bar{q}_i) \bar{\varphi}_m(\bar{q}_j) = \\ &= \gamma_\alpha(\bar{q}_i, | \bar{q}_j) + \gamma_\beta(\bar{q}_i, | \bar{q}_j). \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Substituindo a equação (E.8) em (3.21) tem-se:

$$\begin{aligned} \Gamma(\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) &= \\ &= \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) + \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_1) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_1, | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_1, | \bar{q}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'}, | \bar{q}_1) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'}, | \bar{q}_1) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'}, | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'}, | \bar{q}_N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Lembrando que uma das propriedades de determinantes é dada por:

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} a(1,1) + b(1,1) & a(1,2) & \cdots & a(1,n) \\ a(2,1) + b(2,1) & a(2,2) & \cdots & a(2,n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a(n,1) + b(n,1) & a(n,2) & \cdots & a(n,n) \end{vmatrix} = \\ & \begin{vmatrix} a(1,1) & a(1,2) & \cdots & a(1,n) \\ a(2,1) & a(2,2) & \cdots & a(2,n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a(n,1) & a(n,2) & \cdots & a(n,n) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} b(1,1) & a(1,2) & \cdots & a(1,n) \\ b(2,1) & a(2,2) & \cdots & a(2,n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b(n,1) & a(n,2) & \cdots & a(n,n) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

pode-se fatorar o determinante da matriz densidade para a soma da primeira coluna como:

$$\begin{aligned}
& \Gamma(\bar{q}_{1'}, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) = \\
& = \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) + \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{E.11}$$

Estas separações produzem $2N$ determinantes. Assim, tem-se que:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\bar{q}_{1'}, \dots, \bar{q}_{N'} | \bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N) = & \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \dots + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} + \dots + \\
& + \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{1'} | \bar{q}_N) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{2'} | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{E.12}$$

Ao integrar-se a matriz densidade nas coordenadas de spin, os dois primeiros determinantes preservam a mesma estrutura, uma vez que as matrizes densidade de primeira ordem apresentam apenas elementos de spin alfa ou beta, porém, como visto no exemplo para dois elétrons, eles são nulos. Assim, os outros $2N - 2$ determinantes podem ser simplificados significativamente considerando as matrizes densidades de primeira escrita em termos de spin-orbitais.

Nos determinantes contendo apenas uma coluna com funções beta, o único termo da coluna de spin beta que não será eliminado durante a integração nas coordenadas de spin é o termo diagonal. Por exemplo,

$$\begin{aligned}
& \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_1' | \bar{q}_N) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_2' | \bar{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} = \\
& \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_2) & \cdots & 0 \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \end{vmatrix} = \\
& = \gamma_\beta(\bar{q}_{N'} | \bar{q}_N) \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_1' | \bar{q}_{N-1}) \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_2' | \bar{q}_{N-1}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'-1}' | \bar{q}_1) & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'-1}' | \bar{q}_2) & \cdots & \gamma_\alpha(\bar{q}_{N'-1}' | \bar{q}_{N-1}) \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{E.13}$$

Para as matrizes com uma única coluna com funções α o mesmo se aplica.

Portanto, é possível formular duas expressões analíticas para a matriz densidade de ordem N , uma dependente da matriz densidade de primeira ordem e outra dependente de spin-orbital, e servir de alternativa ao algoritmo de “força bruta”. Segue abaixo um caso com três partículas, três elétrons, por exemplo.

Considerando a matriz densidade de ordem 3 e a utilização da mesma propriedade de determinantes descrita acima, é possível escrever matriz densidade através da soma de oito determinantes ($2^N = 2^4 = 8$) da seguinte forma:

É possível observar, como no caso de duas partículas, que o primeiro e o oitavo determinante são nulos. Integrando-se a equação (E.14) nas coordenadas de spin tem-se que:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \\
&+ \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_2) & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \\
&+ \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \\
&+ \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix}.
\end{aligned} \tag{E.15}$$

Considerando que a matriz densidade de primeira ordem para spin β seja dada pela expressão:

$$\gamma_\beta(\vec{r}_i | \vec{r}_j) = \sum_{k=N_\alpha+1}^N \bar{\varphi}_k(\vec{r}_i) \varphi_k(\vec{r}_j) = \sum_{k=3}^3 \bar{\varphi}_k(\vec{r}_i) \varphi_k(\vec{r}_j) = \bar{\varphi}_3(\vec{r}_i) \varphi_3(\vec{r}_j), \tag{E.16}$$

três determinantes (3, 5 e 6) da equação (E.15) serão nulos. Por exemplo, para o terceiro determinante,

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_2) & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} = \\
&= \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) [\gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) - \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_2)] = \\
&= \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) [\bar{\varphi}_3(\vec{r}_2) \varphi_3(\vec{r}_2) \bar{\varphi}_3(\vec{r}_3) \varphi_3(\vec{r}_3) - \bar{\varphi}_3(\vec{r}_2) \varphi_3(\vec{r}_3) \bar{\varphi}_3(\vec{r}_3) \varphi_3(\vec{r}_2)] = 0.
\end{aligned} \tag{E.17}$$

Assim, a equação (E.15) pode ser reescrita em termos de matrizes densidades de primeira ordem como:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \\
&+ \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & 0 \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_1) & 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \\ 0 & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} = \\
&= \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) \end{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) + \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_1 | \vec{r}_3) \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_1) & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) + \\
&+ \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_2 | \vec{r}_3) \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_2) & \gamma_\alpha(\vec{r}_3 | \vec{r}_3) \end{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_1 | \vec{r}_1).
\end{aligned} \tag{E.18}$$

Portanto,

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^3 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^3 \begin{vmatrix} \gamma_\alpha(\vec{r}_i | \vec{r}_i) & \gamma_\alpha(\vec{r}_i | \vec{r}_j) \\ \gamma_\alpha(\vec{r}_j | \vec{r}_i) & \gamma_\alpha(\vec{r}_j | \vec{r}_j) \end{vmatrix} \gamma_\beta(\vec{r}_k | \vec{r}_k), \tag{E.19}$$

sendo o primeiro determinante de tamanho 2x2 e o segundo determinante 1x1, considerando, agora, apenas as coordenadas espaciais, já que a matriz densidade original foi integrada nas coordenadas de spin. Por outro lado, a equação (E.19) pode ser escrita em termos de spin-orbitais α e β , ou seja,

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 | \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=2 \\ j>i}}^3 \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \\ k \neq j}}^3 \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_i) & \phi_1(\vec{r}_j) \\ \phi_2(\vec{r}_i) & \phi_2(\vec{r}_j) \end{vmatrix} \left| \bar{\phi}_3(\vec{r}_k) \right|^2. \tag{E.20}$$

APÊNDICE F

ALGORITMO MQCV COM MATRIZ DENSIDADE

- 1) Gerar M configurações iniciais diferentes, sendo, em geral, na ordem de centenas.
- 2) Calcular a função densidade de probabilidade ($\Gamma(\vec{r}'|\vec{r})$) para uma das configurações.
- 3) Mover um dos elétrons através da equação (3.33), dado um intervalo de tempo δt .
- 4) Calcular a função densidade de probabilidade para esta nova posição ($\Gamma(\vec{r}''|\vec{r}')$).
- 5) Comparar as densidades de probabilidades ($q(\vec{r}'',\vec{r}')$). Se a densidade da nova configuração for maior que a anterior ($q(\vec{r}'',\vec{r}') > 1$), 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.
- 6) Retornar a etapa 3 até que seja testado o movimento de todos os elétrons do sistema.
- 7) Calcular a energia local (ou qualquer outra propriedade de interesse) do sistema na nova configuração dada pela equação (3.28).

8) Retornar à etapa 2 utilizando uma outra configuração. Calcular a média da energia local de todas as configurações.

9) Repetir o ciclo da etapa 2 à etapa 7 para cada configuração.

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 G

ALGORITMO MCQD COM MATRIZ DENSIDADE

1) Utilizar as M configurações iniciais previamente obtidas de uma simulação MQCV com matriz densidade..

2) Calcular a função densidade de probabilidade ($\Omega_0(\vec{r} | \vec{r})$) para uma das configurações.

3) Mover um dos elétrons através da equação (3.44), dado um intervalo de tempo $\delta\tau$.

4) Calcular a função densidade de probabilidade para esta nova posição ($\Omega_0(\vec{r}'' | \vec{r}'')$).

5) Comparar as densidades de probabilidades $w(\vec{r}'', \vec{r}; \delta\tau)$. Se a densidade da nova configuração for maior que a anterior ($w(\vec{r}'', \vec{r}; \delta\tau) > 1$), 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.

6) Calcular o fator $G_B(\vec{r}'', \vec{r}; \tau_{ef}) = e^{\left[-\frac{1}{2}(\bar{S}(\vec{r}) + \bar{S}(\vec{r}'')) + E_T \right] \tau_{ef}}$, que determina se a partícula deverá ser reproduzida ou 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.

7) Retornar a etapa 3 até que seja testado o movimento de todos os elétrons da configuração.

8) Calcular a energia local (ou qualquer outra propriedade de interesse) do sistema na nova configuração.

9) Retornar à etapa 2 utilizando uma outra configuração.

10) Calcular a média da energia local de todas as configurações.

11) Após tentar movimentar todos os elétrons de todas as configurações, ajustar o valor da energia tentativa (E_T) segundo a expressão:

$$E_T = 0,5(E_T^* + \langle E \rangle) + k\tau \frac{\log\left(\frac{N}{N_T}\right)}{\tau_{ef}}, \quad (\text{G.1})$$

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 simulação deva permanecer. A constante k é um parâmetro ajustável. Nas simulações realizadas nesse trabalho foi estipulado $k = 1$.

12) Retornar a etapa 2, utilizando a primeira configuração novamente para iniciar um novo passo de Monte Carlo.

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 próximo dessa energia média ao final da simulação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hartree, D. R., Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [2] Fock, V. A., Z. Physik 61 (1930) 126.
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W., Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [4] Kohn, W., Sham, L. J., Phys. Rev. A 140 (1965) A1133.
- [5] Krishnan, R., Frisch, M. J., Pople, J. A., J. Chem. Phys. 72 (1980) 4244.
- [6] Shavitt, I., Mod. Theor. Chem. 3 (1977) 189.
- [7] Werner, H. J., Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 1.
- [8] Bartlett, R. J., Ann. Rev. Phys. Chem. 32 (1981) 359.
- [9] Hammond, B. L., Lester, W. A., Reynolds, P. J., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.
- [10] Ceperley, D. M., Kalos, M. H., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Springer Verlag, 1989.
- [11] Angelotti, W. F. D., Fonseca, A. L., Barreto, G., Custodio, R., Quim. Nova 31 (2008) 433.
- [12] Ceperley, D., Alder, B. J., J. Chem. Phys. 81 (1984) 5833.
- [13] Skinner, D. W., Moskowitz, J. W., Lee, M. A., Whitlock, P. A., Schmidt, K. E., J. Chem. Phys. 83 (1985) 4668.
- [14] Subramaniam, R. P., Lee, M. A., Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W., J. Chem. Phys. 97 (1992) 2600.
- [15] Ceperley, D. M., Rev. Mod. Phys. 67 (1995) 279.
- [16] Bahnsen, R., Eckstein, H., Schattke, W., Fitzer, N., Redmer, R., Phys. Rev. B 63 (2001) 235415.
- [17] Moskowitz, J. W., Kalos, M. H., Int. J. Quantum Chem. 20 (1981) 1107.
- [18] Bressanini, D., Reynolds, P. J., Adv. Chem. Phys. 105 (1998) 37.
- [19] Kussmann, J., Riede, H., Ochsenfeld, C., Phys. Rev. B 75 (2007) 165107.
- [20] Bianchi, R., Cremaschi, P., Morosi, G., Puppi, C., Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 86.
- [21] East, A. L. L., Rothstein, S. M., Vrbik, J., J. Chem. Phys. 89 (1988) 4880.
- [22] Reynolds, P. J., Ceperley, D. M., Alder, B. J., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 77 (1982) 5593.
- [23] Anderson, J. B., J. Chem. Phys. 63 (1975) 1499.
- [24] Kussmann, J., Ochsenfeld, C., J. Chem. Phys. 128 (2008) 134104.
- [25] Foulkes, W. M. C., Mitas, L., Needs, R. J., Rajagopal, G., Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 33.
- [26] Lester, W. A., Rothstein, S. M., Tanaka, S., *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*, Singapore, 1997.

- [27] Glauser, W. A., Brown, W. R., Lester, W. A., Bressanini, D., Hammond, B. L., Koszykowski, M. L., J. Chem. Phys. 97 (1992) 9200.
- [28] Prasad, R., Umezawa, N., Domin, D., Ferrer, R. S., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 126 (2007) 164109.
- [29] Grimm, R. C., Storer, R. G., J. Comput. Phys. 7 (1971) 134.
- [30] Umrigar, C. J., Nightingale, M. P., Runge, K. J., J. Chem. Phys. 99 (1993) 2865.
- [31] McMillan, W. L., Phys. Rev. 21 (1965) A442.
- [32] Ceperley, D. M., Chester, G. V., Kalos, M. H., Phys. Rev. B 16 (1977) 3081.
- [33] Donsker, M. D., Kac, M., J. Res. Natl. Bur. Stand. 44 (1950) 551.
- [34] Kalos, M. H., Phys. Rev. 128 (1962) 1791.
- [35] Kalos, M. H., J. Comput. Phys. 2 (1967) 257.
- [36] Bressanini, D., Ceperley, D. M., Reynolds, P. J., *Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods*, II, edited S. Rothstein, World Scientific, Singapore, 2001.
- [37] Mishchenko, Y., Phys. Rev. E 73 (2006) 026706.
- [38] Caffarel, M., Claverie, P., J. Chem. Phys. 88 (1988) 1088.
- [39] Moskowitz, J. W., Schmidt, K. E., Lee, M. A., Kalos, M. H., J. Chem. Phys. 77 (1982) 349.
- [40] Manten, S., Lüchow, A., J. Chem. Phys. 115 (2001) 5362.
- [41] Anderson, J. B., J. Chem. Phys. 65 (1976) 4121.
- [42] Ceperley, D. M., Alder, B. J., Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [43] Ceperley, D. M., Alder, B. J., Phys. Rev. B 36 (1987) 2092.
- [44] Li, X. P., Ceperley, D. M., Martin, R. M., Phys. Rev. B 44 (1991) 10929.
- [45] Umrigar, C. J., Wilson, K. G., Wilkins, J. W., Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1719.
- [46] Bueckert, H., Rothstein, S. M., Vrbik, J., Can. J. Chem. 70 (1992) 366.
- [47] Lin, X., Zhang, H., Rappe, A. M., J. Chem. Phys. 112 (2000) 2650.
- [48] Toulouse, J., Umrigar, C. J., J. Chem. Phys. 126 (2007) 084102.
- [49] Umrigar, C. J., Filippi, C., Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 150201.
- [50] Hammond, B. L., Reynolds, P. J., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 87 (1987) 1130.
- [51] Hurley, M. M., Christiansen, P. A., J. Chem. Phys. 86 (1987) 1069.
- [52] Fahy, S., Wang, X. W., Louie, S. G., Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1631.
- [53] Mitas, L., Shirley, E. L., Ceperley, D. M., J. Chem. Phys. 95 (1991) 3467.
- [54] Burkatzki, M., Filippi, C., Dolg, M., J. Chem. Phys. 126 (2007) 234105.
- [55] Assaraf, R., Caffarel, M., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4682.
- [56] Zhang, S., Kalos, M. H., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 3074.
- [57] Bertini, L., Mella, M., Bressanini, D., Morosi, G., J. Phys. B 34 (2001) 257.
- [58] Anderson, J. B., Traynor, C. A., Boghosian, B. M., J. Chem. Phys. 95 (1991) 7418.

- [59] Grimes, R. M., Hammond, B. L., Reynolds, P. J., Lester, W. A., J. Chem. Phys. 85 (1986) 4749.
- [60] Porter, A. R., Al-Mushadani, O. K., Towler, M. D., Needs, R. J., J. Chem. Phys. 114 (2001) 7795.
- [61] Schautz, F., Filippi, C., J. Chem. Phys. 120 (2004) 10931.
- [62] Mitas, L., Martin, R. M., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2438.
- [63] Mitas, L., Comput. Phys. Commun. 96 (1996) 107.
- [64] Towler, M. D., Hood, R. Q., Needs, R. J., Phys. Rev. B 62 (2000) 2330.
- [65] Williamson, A. J., Hood, R. Q., Needs, R. J., Rajagopal, G., Phys. Rev. B 57 (1998) 12140.
- [66] Acioli, P. H., J. Mol. Struct. (Theochem) 394 (1997) 75.
- [67] Politi, J. R. S., Custodio, R., J. Chem. Phys. 118 (2003) 4781.
- [68] Wigner, E. P., Phys. Rev. 94 (1954) 77.
- [69] Szabo, A., Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, Dover, 1996.
- [70] Machline, C., Motta, I. de S., Schoeps, W., Weil, K. E., *Manual de Administração da Produção*, Vol. 2, Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1970.
- [71] Woller, J., *The Basics of Monte Carlo Simulations*, Physical Chemistry Lab, Spring, University of Nebraska – Lincoln, 1996.
- [72] Kalos, M. H., Whitlock, P. A., *Monte Carlo Methods*, Vol. 1, John Wiley and Sons, 1986.
- [73] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [74] Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, Oxford, 1990.
- [75] Dantas, C. A. B., *Probabilidade: Um Curso Introdutório*, Edusp, 1997.
- [76] Feller, W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol.1, 3rd ed., Wiley, New York, 1968.
- [77] Schiff, L. I., *Quantum Mechanics*, 3rd ed., MacGraw-Hill, 1987.
- [78] Salinas, S. R. A., *Introdução à Física Estatística*, Edusp, 1997.
- [79] Barton, G., *Elements of Green's Functions and Propagation – Potentials, Diffusion and Waves*, Claredon, Oxford, 1995.
- [80] Scherer, C., *Métodos Computacionais da Física*, Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [81] Needs, R. J., Towler, M. D., Drummond, N. D., Rioz, P. L., *Casino Version 2.0 Manual*, University of Cambridge, Cambridge, 2006.
- [82] Umrigar, C. J., Filippi, C., não publicado.
- [83] DePasquale, M. F., Rothstein, S. M., Vrbik, J., J. Comp. Chem. 89 (1988) 3629.
- [84] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, 5nd ed., Prentice Hall, 1999.

- [85] Helgaker, T., Jorgensen, P., Olsen, J., *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, 2000.
- [86] Kato, T., *Commun. Pure Appl. Math.* 10 (1957) 151.
- [87] Wigner, E., *Phys. Rev.* 46 (1934) 1002.
- [88] Jastrow, R., *Phys. Rev* 98 (1955) 1479.
- [89] Boys, S. F., Handy, N. C., *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 310 (1969) 63.
- [90] Schmidt, K. E., Moskowitz, J. W., *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 4172.
- [91] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P., *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge, Cambridge University Press, 1997.
- [92] Box, M. J., *Comput. J.* 9 (1966) 67.
- [93] Angelotti, W. F. D., Streit, L., Fonseca, A. L., Custodio, R., *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008) 2459.
- [94] Ellis, A., Feher, M., Wright, T., *Electronic and Photoelectron Spectroscopy – Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2005.
- [95] Siegbahn, K., Nording, C., Hedman, J., Heden, P. F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werme, L. O., Manne, R., Baer, Y., *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [96] Koopmans, T., *Physica* 1 (1933) 104.
- [97] Newton, M. D., *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 2825.
- [98] Doggett, G., *Mol. Phys.* 29 (1975) 313.
- [99] Morrison, R., *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 3718.
- [100] Garza, J., Nichols, J. A., Dixon, D. A., *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 6029.
- [101] de Oliveira, A. E., Guadagnini, P. H., Haiduke, R. L. A., Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4918.
- [102] Haiduke, R. L. A., de Oliveira, A. E., Bruns, R. E., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 107 (2000) 211.
- [103] Ohmichi, N., Nakajima, T., *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2078.
- [104] Smith, D. W., Day, O. W., *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 113.
- [105] Davis, D. W., Shirley, D. A., *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972) 185.
- [106] Bagus, P. S., Schaefer, H. F., *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1474.
- [107] Triguero, L., Plashkevych, O., Pettersson, L. G. M., Agren, H., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 104 (1999) 195.
- [108] Shapley, W. A., Chong, D. P., *Int. J. Quant. Chem.* 81 (2001) 34.
- [109] Chong, D. P., *Chem. Phys. Lett.* 232 (1995) 486.
- [110] Chong, D. P., *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 1842.
- [111] Takahata, Y., Chong, D. P., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* 133 (2003) 69.
- [112] Buendía, E., Gálvez, F. J., Sarsa, A., *Chem. Phys. Lett.* 436 (2007) 352.

- [113] Drummond, N. D., Ríos, P. L., Ma, A., Trail, J. R., Spink, G. G., Towler, M. D., Needs, R. J., *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 224104.
- [114] Caffarel, M., Daudey, J.-Pierre, Heully, J.-Louis, Ramírez-Solís, A., *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 094102.
- [115] Mitas, L., *Phys. Rev. A* 49 (1994) 4411.
- [116] Christiansen, P. A., Lajohn, L. A., *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 162.
- [117] Kalos, M. H., Levesque, D., Verlet, L., *Phys. Rev A* 9 (1974) 2178.
- [118] Bunge, C. F., Barrientos, J. A., Bunge, A. V., *Atom. Data Nucl. Data* 53 (1993) 113.
- [119] Weast, R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed., E-68 CRC Press Inc., 1977.
- [120] Clementi, E., Roetti, C., *Atom. Data Nucl. Data* 14 (1974) 428.
- [121] Baker, A., Betteridge, D., *Photoelectron Spectroscopy: Chemical and Analytical Aspects*, Pergamon Press, Oxford, p. 156, 1972.
- [122] Lorenzen, C. J., Niemax, K., *J. Phys. B* 15 (1982) L139.
- [123] Beigang, R., Schmidt, D., West, P. J., *J. Phys. (Paris) Colloq.* C7 44 (1983) 229.
- [124] Shaw, R. W., Thomas, T. D., *Phys. Rev. A* 11 (1975) 1491.
- [125] Ransil, B. J., *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 245.
- [126] Plummer, E. W., Salaneck, W. R., Miller, J. S., *Phys. Rev. B* 18 (1978) 1673.
- [127] Kolos, W., Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 219.
- [128] Fano, U., *Rev. Mod. Phys.* 29 (1957) 74.
- [129] McWeeny, R., *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 335.
- [130] von Neumann, J., *Göttingen Nachr.* (1927) 245.
- [131] Dirac, P. A., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 25 (1929) 62.
- [132] Dirac, P. A., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26 (1930) 376.
- [133] Dirac, P. A., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 27 (1931) 469.
- [134] Löwdin, P. O., *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.
- [135] Löwdin, P. O., *Phys. Rev.* 97 (1955) 1490.
- [136] Löwdin, P. O., *Phys. Rev.* 97 (1955) 1509.
- [137] Löwdin, P. O., *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959) 207.
- [138] Lennard-Jones, J. E., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 27 (1931) 469.
- [139] Gomes, A. S. P., Custodio, R., *J. Comp. Chem.* 23 (2002) 1007.
- [140] Pekeris, C. L., *Phys. Rev.* 126 (1962) 1470.
- [141] Kolos, W., Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* 32 (1960) 219.
- [142] Fraga, S., Ransil, B. J., *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 1112.
- [143] Wolniewicz, L., *J. Phys. B* 32 (1999) 2257.
- [144] Anderson, J. B., *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 3702.
- [145] Veillard, A., Clementi, E., *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2415.

- [146] Karlström, G., Lindh, R., Malmqvist, P.-A., Roos, B. O.; Ryde, U., Veryazov, V., Widmark, P.-O., Cossi, M., Schimmelpfennig, B., Neogrady, P., Seijo, L., Molcas, Version 6.4, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 222.
- [147] Caffarel, M., Hess, O., *Phys. Rev. A* 43 (1991) 2139.
- [148] Huiszoon, C., Caffarel, M., *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 4621.
- [149] Lester, W. A., Aspuru-Guzik, A., El Akramine, Q., Grossman, J. C., *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3049.
- [150] El Akramine, O., Kollias, A. C., Lester, W. A., *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 1483.
- [151] Needs, R. J.; Kent, P. R. C.; Porter, A. R.; Towler, M. D.; Rajagopal, G., *Int. J. Quant. Chem.* 86 (2001) 218.
- [152] Blume, D., Lewerenz, M., Niyaz, P., Whaley, K. B., *Phys. Rev. E* 55 (1997) 3664.
- [153] Christiansen, P. A., *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 361.
- [154] Wagner, L. K., *J. Phys.* 19 (2007) 343201.
- [155] Wagner, L. K., Mitas, L., *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 034105.
- [156] Lester, W. A., Ferrer, R. S, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 51 (2006) 771.
- [157] Esler, K. P., Kim, J., Ceperley, D. M., Purwanto, W., Walter, E. J., Krakauer, H., Zhang, S., Kent, P. R. C., Hennig, R. G., Umrigar, C., Bajdich, M., Kolorenc, J., Mitas, L., Srinivasan, A., *J. Phys.* 125 (2008) 012057.
- [158] Towler, M. D., *Psi-k Newsletter* 60 (2003) 166. <http://psi-k.dl.ac.uk/index.html?newsletters>.
- [159] Head-Gordon, M., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13231.
- [160] Knuth, D. E., *Art of Computer Programming*, Vol.1, 3rd ed., Addison-Wesley, 1997.