

**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**  
**Laboratório de Química Computacional**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Utilização do método Monte Carlo Quântico com Matriz  
Densidade no cálculo de propriedades moleculares.**

**Víctor de Souza Bonfim**  
**Orientador: José Roberto dos Santos Politi**

**Brasília**  
**2011**

**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**  
**Laboratório de Química Computacional**

## **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Utilização do método Monte Carlo Quântico com Matriz  
Densidade no cálculo de propriedades moleculares.**

**Víctor de Souza Bonfim**

**Orientador: José Roberto dos Santos Politi**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Físico-Química.

**Brasília**

**2011**

"Não importa onde e quão longe olhamos, em nenhum lugar encontramos uma contradição entre a religião e ciências naturais. Pelo contrário, encontramos uma perfeita concordância em muitos pontos de importância decisiva."

Max Planck

"As futuras gerações algum dia vão rir da tolice dos filósofos materialistas modernos. Quanto mais estudo a natureza, mais fico maravilhado com os feitos do Criador. Oro enquanto estou trabalhando no laboratório."

Louis Pasteur

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me criado, me conduzido e sustentado até aqui.

Também agradeço:

Aos meus pais, que com tanto carinho me apoiaram nessa importante etapa da minha vida;

A meu orientador, professor Politi, que com sua paciência e dedicação conseguiu por inúmeras vezes que eu me reaproximasse do trabalho com novo ânimo e novas perspectivas;

A meu irmão Vinícius, por toda a paciência e atenção;

Aos membros da comissão avaliadora, que tão prontamente aceitaram o convite para avaliar este trabalho;

Aos meus amigos e parceiros na Química Érica, Daniel Augusto, Daniela, Daniel Ribeiro, Rebeca e Angélica, em especial pela força que me deram em cumprir as fases finais do trabalho;

Aos amigos Léo, Adriana, Juarez, Otávio, Leslei e Edson, por toda a atenção;

Aos colegas do LQC, que me proporcionaram um ambiente de trabalho produtivo, mas nem por isso menos aberto à convivência;

Aos funcionários do IQ que na medida do possível contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também aos meus demais familiares, amigos e colegas, que de alguma forma contribuíram para que eu não me deixasse abater pelo cansaço ou desânimo e que não estejam mencionados acima.

Por fim, agradeço a CAPES, pelo apoio financeiro.

## Resumo

Por ser uma das mais novas alternativas em termos de métodos de cálculo *ab initio*, o Monte Carlo Quântico (MCQ) está mais propenso a desenvolvimento que os métodos mais tradicionais. Uma sugestão recente para o desenvolvimento do MCQ propõe o uso da Matriz Densidade no Monte Carlo Quântico (MCQ-D). Neste trabalho, utilizamos a proposta MCQ-D para descrever a curva de energia potencial (CEP) de alguns sistemas moleculares diatômicos: o  $H_2$ , o  $LiH$  e o  $HeH^+$ . Para isso, empregamos duas abordagens de MCQ-D: o Monte Carlo Variacional com Matriz Densidade (MCV-D) e o Monte Carlo de Difusão com Matriz Densidade (MCD-D). Para o  $H_2$ , dois conjuntos de funções de base foram empregados para investigar a influência da qualidade da função de onda no resultado dos cálculos MCQ-D, tanto na abordagem MCV-D como na MCD-D. Verificamos, para cada sistema estudado, que a qualidade da CEP descrita por MCV-D é similar à descrição feita pelo método RHF para a mesma base, enquanto a CEP descrita por MCD-D é essencialmente coincidente com os resultados mais exatos disponíveis na literatura. Também utilizamos o método MCQ-D para descrever a estrutura eletrônica do íon molecular  $H_3^+$ , que constitui o exemplo mais simples encontrado na natureza de uma ligação envolvendo três centros atômicos e dois elétrons. A metodologia que empregamos mostrou-se capaz de prever a estabilidade desse íon com sucesso.

## Abstract

Quantum Monte Carlo (QMC) is more likely to be developed than more traditional methods once it is one of the newest alternatives in terms of *ab initio* methods. A recent suggestion for the QMC development proposes the use of Density Matrix in Quantum Monte Carlo (D-QMC). Here, we used D-QMC to describe the potential energy curve (PEC) of some diatomic molecular systems:  $H_2$ , LiH and  $HeH^+$ . For this purpose, we employed two D-QMC approaches: Variational Monte Carlo with Density Matrix (D-VMC) and Diffusion Monte Carlo with Density Matrix (D-DMC). For  $H_2$ , two basis sets were employed to investigate the influence of the wave function quality on the D-QMC calculation results in both D-VMC and D-DMC approaches. For every system studied, we found that the quality of PEC described by D-VMC is similar to the description given by the RHF method for the same basis set, while the PEC described by D-DMC is essentially coincident with the most accurate literature available results. We also applied the D-QMC method to describe the electronic structure of the  $H_3^+$  molecular ion, which is the simplest example of three atomic centers and two electrons bond found in nature. The methodology we employed was able to predict this ion stability with success.

## Índice

<b>Parte I – Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Parte II – Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>Parte III – Fundamentos Metodológicos</b>	
<b>1 Método de estrutura eletrônica Hartree-Fock</b>	<b>4</b>
<b>2 Método de Monte Carlo</b>	<b>8</b>
<b>3 O método Monte Carlo Quântico</b>	<b>12</b>
<b>3.1 Monte Carlo Variacional</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Monte Carlo de Difusão</b>	<b>15</b>
<b>3.3 A função de onda no MCQ</b>	<b>21</b>
<b>Parte IV – Experimentos Computacionais</b>	
<b>1 Metodologia</b>	<b>26</b>
<b>1.1 Construção da Matriz Densidade</b>	<b>26</b>
<b>1.2 Obtenção de cada função orbital espacial</b>	<b>27</b>
<b>1.3 Parâmetros empíricos de simulação</b>	<b>28</b>
<b>1.4 Curvas de Energia Potencial</b>	<b>29</b>
<b>2 Resultados e discussões</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Molécula H<sub>2</sub></b>	<b>30</b>
<b>2.2 Molécula LiH</b>	<b>38</b>
<b>2.3 Íon molecular HeH<sup>+</sup></b>	<b>44</b>
<b>2.4 Íon molecular H<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	<b>47</b>
<b>Parte V – Conclusão</b>	<b>49</b>
<b>Parte VI – Perspectivas</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>51</b>

## Lista de abreviaturas e acrônimos

- CEP curva(s) de energia potencial
- CEPA *coupled electron pair approximation*
- FCI *Full Configuration Interaction*
- GTF função do tipo gaussiana (*gaussian type function*)
- GVB *Generalized Valence Bond*
- i.i.d. distribuição de números identicamente independentes (*independent identically distributed numbers*)
- LCAO Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear combination of atomic orbitals*)
- MCQ Monte Carlo Quântico
- MCQ-D Monte Carlo Quântico com uso da Matriz Densidade
- MCD Monte Carlo de Difusão
- MCD-D Monte Carlo de Difusão com Matriz Densidade
- MCSCF *Multi Configuration Self-Consistent Field*
- MCV Monte Carlo Variacional
- MCV-D Monte Carlo Variacional com Matriz Densidade
- MD Matriz Densidade
- PRNG geradores de números pseudo-aleatórios (*pseudo-random number generators*)
- RHF Hartree-Fock (*Restricted Hartree-Fock*)
- SCF Campo Auto-Consistente (*Self-Consistent Field*)
- SEP superfície(s) de energia potencial
- SS separação de spins
- STF função do tipo Slater (*Slater type function*)
- STO-10G orbital do tipo Slater expandido em 10 gaussianas
- SZ-10G funções de base single zeta expandidas em 10 gaussianas
- TZP-10G funções de base triple zeta expandidas em 10 gaussianas
- $\Psi_T$  função de onda aproximada (*Trial wave function*)

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Valores de energia (hartree) referentes à função STO-10G	<b>31</b>
<b>Tabela 2.</b> Valores de energia (hartree) referentes à função TZP-10G	<b>33</b>
<b>Tabela 3.</b> Valores percentuais de $\Delta E$ (%) para três distâncias internucleares	<b>36</b>
<b>Tabela 4.</b> Valores de energia (hartree) referentes à função SZP-10G	<b>38</b>
<b>Tabela 5.</b> Valores de energia (hartree) referentes à função SZ-10G	<b>44</b>

## Lista de figuras

- Figura 1.** Semicírculo inscrito ao quadrado. **8**
- Figura 2.** Curva de Energia Potencial do  $H_2$  para a base STO-10G. A linha tracejada refere-se à soma das energias de 2 átomos de H isolados. **32**
- Figura 3.** Curva de Energia Potencial do  $H_2$  para a base TZP-10G. **34**
- Figura 4.** Diferença dos resultados MCV-D em relação aos RHF. **35**
- Figura 5.** Todas as curvas MCQ-D (<sup>a</sup> – STO-10G; <sup>b</sup> – TZP-10G) do  $H_2$  deste trabalho frente à CEP de Kolos *et al.* <sup>16</sup> **36**
- Figura 6.** Curva de Energia Potencial do LiH para a base SZP-10G. A linha tracejada refere-se à soma das energias dos átomos de Li e H isolados. <sup>22</sup> **40**
- Figura 7.** Trecho da curva MCD-D do LiH frente à curva CEPA. <sup>18</sup> **41**
- Figura 8.** CEP do LiH em diversos estados eletrônicos para 2 métodos (verde – FCI; magenta – FCLSE), obtidas por Bande e colaboradores. <sup>22</sup> **42**
- Figura 9.** CEP do LiH conforme apresentada por Moskowitz e colaboradores (MCQ tradicional com função GVB representado por círculos vazios). <sup>19</sup> **43**
- Figura 10.** Curva de Energia Potencial do  $HeH^+$  para a base SZ-10G. A linha tracejada refere-se à energia do átomo de He, obtida por 2 métodos (cor laranja – RHF com a base SZ-10G; cor oliva – exata <sup>21</sup>). **45**
- Figura 11.** Energia total do  $H_3^+$  em função de  $\delta\tau$ . **47**

## Parte I – Introdução

Com o advento da Mecânica Quântica, passou a ser de interesse para a Química o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de aplicar adequadamente a abordagem quântica ao universo das reações químicas. Uma vez que as equações geradas têm soluções analíticas apenas para um número restrito de casos, várias técnicas foram desenvolvidas para a obtenção de soluções cada vez mais precisas dessas equações. Dentre as técnicas desenvolvidas, destacamos o método Monte Carlo Quântico (MCQ), que é um dos métodos *ab initio* mais recentes.

Podemos dizer que o pioneiro no cálculo com MCQ de propriedades moleculares foi J. B. Anderson, ao estudar o íon molecular  $H_3^+$ .<sup>1</sup> Entretanto, com as melhorias alcançadas na eficiência do método e os avanços na computação, hoje o MCQ já tem se mostrado uma opção atraente para o cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas com muito mais átomos, tanto para nanoestruturas de carbono,<sup>2</sup> como para moléculas de interesse biológico e sistemas periódicos como sólidos ou polímeros.<sup>3,4</sup>

O MCQ tem ganhado popularidade e atualmente já existem programas disponíveis para uso acadêmico fundamentados nessa técnica.<sup>5,6</sup>

Por ser uma das mais novas alternativas de cálculo *ab initio*, o MCQ está mais propenso a desenvolvimento que os métodos mais tradicionais. Uma sugestão recente para o desenvolvimento desse método propõe o uso da Matriz Densidade (MD) no Monte Carlo Quântico (MCQ-D). Essa proposta foi aplicada pela primeira vez por Custodio e Politi em 2003 e,<sup>7</sup> desde então, já teve sua eficácia testada e aprovada por mais dois trabalhos do mesmo grupo de pesquisa. Em um deles, foi investigado o efeito gerado pelo uso de parâmetros de correlação eletrônica no MCQ-D,<sup>8</sup> enquanto que no outro o método foi aplicado na obtenção de potenciais de ionização de valência e de caroço para sistemas atômicos e moleculares.<sup>9</sup> Esses trabalhos contribuíram para o desenvolvimento e consolidação da proposta MCQ-D. De forma paralela, outro grupo também desenvolveu e aplicou proposta equivalente com sucesso.<sup>10,11</sup>

Até o momento, tanto o MCQ mais popular como o MCQ-D foram pouco explorados para a construção de superfícies de energia potencial (SEP) de moléculas.

O estudo das SEP de dissociação molecular tem grande valor em cálculos de estrutura eletrônica. É, entre outros, uma boa ferramenta na validação de novos métodos de cálculo, uma vez que parâmetros espectroscópicos, obtidos a partir das SEP, são muito sensíveis à qualidade dessas curvas<sup>12</sup>. Quando SEP são construídas levando-se em conta apenas um grau de liberdade, recebem o nome de curvas de energia potencial (CEP).

Neste trabalho, empregamos o método MCQ-D como base para a construção das CEP de alguns sistemas moleculares. São eles: o  $H_2$ , o  $LiH$ , e o  $HeH^+$ . Todos foram escolhidos com base na sua simplicidade e no grande número de dados disponíveis para comparação, o que os torna adequados para a avaliação de metodologias. A molécula do  $H_2$  é a mais simples molécula homonuclear e já teve sua CEP profundamente investigada por Kolos e colaboradores diversas vezes, com o uso de funções de onda progressivamente mais extensas.<sup>13-16</sup> O hidreto de lítio também já foi rigorosamente estudado no trabalho de Docke e colaboradores,<sup>17</sup> e hoje já são encontrados vários outros estudos *ab initio* sobre sua CEP.<sup>18-20</sup> Da mesma forma, o íon molecular  $HeH^+$  já teve sua CEP descrita de maneira bastante precisa por Bishop e colaboradores,<sup>21</sup> entre outros trabalhos.<sup>22</sup>

Além desses sistemas, também estudamos por MCQ-D a estrutura eletrônica do íon  $H_3^+$ , em sua geometria de equilíbrio. Depois do estudo piloto de Anderson para o MCQ supracitado, este íon triatômico já teve seu estado fundamental novamente descrito outras vezes,<sup>23-25</sup> inclusive pelo próprio Anderson, que buscava melhorar a precisão de seus resultados anteriores.<sup>23,24</sup>

## Parte II – Objetivos

O objetivo primordial deste trabalho está em empregar a metodologia MCQ-D para a descrição da estrutura eletrônica de alguns sistemas moleculares. Estes sistemas são o  $H_2$ , o  $LiH$ , o  $HeH^+$  e o  $H_3^+$ . Para os três primeiros, o enfoque está na obtenção de curvas de energia potencial (CEP) das moléculas estudadas, que permitam descrever corretamente o processo de dissociação dessas moléculas.

Estudos envolvendo construção de CEP ainda são incipientes no universo MCQ, mais ainda para a abordagem MCQ-D, para a qual não se encontra na literatura algum estudo desse tipo. Assim sendo, com este trabalho, também esperamos colaborar no desenvolvimento do método, explorando para isso os limites de sua aplicabilidade.

No caso do íon molecular  $H_3^+$ , pretendemos explorar a utilização dessa abordagem com uso da MD para analisar a estabilidade de um sistema formado por 3 centros e 2 elétrons, o que o torna um pouco mais complexo que os anteriormente estudados.

Dividimos a estrutura deste trabalho do seguinte modo: Na parte III apresentamos fundamentação teórica acerca dos métodos utilizados. Na parte IV, descrevemos os procedimentos adotados para a realização dos cálculos, bem como os resultados obtidos com os mesmos. Por fim, nas partes V e VI apresentamos as conclusões e perspectivas deste estudo, respectivamente.

## Parte III

### Fundamentos Metodológicos

#### 1. Método de estrutura eletrônica Hartree-Fock

A Química Quântica é uma área de pesquisa já consolidada, mas que permanece em franco desenvolvimento e que tem reunido esforços ao longo de quase um século de diversos pesquisadores, cujo objetivo é descrever e, conseqüentemente, prever o comportamento eletrônico de átomos e moléculas. Em geral, a Química Quântica utiliza a equação de Schrödinger para representar o comportamento dos elétrons nos sistemas de interesse.

O método Hartree-Fock é a técnica mais empregada em Química Quântica para a obtenção de uma solução aproximada da equação de Schrödinger não relativística independente do tempo:

$$\mathbf{H} \Phi = E_0 \Phi, \quad [1]$$

em que  $\Phi$  é a função de onda que descreve o problema,  $\mathbf{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $E_0$  é a energia total do estado fundamental do sistema.

Empregando a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear.<sup>26</sup> Assim, fixado um conjunto de posições nucleares, encontramos o operador Hamiltoniano eletrônico ( $\mathbf{H}^{el}$ ). Para um sistema composto por  $Nn$  núcleos com carga  $Z_A$  e  $Ne$  elétrons, o operador  $\mathbf{H}^{el}$  assume, em unidades atômicas, a seguinte forma:

$$\mathbf{H}^{el} = -\sum_i^{Ne} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^{Ne} \sum_A^{Nn} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}}. \quad [2]$$

Na equação 2, o primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons do sistema, enquanto que os dois seguintes referem-se, respectivamente, aos potenciais coulômbicos de atração elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron.

Para sistemas multieletrônicos, o termo do potencial de Coulomb entre os elétrons impede que encontremos uma solução analítica, pois esse termo acopla as coordenadas eletrônicas aos pares. O método mais conhecido para solucionar essa equação é o método Hartree-Fock.

No método Hartree-Fock, os elétrons percebem o campo médio gerado pela presença dos demais elétrons. Esse potencial efetivo, chamado potencial de Hartree-Fock ( $v^{\text{HF}}$ ), permite que seja feita a descrição individual de cada elétron, convertendo o insolúvel problema de muitos elétrons em múltiplos problemas solúveis de um único elétron.

A partir disso, podemos definir uma equação de autovalor equivalente à equação 1 para cada elétron  $i$ , a equação de Hartree-Fock:

$$f(i)\chi(i) = \varepsilon\chi(i). \quad [3]$$

Nessa equação mono-eletrônica, elétrons são representados por spin-orbitais  $\chi(i)$ , que são o produto de uma função espacial  $\phi_i(\mathbf{r})$ , também conhecida como orbital molecular, por uma função de spin  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ . Além disso,  $f(i)$  é o operador mono-eletrônico de Fock, dado pela equação:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{\text{HF}}(i). \quad [4]$$

O operador potencial  $v^{\text{HF}}(i)$  é formado por outros dois operadores:

$$v^{\text{HF}}(1) = \sum J_i(1) - K_i(1). \quad [5]$$

Nesse caso, designamos arbitrariamente um dos elétrons por elétron 1. Os operadores de Coulomb  $J_i(1)$  e de troca  $K_i(1)$  descrevem a interação elétron-elétron e são definidos a seguir:

$$J_l(1)\chi_i(1) = \left[ \int \chi_l(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) dr_2 \right] \chi_i(1) \quad [6]$$

e

$$K_l(1)\chi_i(1) = \left[ \int \chi_l(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) dr_2 \right] \chi_l(1). \quad [7]$$

Para o tratamento de moléculas, uma importante contribuição foi feita por Roothaan ao introduzir a Combinação Linear de Orbitais Atômicos, no inglês LCAO.<sup>27</sup> Nesse esquema, cada spin-orbital é representado por  $K$  funções conhecidas, chamadas de funções de base ( $g_p(\mathbf{r})$ ):

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p^K C_{pi} g_p(\mathbf{r}). \quad [8]$$

Na expansão LCAO, surgem  $K$  coeficientes  $C_{pi}$  associados a cada orbital molecular  $i$ . Para determinar os valores desses coeficientes, utilizamos a descrição matricial da equação de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathbf{\epsilon}. \quad [9]$$

Nessa descrição,  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição entre as funções de base,  $\mathbf{C}$  é a dos coeficientes e  $\mathbf{\epsilon}$  é a matriz diagonal composta pelas energias  $\epsilon$  de cada orbital. O processo iterativo usualmente empregado na resolução da equação 9 é conhecido como Campo Auto-Consistente (SCF).

A idéia do SCF é basicamente esta: estipulamos valores iniciais quaisquer para os elementos da matriz  $\mathbf{C}$ . Usamos então esses valores para encontrarmos uma primeira solução para a equação 9. Os novos coeficientes geram uma nova matriz  $\mathbf{F}$  e, portanto, implicam em uma nova solução. Continuamos encontrando novos valores de  $C_{pi}$  até que estes alcancem o grau de convergência desejado.

A partir das energias dos orbitais moleculares obtidas pelo processo SCF, podemos calcular a energia eletrônica total  $E_0^{el}$  do sistema multieletrônico,<sup>31</sup> com o uso da equação:

$$E_0^{el} = \sum_i^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,l}^{N_e} (J_{il} - K_{il}), \quad [10]$$

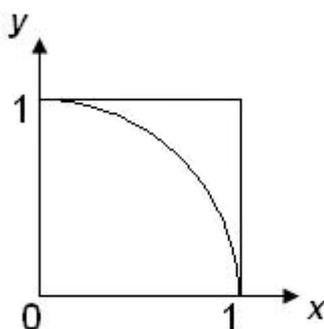
em que  $J_{il}$  e  $K_{il}$  expressam os elementos de matrizes relativos aos operadores  $J_i(1)$  e  $K_i(1)$ , respectivamente.

O método Hartree-Fock aqui descrito, conhecido como RHF, é capaz de descrever com boa qualidade algumas propriedades moleculares, como geometria de equilíbrio e momento de dipolo. No entanto, apresenta deficiência em descrever com precisão formações e quebras de ligações químicas, por ser uma aproximação de campo médio.

## 2. Método de Monte Carlo

Ao estudarmos um fenômeno natural, podemos trabalhar com modelos matemáticos que procuram descrever a ocorrência desse fenômeno a partir de informações conhecidas. Quando as integrais desses modelos são calculadas por meio do método de integração de Monte Carlo, nos situamos dentro de um dos conjuntos de técnicas conhecidos como métodos de Monte Carlo. O princípio geral que rege a integração de Monte Carlo é a associação entre a integral que desejamos calcular e uma probabilidade que pode ser determinada a partir de uma população obtida por meio de um processo randômico.

A integração de Monte Carlo pode ser aplicada para a realização de cálculos pertinentes tanto a sistemas naturalmente aleatórios, quanto a sistemas não aleatórios. Exemplos de aplicação em sistemas aleatórios são muito vastos e amplos,<sup>29</sup> como ocorre com o movimento de partículas em um fluido. Para sistemas não aleatórios, um exemplo ilustrativo é a utilização do método de integração de Monte Carlo para encontrar o valor do número irracional  $\pi$ . Imagine que desenhamos, a partir dos eixos cartesianos  $x$  e  $y$ , um quadrado de lado igual a uma unidade e a quarta parte de um círculo de raio 1, conforme a Figura 1 abaixo:



**Figura 1.** Semicírculo inscrito ao quadrado.

A área interna ao semicírculo ( $A_c$ ) corresponde a  $1/4$  da área da circunferência de raio igual a 1.

$$A_c = \frac{1}{4} \int_0^1 2\pi R dR . \quad [11]$$

Essa área é uma fração da área do quadrado ( $A_q$ ) no qual ela se encontra inscrita. A fração que relaciona as áreas da circunferência e do quadrado ( $f$ ) pode ser associada à probabilidade de se gerar pontos no interior da região do semicírculo ( $P$ ) quando são gerados  $n$  pontos no interior do quadrado:

$$A_c = f \cdot A_q = P \cdot A_q = \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i \right) \cdot A_q , \quad [12]$$

em que  $p_i$  assume 1 para cada ponto dentro da área do semicírculo e 0 para os outros pontos. Sabendo que  $A_c = \frac{1}{4} \pi R^2$  e  $A_q = R^2$ , então

$$\frac{\pi}{4} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i \therefore \pi = 4 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_i . \quad [13]$$

Assim, para determinar a probabilidade  $P$ , e conseqüentemente  $\pi$ , distribuimos  $n$  pontos de forma aleatória dentro do quadrado. Contamos então o número de pontos que foram gerados no interior do semicírculo, o que nos permite calcular a probabilidade  $P$  e o valor de  $\pi$ .

O método de integração de Monte Carlo nos permite calcular áreas, ou de uma maneira mais geral, volumes contidos por hipersuperfícies em um espaço multidimensional. Isso significa empregarmos esse método para calcular o valor de uma dada integral definida, o que será explorado mais adiante.

O uso do método de Monte Carlo para a obtenção de propriedades físicas e químicas, por meio da geração de configurações representativas de um sistema, deu origem à simulação de Monte Carlo. Nesse caso, a população gerada não é aleatória, mas segue uma função densidade de probabilidade previamente definida. A aleatoriedade do método fica centrada na geração das configurações e na verificação se a configuração gerada é representativa do

sistema. A experiência mostrou aos desenvolvedores de simulações de Monte Carlo que havia basicamente três questões com as quais se devia ter cuidado: a geração dos números aleatórios, a precisão da simulação e sua eficiência.

No que se diz respeito à produção do fator aleatório, o próprio processo de se reproduzir a aleatoriedade já foi alvo de críticas por matemáticos no passado.<sup>30</sup> De qualquer forma, o que nos importa aqui é conseguirmos uma seqüência de números que sejam uniformemente distribuídos e sem nenhuma forma de dependência entre eles, ou uma seqüência i.i.d., como é conhecida na Estatística.<sup>29</sup>

Para que isso possa ser implementado, usamos os geradores de números pseudo-aleatórios, PRNG na sigla em inglês. Todos eles guardam algumas características em comum:

- usam alguma espécie de transformação para gerar um novo número  $x_{n+1}$  a partir do anterior  $x_n$ ;
- têm um período próprio  $T$ , de tal maneira que  $x_T = x_0$ ;
- têm um número inicial que deve ser fornecido, chamado de “semente”. Dessa forma conseguimos um experimento computacional reproduzível, isto é, a cada vez que iniciamos com uma mesma semente, o PRNG gera a mesma seqüência.

Quando o método de Monte Carlo é usado para estimar integrais  $I$  seguindo uma dada função densidade de probabilidade ( $\rho(x)$ ) a variância da estimativa, após gerarmos  $n$  pontos, segue a expressão:

$$\text{var}(I) = \frac{\text{var}(\rho(x))}{n}. \quad [14]$$

A parte do denominador da equação acima costuma ser considerada como uma limitação natural do método, já que acarreta numa diminuição do erro proporcional a  $n^{1/2}$ . Entretanto o numerador pode ser trabalhado de maneira a ter seu valor reduzido.<sup>29</sup>

A eficiência do Monte Carlo pode ser bastante melhorada pelo uso de uma técnica conhecida como amostragem preferencial. A idéia é usar uma função

peso ( $\varphi(x)$ ) que diminua a variância de  $\rho(x)$ . Essa função é usada de acordo com a relação:

$$I = \int \frac{\rho(x)}{\varphi(x)} \varphi(x) dx . \quad [15]$$

Assim, pretendemos que a exploração de  $\rho(x)$  ocorra de maneira a concentrar-se mais na região do espaço de maior relevância para a estimativa desejada.

Quando aplicamos métodos de Monte Carlo para simular sistemas físicos, em geral fazemos uso de um procedimento conhecido como Algoritmo de Metropolis, utilizado na literatura pela primeira vez no estudo da difusão de nêutrons.<sup>31</sup> Segue abaixo uma sequência desse algoritmo:

- i. Escolher de forma arbitrária um conjunto de coordenadas  $\mathbf{q}$ ;
- ii. Calcular o valor da densidade de probabilidade  $\rho(\mathbf{q})$  com estas coordenadas;
- iii. Modificar arbitrariamente as coordenadas para  $\mathbf{q}'$  e obter o valor da nova  $\rho(\mathbf{q}')$ ;
- iv. Efetuar a razão  $P = \rho(\mathbf{q}')/\rho(\mathbf{q})$ ;
- v. Comparar  $P$  com um número aleatório entre 0 e 1, caso  $P$  seja maior que esse número, aceitar as novas coordenadas, caso for menor voltar ao passo iii.
- vi. Calcular as propriedades de interesse com as configurações selecionadas.

De acordo com a estratégia acima, percebemos que quando as novas coordenadas são mais prováveis que as anteriores, as novas são sempre aceitas. Por outro lado, quando  $P$  é desfavorável, o novo estado do sistema ainda pode ser aceito, concedendo ao sistema uma razoável exploração de seu espaço de estados.

### 3. Monte Carlo Quântico

Para sistemas que contêm dois ou mais elétrons, não conhecemos uma solução exata analítica da equação 1. Nesses casos, são utilizadas algumas estratégias que permitem calcular estimativas das propriedades do sistema. Essas estratégias transformam a equação de Schrödinger em equações integro-diferenciais. Quando aplicamos as técnicas de Monte Carlo nessas equações que regem a Química Quântica, estamos utilizando o método conhecido como Monte Carlo Quântico (MCQ).

#### 3.1 Monte Carlo Variacional

Uma das alternativas utilizadas para o cálculo de propriedades de sistemas é o Princípio Variacional ou Teorema do Valor Médio. Segundo esse princípio, o valor médio de  $E$  pode ser determinado pela equação:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}} \quad [16]$$

na qual  $\mathbf{q}$  é o conjunto das coordenadas eletrônicas. A forma mais simples de MCQ recebe o nome de Monte Carlo Variacional (MCV). Em essência, podemos resumi-la como a Integração de Monte Carlo aplicada no Princípio Variacional da mecânica quântica.<sup>32, 33</sup>

O Princípio Variacional nos afirma que toda função de onda aproximada  $\Psi_T$  fornece uma energia  $E_T$  igual ou superior à energia exata do sistema multieletrônico. Ou de forma equivalente:

$$\langle E \rangle = E_T \geq E_0. \quad [17]$$

A partir dessa relação, vemos que uma melhor função  $\Psi_T$ , mais próxima da função exata, vai sempre implicar na obtenção de uma energia mais baixa.

Buscamos encontrar a estimativa de Monte Carlo para uma observável física do sistema, neste caso a energia, que é o autovalor do Hamiltoniano na equação 1. Como a equação 16 é uma equação integral, podemos usar a Integração de Monte Carlo para realizar uma estimativa da média  $\langle E \rangle$ . Para tanto, vamos alterar a equação 16 multiplicando por  $\Psi(\mathbf{q}) / \Psi(\mathbf{q})$  à esquerda do operador  $\mathbf{H}$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) \frac{\mathbf{H} \Psi(\mathbf{q})}{\Psi(\mathbf{q})} d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}. \quad [18]$$

Agora, vamos simplificar a equação 18 para a seguinte distribuição:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) E_{local} d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}, \quad [19]$$

sendo  $E_{local}$  o valor que a energia assume para um único ponto  $\mathbf{q}$  no espaço.

Cabe destacar que com essa manipulação algébrica o quadrado da função de onda normalizada pode ser usado como densidade de probabilidade dessa distribuição:

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{\Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}{\int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\mathbf{q}}. \quad [20]$$

Dessa forma, a expressão 16 pode ser aproximada por:

$$\langle E \rangle_{\rho(\mathbf{q}_i)} = \left( \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_{local}(\mathbf{q}_i) \right)_{\rho(\mathbf{q}_i)} \quad [21]$$

Na equação 21,  $M$  é o número de conjuntos de coordenadas  $\mathbf{q}_i$  amostradas ao longo da Integração de Monte Carlo, sobre a densidade  $\rho(\mathbf{q}_i)$  de probabilidade. Assim acabamos por converter o cálculo de uma integral no

cálculo de uma média aritmética. O erro da estimativa para essa média é dado pelo desvio-padrão:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle E_{local}^2 \rangle_{\rho} - \langle E_{local} \rangle_{\rho}^2}{M - 1}} . \quad [22]$$

A partir da equação 22 e de como definimos  $E_{local}$  na equação 19, podemos perceber que, caso empregássemos a função exata  $\Phi$ , obteríamos um desvio sigma igual a zero.<sup>33</sup> Isso nos leva a concluir que:

$$\lim_{\Psi \rightarrow \Phi} \sigma = 0 . \quad [23]$$

Este é um dos aspectos teóricos mais interessantes do MCV, pois podemos avaliar o grau de exatidão de uma função de onda aproximada através do  $\sigma$  associado à sua  $\langle E \rangle$ .

Em termos de implementação, tudo o que precisamos para realizar um MCV é empregarmos o algoritmo de Metropolis, conforme vimos anteriormente, no qual a modificação realizada nas coordenadas  $\mathbf{q}_i$  para  $\mathbf{q}_i'$  recebe o nome de passo. O tamanho desse passo deve ser regulado de modo que o número de movimentos aceitos seja mantido dentro do desejado.

### 3.2 Monte Carlo de Difusão

Vimos que o MCV é um método MCQ que tem seus resultados indissociavelmente dependentes da qualidade da função de onda aproximada  $\Psi$  empregada na realização dos cálculos. Quanto mais próxima for a função de onda aproximada da função de onda exata tanto melhor serão os resultados obtidos, qualidade que pode ser avaliada pela redução do desvio-padrão  $\sigma$  da simulação. Porém, a obtenção de uma função de onda de alta qualidade exige um esforço computacional prévio muito grande, não sendo essa uma alternativa eficiente.

Nesta seção, vamos nos concentrar em fundamentar um ramo do MCQ que, em teoria, é capaz de nos levar a resultados exatos,<sup>32</sup> mesmo empregando funções de onda relativamente simples, conhecido como Monte Carlo Quântico de Difusão, ou simplesmente MCD.

A essência dos fundamentos do MCD está em percebermos a analogia matemática existente a partir da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$-\frac{\partial \Phi(\mathbf{q}, t)}{i\partial t} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Phi(\mathbf{q}, t) + \mathbf{V} \Phi(\mathbf{q}, t), \quad [24]$$

sendo  $\Phi$  a função de onda,  $\mathbf{V}$  o operador potencial e  $\nabla^2$  o operador laplaciano, com uma equação clássica de difusão,

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + kC, \quad [25]$$

em que  $C$  é a concentração das partículas, enquanto que  $D$  e  $k$  são, respectivamente, as constantes de difusão e de velocidade.

Apesar da semelhança matemática entre essas duas equações, uma diferença básica entre elas nos chama a atenção: a equação 24 contém um componente imaginário, inexistente na equação 25. Essa diferença pode ser contornada com a incorporação do número imaginário à variável tempo, que passa a ser dada pela relação  $\tau = it$ .

Em geral, não estamos interessados em descrever a evolução de  $\Phi$  com o tempo, e sim seus estados estacionários. Nesse caso, devemos subtrair um valor arbitrário  $E_R$  de energia do potencial, que corresponde a uma energia de referência.<sup>33</sup>

Assim, podemos reescrever a equação 24 na seguinte forma:

$$-\frac{\partial\Phi(\mathbf{q},\tau)}{\partial\tau} = -\frac{1}{2}\nabla^2\Phi(\mathbf{q},\tau) + [\mathbf{V} - E_R]\Phi(\mathbf{q},\tau) \quad [26]$$

Diante dessa nova expressão, vamos a explorar a semelhança entre a equação 26 e a equação de difusão (equação 25). Como o lado direito dessa equação é composto por duas operações distintas sobre  $\Phi$ , vamos inicialmente interpretar de maneira independente o efeito de cada uma destas operações. Se levamos em conta apenas o primeiro termo:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C, \quad [27]$$

percebemos que essa expressão descreve uma variedade de fenômenos físicos, como transferência de calor, movimento Browniano, entre outros. Esses processos possuem uma aleatoriedade inerente ao movimento das partículas envolvidas e podem ser apropriadamente simulados.<sup>34</sup>

A partir da equação 27 podemos inferir que o primeiro termo da equação 26 pode ser calculado por meio de uma simulação computacional, a partir de um conjunto de partículas que executam um movimento aleatório que evolui ao longo do tempo. Dessa forma, o MCD utiliza uma cadeia de movimentos aleatórios, chamada de *random walk*, para simular o comportamento dos elétrons de acordo com um processo de difusão.

Podemos agora tratar da operação que ocorre no segundo termo da equação 25. Uma característica peculiar desse método está na solução para esta expressão, a qual é equivalente à solução para uma reação química com cinética de primeira ordem:

$$C(\mathbf{q};t) = e^{-k\delta t} \quad [28]$$

em que  $\mathbf{q}$  representa o vetor posição de cada partícula e  $\delta t$  um intervalo de tempo. Numa reação, a concentração de uma substância varia ao longo do tempo, até atingir seu valor de equilíbrio. Portanto, o segundo termo da equação 26 pode ser pensado como a cinética de uma reação química. Nesse sentido, durante uma simulação MCD, partículas são produzidas e aniquiladas em conformidade com a equação 28 e sua constante de velocidade  $k$ .

Uma vez que já é perfeitamente possível simular via Monte Carlo separadamente tanto o processo difusivo quanto a cinética de 1ª ordem, podemos inferir que também é viável a simulação simultânea dos dois processos. Assim, podemos chegar à interessante conclusão de que podemos simular dois processos clássicos para, com isso, obtermos a solução de uma equação da mecânica quântica.

O que nos falta ainda no momento é conseguirmos tratar a equação 26 como uma equação integral, como é familiar aos métodos de Monte Carlo. Para alcançar esse objetivo, lançamos mão de uma ferramenta conhecida como Funções de Green. Por meio do uso dessas funções obtemos uma nova forma para a equação 26, dada por:

$$\Phi(\mathbf{q}'; \tau_2) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{q}'; \tau_2; \mathbf{q}; \tau_1) \Phi(\mathbf{q}; \tau_1) d\mathbf{q}. \quad [29]$$

A função de Green  $G(\mathbf{q}', \mathbf{q})$  nos diz a probabilidade de transição da posição  $\mathbf{q}$  para  $\mathbf{q}'$  dentro do intervalo  $\delta\tau = \tau_1 - \tau_2$ . Precisamos repetir o processo indicado pela equação 29, até alcançarmos uma convergência da estimativa da função  $\Phi$ . No caso de usarmos a forma correta da função  $G$ , temos a garantia dessa convergência após um número de intervalos (passos)  $\delta\tau$  suficientemente grande.<sup>32</sup>

Agora nos resta descobrir a forma que a função  $G$  assume para o nosso problema, isto é, atribuir à equação 25 um formato compatível com o proposto na equação 29. Como já conhecemos as soluções em separado para cada expressão contida na equação 26, podemos aproximar sua solução com uma combinação das duas soluções individuais, fatorando a função de Green em duas outras com as mesmas características:

$$G(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = G_{\text{difusão}}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) G_{\text{potencial}}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau). \quad [30]$$

A primeira função representa a solução da equação 27 para o tempo imaginário. Ela nos apresenta a forma como as partículas de um movimento Browniano se distribuem com o passar do tempo:

$$G_{\text{difusão}}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} e^{-\mathbf{q}' - \mathbf{q}^2 / (4D\tau)} \quad [31]$$

A segunda é análoga à solução que encontramos na equação 28. Só precisamos adaptá-la para as devidas variáveis de tempo e de espaço:

$$G_{\text{potencial}}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = e^{\frac{-\tau(\mathbf{V}(\mathbf{q}) + \mathbf{V}(\mathbf{q}'))}{2} - E_R}. \quad [32]$$

Ela rege o processo de geração/aniquilação de partículas Brownianas, ou simplesmente *walkers*, como vamos chamá-las de agora em diante. Cada *walker* pode ser multiplicado ou removido conforme a probabilidade de transição dada pela equação 32. A população total de *walkers*, conhecida como *ensemble*, pode ter seu tamanho  $W$  aumentado ou reduzido a cada passo  $\delta\tau$ .

A aproximação que acabamos de introduzir recebe o nome de aproximação do curto espaço de tempo, do inglês *short time approximation* e só é válida conforme o intervalo de tempo  $\delta\tau$  tende a zero.

Para o método apresentado tornar-se eficiente em uma simulação de Monte Carlo, devemos incorporar as equações mais três elementos à estratégia montada até aqui: o uso do Algoritmo de Metropolis, a inserção da  $E_{\text{local}}$  no lugar de  $\mathbf{V}(\mathbf{q})$  e a multiplicação da função  $\Phi(\mathbf{q}, \tau)$  por uma função conhecida  $\Psi(\mathbf{q})$ , obtendo uma densidade do tipo  $f(\mathbf{q}, \tau) = \Phi(\mathbf{q}, \tau) \Psi(\mathbf{q})$ . Dessa forma, a equação 26 pode ser reescrita como:

$$-\frac{\partial f(\mathbf{q}, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{q}, \tau) + (E_{\text{local}} - E_T) f(\mathbf{q}, \tau) + \nabla [F(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}, \tau)]. \quad [33]$$

O termo  $F(\mathbf{q})$  que acaba de surgir após a introdução da função guia tem a capacidade de nos indicar a direção da região de maior densidade de probabilidade para movimentar os *walkers*. Este termo é dado por:

$$F(\mathbf{q}) = \frac{\nabla \Phi(\mathbf{q})}{\Phi(\mathbf{q})}. \quad [34]$$

Nossa estimativa MCD para a energia surge a partir da introdução de  $E_{local}$  na parte da função de Green relativa à energia potencial. Também é necessário que atualizemos a forma de nossa  $G_{difusão}$  para torná-la compatível com o uso de  $E_{local}$ :

$$G_{potencial}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; \tau) = e^{\frac{-\tau(E_{local}(\mathbf{q}) + E_{local}(\mathbf{q}'))}{2} - E_R} \quad [35]$$

A esta altura, poderíamos nos perguntar se não há um limite para o processo de criação/aniquilação de conjuntos de coordenadas. Na verdade, devemos realizar um controle periódico da população de *walkers* e do valor de  $E_R$ , o que precisamos fazer de modo empírico. Uma possibilidade usual é relacionarmos os dois pela fórmula:

$$E_R = \frac{1}{2}(\langle E \rangle + E_R) + \frac{\delta\tau}{A\delta\tau} \ln \frac{W_0}{W}, \quad [36]$$

em que temos a letra  $A$  definida como a taxa de aceitação de deslocamentos;  $\langle E \rangle$  é a energia média acumulada; e  $W_0/W$  é a razão do tamanho da população de *walkers* inicial pelo tamanho atual.

A última consideração teórica que devemos fazer é lembrar que os elétrons são férmions. Como todos os férmions, a função de onda a eles associada deve mudar de sinal ao passar por seus nós. O modo mais usual de tratar essa questão é impor que a função de onda não altere seu sinal ao longo da simulação. A isso chamamos “aproximação dos nós fixos”. A primeira vez que este tratamento foi empregado na literatura foi em 1975, por Anderson.<sup>1</sup>

A partir de então podemos acumular a  $E_{local}$  de cada passo e determinar o valor de  $\langle E \rangle$  por meio de uma média aritmética, exatamente como fizemos para o MCV:

$$\langle E \rangle_{f(\mathbf{q}, \tau)} = \left( \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_{local}(\mathbf{q}_i) \right)_{f(\mathbf{q}, \tau)} \quad [37]$$

A principal diferença está em que agora pesamos essa média conforme a função densidade  $f(\mathbf{q}, \tau)$ .

### 3.3 A função de onda no Monte Carlo Quântico

Ambas as abordagens que discutimos de MCQ têm a qualidade de seus resultados afetada diretamente pela qualidade da função de onda aproximada ( $\Psi_T$ ) que empregamos na simulação. Contudo, o grau de influência dessa função de onda é diferente no MCV e no MCD. No MCV, toda a função de onda  $\Psi_T$ , ou seja, todo o seu perfil e demais características determinam a qualidade da estimativa da observável  $O$ , enquanto que no MCD apenas a posição dos seus nós influencia decisivamente no valor da propriedade calculada.

Dessa forma, devemos escolher a forma de  $\Psi_T$  com cuidado. O método MCQ em si não impõe uma forma estrita para a função  $\Psi_T$ , mas para que seja uma boa aproximação da função exata, a forma explícita da  $\Psi_T$  deve satisfazer alguns critérios gerais: <sup>8, 9, 32</sup>

- ter seu quadrado integrável e fornecer valores reais de observáveis físicas;
- apresentar comportamento assintótico com o aumento da distância do elétron em relação ao núcleo;
- satisfazer as condições de cúspide eletrônica e nuclear;
- possuir valor de  $E_{local}$  finito para todo ponto no espaço;
- deve ser anti-simétrica com relação à permutação das coordenadas de dois elétrons.

Em função de especificidades do cálculo MCQ, vamos nos deter apenas nos três últimos critérios.

De acordo com o quinto critério, a função de onda deve trocar de sinal quando permutamos duas de suas coordenadas  $\mathbf{q}$ . Denotamos por  $\mathbf{q} = \{\mathbf{r}, \omega\}$  a descrição coletiva das coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$  e de spin  $\omega$ . Assim,  $\Psi_T$  deve satisfazer à igualdade:

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_N) = -\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_j, \dots, \mathbf{q}_i, \dots, \mathbf{q}_N). \quad [38]$$

A condição de anti-simetria garante que a função respeite o princípio de exclusão de Pauli, que, em uma de suas formulações, nos diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. A primeira forma de  $\Psi_T$  proposta que cumpriu este requisito foi o chamado Determinante de Slater:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix}. \quad [39]$$

O termo à esquerda do determinante corresponde à constante de normalização. Nessa representação de  $\Psi$ , os  $N$  elétrons são combinados em  $N$  spin-orbitais  $\chi_i(l)$ .

Com relação ao terceiro critério, designamos por cúspide a descontinuidade na primeira derivada da função de onda que ocorre no encontro de duas partículas carregadas. Em se tratando de átomos e moléculas, o possível encontro se dá entre um elétron e um núcleo ou entre um elétron e outro elétron. Tratamos essas situações como cúspide nuclear e cúspide eletrônica, respectivamente.

A condição de cúspide nuclear é satisfeita se a função obedece à relação:

$$\left. \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_{iA})}{\partial \mathbf{r}_{iA}} \right|_{\mathbf{r}_{iA}=0} = -Z\Psi(\mathbf{r}_{iA}). \quad [40]$$

A relação descrita pela equação 40, em que  $\mathbf{r}_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$  e  $Z$  é a carga do núcleo, nos diz que a função  $\Psi(\mathbf{r}_{iA})$  deve ser uma exponencial em  $Zr$ . As funções do tipo Slater (STF) cumprem bem este papel. Elas assumem a carga nuclear como sendo um parâmetro ajustável  $\zeta$  (zeta) e possuem a forma geral: <sup>35</sup>

$$g^{STF}(\mathbf{r}; \zeta) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \mathbf{r}_{iA}^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad [41]$$

Na equação 41,  $n$  é o número quântico principal do orbital espacial representado pela função de base  $g^{STF}(\mathbf{r};\zeta)$ .

Em metodologias tradicionais, as STF não são utilizadas como funções de base com muita frequência, devido à dificuldade de se integrar analiticamente essas funções. As funções geralmente empregadas para esse fim são as do tipo gaussianas (GTF), que não possuem uma forma apropriada para satisfazer à condição de cúspide. No MCQ, entretanto, não precisamos calcular integrais com as funções de base, apenas conhecer o valor assumido por essas funções em um único ponto.<sup>36</sup> Desse modo, não há nenhuma dificuldade em utilizarmos as STF para respeitar a condição de cúspide elétron-núcleo.

Já a condição de cúspide eletrônica não pode ser satisfeita por uma função que não descreva a interação intereletrônica de maneira explícita. Encontramos funções assim na literatura, como ocorre com a empregada por Hyleraas no estudo do átomo de He, entre outras.<sup>32</sup> Porém, a baixa convergência de seus resultados tem limitado sua utilização para sistemas maiores.

Por fim, para calcularmos o valor  $E_{local}$  em cada ponto, precisamos conhecer que forma a  $\Psi_T$  assume em cada conjunto de coordenadas  $\mathbf{q}$ . Todavia, não conhecemos nenhuma forma analítica para as funções de spin  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ . Por disso, precisamos que a  $\Psi_T$ , quando aplicada no MCQ, permita cálculo das propriedades ( $E_{local}$  e valor médio da energia) independentemente das coordenadas de spin.

A solução mais empregada na literatura para esta questão tem sido a fatoração de  $\Psi_T$  da seguinte maneira:<sup>32</sup>

$$\Psi_T(\mathbf{q}) = \Psi_\alpha(\mathbf{q}_\alpha)\Psi_\beta(\mathbf{q}_\beta) \quad [42]$$

Dessa forma, o determinante de Slater original foi fatorado em outros dois, um que descreve apenas os  $N_\alpha$  elétrons com spin definido como  $\alpha$  e outro apenas os  $N_\beta$  elétrons com spin  $\beta$ . Esse tipo de  $\Psi_T$ , com separação de spins (SS), nos permite obter o cancelamento das coordenadas de spin desejado, além de ter outras propriedades exigidas para uma função de onda multieletrônica.

Entretanto, uma  $\Psi_T$  com essa forma não obedece completamente a anti-simetria de Pauli e a indistinguibilidade eletrônica, ainda que seja capaz de cumprir os demais requisitos que enumeramos. Isso ocorre porque nela os elétrons rotulados com spins opostos encontram-se em determinantes distintos e, em consequência disso, não lhes é possível assumir as coordenadas uns dos outros. Temos um exemplo dessa inconsistência para o átomo de lítio, que tem 3 elétrons, para o qual sua  $\Psi_T$  do tipo SS é dada por:

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{1!}} \chi_3(3). \quad [43]$$

Agora, ao aplicarmos uma permutação entre os elétrons 1 e 3 ( $\hat{P}_{13}$ ) geramos a função:

$$\hat{P}_{13} \Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \chi_1(3) & \chi_2(3) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{1!}} \chi_3(1). \quad [44]$$

Comparando a equação 43 com a equação 44 verificamos que a anti-simetria não é respeitada, uma vez que a diferença entre as duas equações não se resume a uma troca de sinal.

Uma alternativa à função com SS é utilizarmos a Matriz Densidade de ordem  $N$  integrada nas coordenadas de spin, que foi inserida no MCQ pela primeira vez por Politi e Custódio.<sup>7</sup>

$$\Gamma(\mathbf{q}) = \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}). \quad [45]$$

Construímos a matriz  $\Gamma(\mathbf{q})$  efetuando o produto entre um determinante de Slater total e seu complexo conjugado. Depois obtemos a independência das coordenadas de spin  $\omega$  ao realizar a integração nessas coordenadas:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{q}) \Psi(\mathbf{q}) d\omega \quad [46]$$

Uma função com a forma de  $\Gamma(\mathbf{r})$  fornece os mesmos valores médios que o determinante de Slater original para propriedades que não dependem das coordenadas de spin. Além disso, toda Matriz Densidade (MD) construída a partir de uma  $\Psi$  anti-simétrica também é anti-simétrica.<sup>37</sup>

O uso da MD para construir a  $\Psi_T$  nos proporciona a esperada independência com relação às coordenadas de spin, sem violar nenhum princípio da Mecânica Quântica.

## Parte IV

### Experimentos Computacionais

#### 1. Metodologia empregada durante o trabalho

Realizamos os cálculos Monte Carlo Quântico em um código computacional desenvolvido pelo grupo.<sup>37</sup> Esse código foi escrito na linguagem Fortran 77 de programação.

Todos os cálculos MCQ deste trabalho foram feitos com o uso da MD integrada nas coordenadas de spin como função de onda tentativa (MCQ-D), como proposto na literatura.<sup>7</sup> Designamos então os cálculos Monte Carlo Quântico Variacional com Matriz Densidade por MCV-D e os cálculos Monte Carlo Quântico de Difusão com Matriz Densidade por MCD-D.

Para as quatro moléculas estudadas, fizemos cálculos MCV-D e MCD-D, sempre usando os conjuntos de coordenadas finais amostradas pelo MCV-D como ponto de partida para o cálculo MCD-D. Nenhuma técnica de amostragem preferencial foi empregada nas simulações MCV-D. Em contrapartida, esse tipo de técnica foi utilizado em todo cálculo MCD-D.

Para definir a geometria molecular de equilíbrio do íon  $\text{H}_3^+$  nos baseamos nos estudos iniciais de Anderson,<sup>1</sup> e dessa forma fixamos os três centros atômicos em um triângulo equilátero de lado igual a 1,66 bohr.

##### 1.1 Construção da Matriz Densidade

Nas simulações MCQ-D, a primeira etapa sempre é a construção da matriz densidade de ordem  $N$ , integrada nas coordenadas de spin ( $\Gamma(\mathbf{r})$ ), a partir de um conjunto de spin-orbitais conhecidos ( $\chi(\mathbf{q})$ )<sup>37</sup>.

Podemos descrever o algoritmo da construção de  $\Gamma(\mathbf{r})$  resumidamente nas seguintes etapas: montar o determinante de Slater total correspondente aos  $N$   $\chi(\mathbf{q})$  fornecidos para o programa; efetuar a multiplicação do determinante por

ele mesmo e eliminar todas as parcelas cuja integração nas coordenadas de spin resulte em zero.

Esse algoritmo está presente no código do programa de MCQ-D utilizado e foi o mesmo desenvolvido quando da proposta de sua implementação. Até o momento ele ainda não é eficiente o bastante para tratar sistemas com mais de 5 elétrons sem que o custo computacional do cálculo seja proibitivo.<sup>9</sup>

## 1.2 Obtenção de cada função orbital espacial

A parte espacial ( $\phi_i(\mathbf{r})$ ) de cada  $\chi_i(\mathbf{q})$  que nós usamos é formada a partir do LCAO. Conforme definimos na seção 1 da Parte III, representamos cada  $\phi_i(\mathbf{r})$  por um conjunto funções de base, ou simplesmente base:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_p^K C_{pi} g_p^{STF}(\mathbf{r}) \quad [47]$$

No caso dos cálculos MCQ-D, expandimos cada  $\phi_i(\mathbf{r})$  em termos de funções de base do tipo Slater ( $g^{STF}(\mathbf{r})$ ). Precisamos conhecer os coeficientes  $C_{pi}$  do LCAO para realizar a simulação MCQ-D, pois são eles que determinam a contribuição de cada função  $g^{STF}(\mathbf{r})$ . Neste trabalho, obtivemos os valores de  $C_{pi}$  de cálculos RHF, com uso do procedimento SCF,<sup>27</sup> conforme descrito na Parte III. No entanto, podemos destacar que escolhemos o método RHF por mera conveniência computacional, de maneira que os coeficientes LCAO das bases de Slater de nossos cálculos MCQ-D poderiam igualmente vir de outro método de estrutura eletrônica que empregasse o SCF, ou mesmo de um processo de otimização manual.

Todos os cálculos do tipo SCF do presente trabalho foram realizados por meio do programa Gaussian 03.<sup>38</sup> Nesse programa não se usam funções do tipo Slater diretamente. A fim de contornar essa situação, empregamos para os cálculos RHF a estratégia de aproximar uma STF com L funções gaussianas (GTF), do tipo  $e^{-\alpha x^2}$ . Neste trabalho usamos  $L = 10$  para obtermos uma representação fiel de cada função de base de Slater.

Orbitais espaciais com a forma descrita acima são conhecidos como STO-LG. Na literatura, foi conferido para cada elemento um conjunto de expoentes  $\zeta$  padrão, os quais são os valores médios obtidos para um conjunto de moléculas pequenas.<sup>26</sup> A partir deste ponto, vamos designar como STO-LG a base em que usamos o expoente padrão, em distinção ao uso de STF com  $\zeta$  definidos de outra forma.

As funções de base que empregamos neste trabalho foram específicas para cada molécula estudada. Com o intuito de avaliarmos o efeito causado pela mudança de base nos resultados MCQ-D, empregamos duas formas de funções de base diferentes para a molécula de hidrogênio, uma do tipo STO-10G e outra do tipo TZP-10G, já utilizada por Wagner,<sup>39</sup> com valores de  $\zeta$  de 0,65982 (1s); 0,93256 (1s); 1,33002 (1s); 1,82453 (2p<sub>o</sub>). Para o LiH utilizamos uma base do tipo SZP-10G, proposta por Ransil,<sup>40</sup> uma do tipo SZ-10G para o HeH<sup>+</sup> conforme proposta por Szabo<sup>26</sup> e a base STO-10G para o H<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Os cálculos RHF foram feitos para nos fornecer não só os  $C_i$  da expansão LCAO, mas também como uma referência inicial para os cálculos MCV-D. Para o H<sub>2</sub>, os resultados RHF ainda nos permitiram avaliar o desempenho das diferentes funções de base em descrever a geometria de equilíbrio dessa molécula.

### 1.3 Parâmetros empíricos de simulação

Além de fornecermos ao programa a geometria molecular e a função de base de cada spin-orbital, há parâmetros numa simulação de Monte Carlo Quântico que não possuem valores ótimos pré-determinados para um dado sistema. Os parâmetros empíricos que necessitamos fornecer são:

- número de *walkers* (*ensemble*) a serem movimentados a cada passo;
- quantidade de passos executados no cálculo;
- valor do tamanho do deslocamento  $\delta\tau$ ;
- a semente a ser usada pelo PRNG;
- duração em passos da etapa de termalização;

A termalização é a etapa em que os valores da propriedade de interesse ainda não são armazenados para o cálculo da média, a fim de que os *walkers* já estejam posicionados em regiões mais prováveis do espaço no início do cálculo. Além disso, nessa etapa, o valor de  $\delta\tau$  também é ajustado para fornecer a taxa de aceitação desejada. Neste trabalho, a taxa de aceitação definida para o MCV-D é de 50% e o tamanho da termalização é de um sexto do total de passos. Cada simulação MCD-D foi precedida de um cálculo MCV-D para que o equilíbrio do sistema fosse alcançado.

No que concerne ao tamanho total de simulação, no MCV-D avaliamos qual seria o tamanho de ensemble, 500 ou 1000 *walkers*, que otimizava a estimativa da energia para um mesmo total de configurações exploradas em uma dada geometria molecular. Depois, esse mesmo tamanho foi usado para realizarmos 100 000 passos MCD-D, para todo sistema molecular estudado. Também para todo sistema empregamos o tamanho de passo igual a 0,001. Para o íon molecular  $H_3^+$ , executamos ainda vários outros cálculos MCD-D com  $\delta\tau$  distintos, a fim de investigarmos o comportamento da energia conforme  $\delta\tau$  tendesse a zero.

A semente para a seqüência de números pseudo-aleatórios que utilizamos no programa de MCQ-D foi 495344 em todos os cálculos realizados nesse programa.

#### **1.4 Critérios o levantamento das Curvas de Energia Potencial**

O procedimento que empregamos para a construção das Curvas de Energia Potencial é descrito a seguir: efetuamos cálculos MCQ-D dos tipos Variacional e de Difusão para várias distâncias internucleares  $R$  obtendo as respectivas energias.

O espaçamento entre pontos no geral foi de 0,5 bohr, sendo menor na região mais próxima do fundo do poço da curva, onde está inclusa a distância experimental, e maior na região mais distante.

## 2. Resultados e discussões

### 2.1 Molécula H<sub>2</sub>:

A molécula do gás hidrogênio foi a primeira a ser estudada no presente trabalho. Dessa forma, ela nos serviu de modelo para o estudo das demais moléculas, constituindo um protótipo na avaliação do desempenho do MCQ-D na construção de Curvas de Energia Potencial.

Para o H<sub>2</sub>, utilizamos duas bases de Slater. A STO-10G confere apenas uma função de base para cada hidrogênio, enquanto que a TZP-10G confere quatro funções para cada centro atômico, otimizadas em um cálculo SCF. Essas duas bases foram testadas para investigar a influência da qualidade da função de onda no resultado dos cálculos MCQ-D, tanto na abordagem MCV-D como na MCD-D.

No início desse estudo avaliamos, via cálculos RHF, a capacidade de cada uma das bases selecionadas em prever a distância interatômica de equilíbrio ( $R_{eq}$ ), bem como a energia total  $E$ , frente a valores de referência da literatura. A distância de equilíbrio encontrada com a base STO-10G foi de 1,3427 bohr, enquanto que com a TZP-10G foi de 1,3862 bohr. A diferença entre essas  $R_{eq}$  é bem maior que a diferença que separa a segunda do valor considerado de referência, obtido por Kolos e colaboradores, que é igual a 1,40108 bohr.<sup>14,15</sup> O mesmo ocorre para a energia advinda do cálculo SCF, onde os resultados obtidos pelas bases STO-10G e TZP-10G foram, respectivamente, -1,12651 e -1,13354 hartrees, sendo este último valor muito próximo do valor de -1,13363 hartrees obtido no resultado SCF de referência.<sup>13</sup>

Tendo em vista essas diferenças, tomamos um conjunto de distâncias para cada base, o que resultou em duas séries de curvas. Definimos as distâncias usadas para o levantamento de cada série, acrescentando ou diminuindo múltiplos de 0,5 bohr a partir das  $R_{eq}$ .

De posse dos coeficientes LCAO referentes a cada distância, partimos para os cálculos MCV-D e MCD-D. Os parâmetros empíricos do cálculo MCV-D não alteram significativamente o resultado do cálculo, porém interferem

decisivamente no tempo necessário para convergência e no erro das propriedades calculadas. Foi por esse motivo que avaliamos também o tamanho da população de partículas e o tamanho do passo para o MCV-D. Para o H<sub>2</sub>, pudemos inferir de simulações preliminares que usar um conjunto 1000 partículas mostrou-se mais adequado. Os cálculos do tipo MCD-D realizados em seqüência utilizaram, portanto, esse mesmo número para o início do cálculo. O tamanho do passo foi otimizado a cada cálculo MCV-D, e seu valor final variou entre 0,1 e 0,9.

Seguem abaixo os resultados do conjunto de pontos para a primeira série de CEP do H<sub>2</sub>, relativa à base do tipo STO-10G (Tabela 1). Levantamos sua CEP com 17 pontos MCV-D e MCD-D. Também reproduzimos os resultados dos cálculos RHF, dos quais extraímos os coeficientes LCAO, para efeito de comparação.

No caso do RHF podemos presumir que seus resultados são confiáveis para nossos propósitos até a 5<sup>a</sup> casa decimal, pois já foi demonstrado na literatura que usar 10 gaussianas gera um erro da ordem de 10<sup>-6</sup> hartree para a energia, em relação ao resultado com uso de STF.<sup>41</sup>

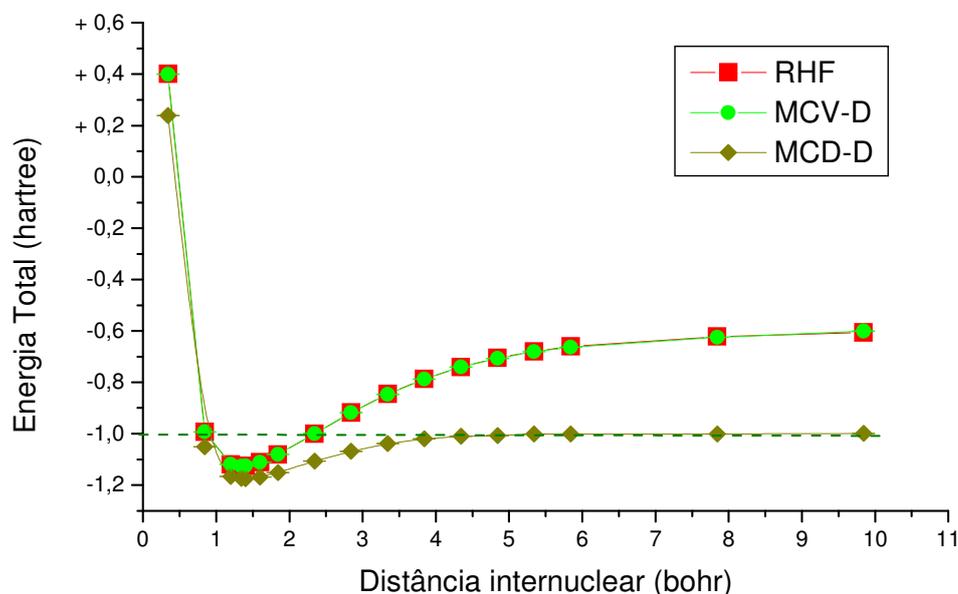
**Tabela 1.** Valores de energia (hartree) referentes à função STO-10G

<b>R (bohr)</b>	<b>RHF</b>	<b>MCV-D</b>	<b><math>\sigma_{\text{MCV-D}}</math></b>	<b>MCD-D</b>	<b><math>\sigma_{\text{MCD-D}}</math></b>
0,34261	0,40059	0,3998	± 0,0003	0,23935	± 0,00002
0,84263	-0,99296	-0,9926	± 0,0002	-1,05038	± 0,00010
1,20000	-1,11967	-1,1195	± 0,0002	-1,16627	± 0,00012
1,34265	-1,12651	-1,1267	± 0,0002	-1,17352	± 0,00012
1,40108	-1,12558	-1,1258	± 0,0002	-1,17516	± 0,00012
1,60000	-1,11163	-1,1111	± 0,0002	-1,16912	± 0,00012
1,84267	-1,08085	-1,0805	± 0,0002	-1,15108	± 0,00011
2,34269	-0,99985	-0,9991	± 0,0002	-1,10626	± 0,00011
2,84271	-0,91796	-0,9180	± 0,0002	-1,06863	± 0,00011
3,34274	-0,84576	-0,8468	± 0,0002	-1,03818	± 0,00010
3,84257	-0,78647	-0,7873	± 0,0002	-1,01989	± 0,00010
4,34259	-0,74009	-0,7399	± 0,0002	-1,00961	± 0,00010
4,84261	-0,70504	-0,7070	± 0,0002	-1,00738	± 0,00010
5,34263	-0,67910	-0,6801	± 0,0002	-1,00040	± 0,00010
5,84265	-0,66006	-0,6628	± 0,0002	-1,00112	± 0,00010
7,84274	-0,62152	-0,6245	± 0,0002	-1,00107	± 0,00010
9,84264	-0,60606	-0,6064	± 0,0002	-0,99899	± 0,00010

Podemos observar com a Tabela 1 que o desvio padrão que obtivemos nas simulações MCV-D foi no geral da ordem de 0,5 kJ/mol, e ainda menor nos cálculos MCD-D. Parte da diferença entre os desvios é explicada pelo fato de que os cálculos MCD-D foram dez vezes mais longos que os MCV-D, logo o número de configurações espaciais exploradas no MCD-D foi dez vezes maior.

De acordo também com a Tabela 1, podemos atestar que a  $R_{eq}$  calculada com o MCV-D não é a mesma que a obtida com o MCD-D. O resultado da  $R_{eq}$  determinado por MCD-D é igual ao valor obtido por Kolos.

Podemos agora avaliar a capacidade do conjunto de pontos MCQ-D em descrever o processo dissociativo da molécula de  $H_2$ , construindo para isso a primeira série de CEP, baseada nesses pontos (Figura 2).



**Figura 2.** Curva de Energia Potencial do  $H_2$  para a base STO-10G. A linha tracejada refere-se à soma das energias de 2 átomos de H isolados.

A partir das curvas apresentadas, observamos que a curva gerada pela abordagem MCV-D coincide com a CEP descrita pelo método RHF. Essa descrição da CEP já é conhecida na literatura uma vez que o RHF não dissocia para o estado de mais baixa energia, no caso de sistemas cujos produtos de dissociação tenham multiplicidade de spin diferente de 1.<sup>26</sup> Da mesma forma, o cálculo MCV-D apenas reproduz o resultado do cálculo RHF para a base empregada, e assim também não descreve a dissociação homolítica corretamente. Por outro lado, o MCD-D converge para energia do estado

fundamental do sistema, mesmo para longas distâncias internucleares. Com isso, sua CEP consegue prever de maneira essencialmente correta a dissociação da molécula. A linha tracejada auxilia a visualizar a convergência para o estado dissociado de dois átomos de hidrogênio. Esse processo ocorre por causa da alteração no espaço de fase da  $\Psi_T$  que provocamos toda vez que replicamos ou aniquilamos *walkers*, que por sua vez leva essa função a aproximar-se gradativamente da função exata  $\Phi_0$ .

Passamos agora para o segundo conjunto de pontos (Tabela 2) e, por conseguinte, à segunda série de CEP (Figura 3), referente à base TZP-10G.

**Tabela 2.** Valores de energia (hartree) referentes à função TZP-10G

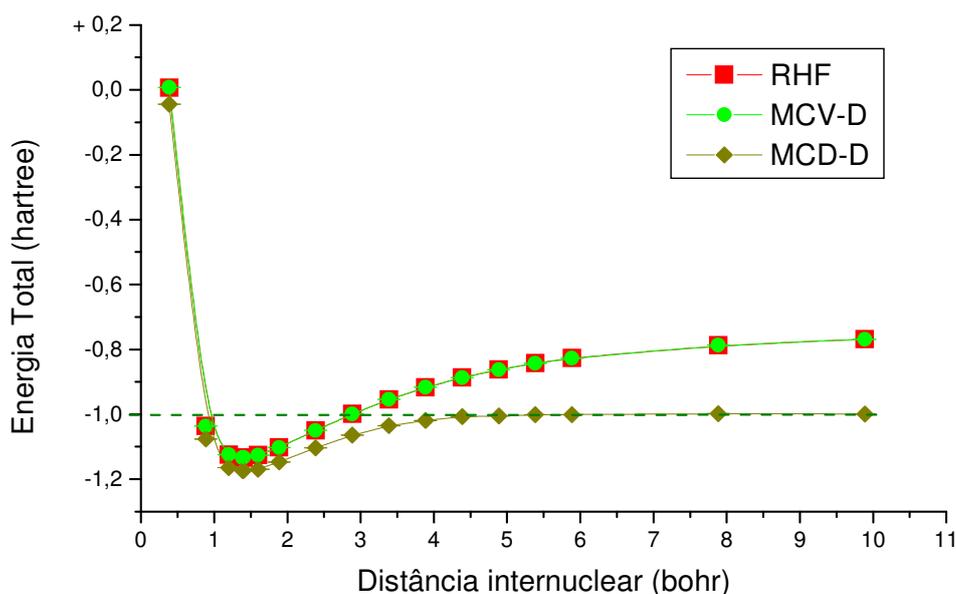
R (bohr)	RHF	MCV-D	$\sigma_{\text{MCV-D}}$	MCD-D	$\sigma_{\text{MCD-D}}$
0,38626	0,00704	0,0076	$\pm 0,0003$	-0,043959	$\pm 0,000007$
0,88628	-1,03621	-1,0365	$\pm 0,0002$	-1,076575	$\pm 0,000110$
1,20000	-1,12484	-1,1247	$\pm 0,0002$	-1,164690	$\pm 0,000116$
1,38611	-1,13354	-1,1338	$\pm 0,0001$	-1,173639	$\pm 0,000117$
1,40108	-1,13350	-1,1334	$\pm 0,0002$	-1,173362	$\pm 0,000116$
1,60000	-1,12619	-1,1260	$\pm 0,0001$	-1,169568	$\pm 0,000116$
1,88614	-1,10264	-1,1027	$\pm 0,0001$	-1,147326	$\pm 0,000110$
2,38616	-1,05006	-1,0496	$\pm 0,0001$	-1,103618	$\pm 0,000110$
2,88618	-0,99876	-0,9986	$\pm 0,0001$	-1,064530	$\pm 0,000110$
3,38620	-0,95413	-0,9540	$\pm 0,0001$	-1,035270	$\pm 0,000103$
3,88622	-0,91696	-0,9167	$\pm 0,0001$	-1,019115	$\pm 0,000101$
4,38624	-0,88662	-0,8869	$\pm 0,0001$	-1,006768	$\pm 0,000100$
4,88626	-0,86209	-0,8622	$\pm 0,0001$	-1,005024	$\pm 0,000100$
5,38629	-0,84232	-0,8423	$\pm 0,0001$	-1,000956	$\pm 0,000100$
5,88612	-0,82635	-0,8270	$\pm 0,0001$	-1,000690	$\pm 0,000099$
7,88620	-0,78714	-0,7864	$\pm 0,0001$	-0,997589	$\pm 0,000099$
9,88629	-0,76846	-0,7687	$\pm 0,0001$	-0,998615	$\pm 0,000099$

Os expoentes da base TZP-10G foram otimizados em ambiente molecular para que a energia obtida fosse a mínima possível. Desse modo, esperamos, a princípio, que o desvio-padrão do cálculo MCV-D seja menor para essa base, pois ela seria uma melhor aproximação da função exata  $\Phi_0$ . De fato, podemos verificar pela comparação dos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 que  $\sigma_{\text{MCV-D}}$  é menor para TZP-10G que para STO-10G, exceto para quatro valores. Já no caso da abordagem MCD-D, não notamos nenhuma alteração significativa nos valores de  $\sigma_{\text{MCD-D}}$  com respeito às bases, o que nos indica igual convergência para as duas  $\Psi_T$  empregadas.

Ao avaliarmos a  $R_{eq}$  obtida por TZP-10G percebemos que tanto o MCV-D como o MCD-D encontram a mesma distância de equilíbrio prevista pelo método RHF, que difere 0,0149 bohr da distância de referência. A rigor, os resultados para as duas distâncias não são estatisticamente diferentes, de onde inferimos que a precisão dos nossos resultados não nos permite distinguir a variação na energia para um intervalo de distâncias dessa magnitude.

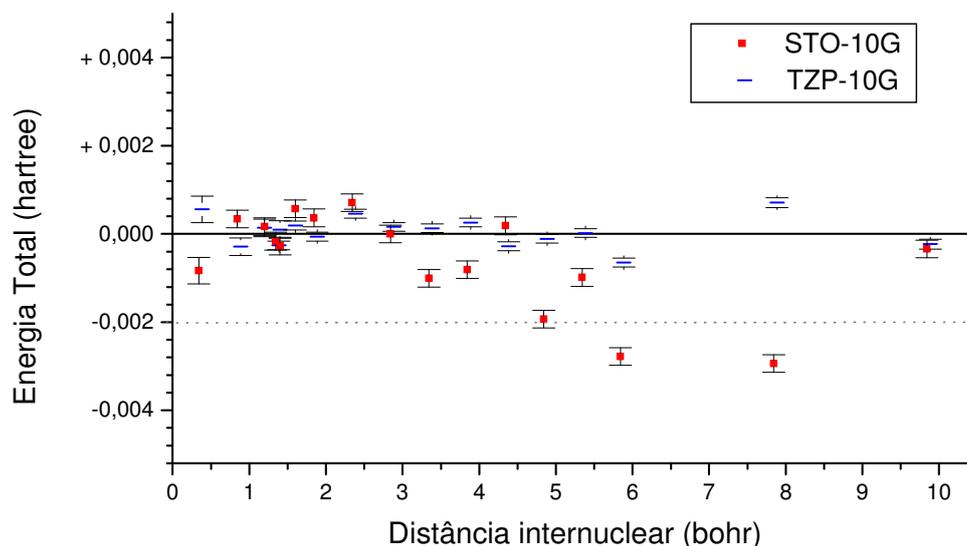
Também por meio da Tabela 2 podemos analisar a questão da convergência dos pontos MCV-D e MCD-D em função da distância. No geral, notamos o mesmo comportamento em relação aos resultados da primeira base. Porém, no caso da base TZP-10G, seus resultados MCD-D se afastam um pouco mais do valor previsto para os dois átomos de hidrogênio isolados (-1 hartree), o que é compreensível, se levamos em conta que os expoentes das funções de base do tipo TZP-10G foram otimizados para descrever a molécula  $H_2$  em uma situação de equilíbrio, e não para o estado dissociado.

Na seqüência, encontramos na Figura 3 a série de curvas em que utilizamos a base TZP-10G. Para essa base, observamos em essência o mesmo comportamento relativo entre as abordagens, isto é, o RHF e o MCV-D têm as CEP sobrepostas e não dissociam a molécula de maneira homolítica, enquanto que o MCD-D descreve a dissociação para o estado de mais baixa energia. No entanto, o aumento da base causou uma diminuição da diferença existente entre as duas primeiras curvas (RHF e MCV-D) e a terceira (MCD-D).



**Figura 3.** Curva de Energia Potencial do  $H_2$  para a base TZP-10G.

Com o auxílio da Figura 4 podemos examinar em detalhes a diferença entre os resultados MCV-D e RHF para as duas bases. Cada ponto no gráfico foi obtido pela diferença entre a energia obtida pelo MCV-D e pelo RHF.



**Figura 4.** Diferença dos resultados MCV-D em relação aos RHF.

Podemos ver que, no geral, o uso da maior base gerou um menor distanciamento entre os resultados MCV-D e RHF. Nesse sentido, destacam-se dois pontos com o uso de STO-10G, em que o distanciamento é maior que 0,002 hartree ou 5 kJ/mol (pontos abaixo da linha pontilhada).

Para distâncias maiores que 3 bohr, observamos que os resultados obtidos por MCV-D são sistematicamente menores que aqueles calculados via RHF, com a função STO-10G. O mesmo não é observado com a função TZP-10G uma vez que os parâmetros da função foram otimizados para a molécula de  $H_2$ .

Esses resultados nos indicam que os métodos RHF e MCV-D apresentam maior compatibilidade com o uso da base maior TZP-10G.

A diferença gerada pelo aumento da base em nossos resultados é melhor visualizada por meio da Tabela 3, que contempla três distâncias selecionadas. Representamos essa diferença pela diminuição da energia total ( $\Delta E$ ) em relação ao uso da base menor. Definimos  $\Delta E$  da seguinte maneira:

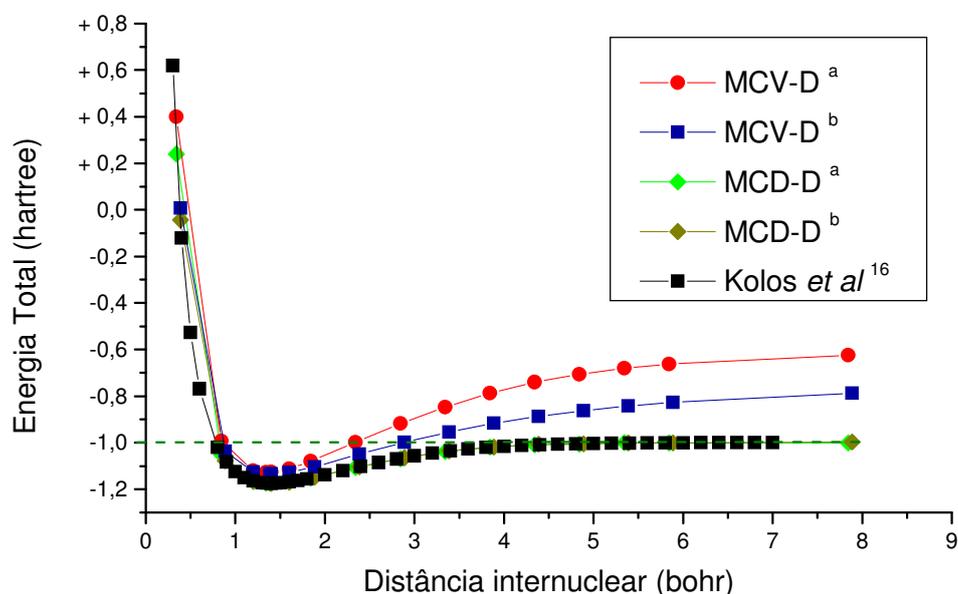
$$\Delta E = \frac{\langle E \rangle^{TZP-10G} - \langle E \rangle^{STO-10G}}{\langle E \rangle^{STO-10G}} \quad [48]$$

**Tabela 3.** Valores percentuais de  $\Delta E$  (%) para três distâncias internucleares.

R (bohr)	RHF	MCV-D	MCD-D
1,20000	0,46107	0,46449	-0,13547
1,40108	0,62441	0,67508	-0,15317
1,60000	1,30960	1,34101	0,03849

Chama-nos atenção a coluna MCD-D, onde observamos uma forte queda em magnitude de  $\Delta E$  em relação às demais. Podemos destacar ainda mais o fato de que duas distâncias apresentam  $\Delta E$  negativos, o que nos diz que a estimativa  $\langle E \rangle$  foi mais baixa para essas distâncias quando fizemos uso da base menor.

O conjunto de curvas da Figura 5 nos permite fazer uma comparação com o resultado essencialmente exato de Kolos e colaboradores.<sup>16</sup> Além disso, esse conjunto de CEP reforça os resultados e as observações feitas em relação às CEP de diferentes bases.



**Figura 5.** Todas as curvas MCQ-D (<sup>a</sup> – STO-10G; <sup>b</sup> – TZP-10G) do H<sub>2</sub> deste trabalho frente à CEP de Kolos *et al.*<sup>16</sup>

Por meio da comparação com os resultados de Kolos, podemos traçar um panorama geral para o Monte Carlo Quântico referente à predição da curva de energia potencial do  $H_2$ . Temos a clara indicação de que o uso do MCV-D com função de onda RHF não é indicado já a partir da região assintótica, de maneira similar ao método RHF. A respeito do MCD-D, no entanto, inferimos que seus resultados convergem para o valor de  $\langle E \rangle$  exato, independentemente da complexidade da  $\Psi_T$ , restando para as funções de base o papel de definir a velocidade de convergência da simulação.

Para a distância de equilíbrio, os resultados MCD-D que obtivemos diferem da energia determinada por Kolos (-1,174476 u. a.), de -0,0007 e 0,0008 para as bases STO-10G e TZP-10G, respectivamente. Esses desvios são da ordem de 2 kJ/mol, o que os deixa dentro do limite aceitável para a Química Quântica. Podemos destacar também o fato de que a função de onda de Kolos e colaboradores é composta por 249 termos e projetada para descrever a dependência com a distância intereletrônica, enquanto que a  $\Psi_T$  mais complexa empregada nesse trabalho é formada por um conjunto de 8 funções de base, sem nenhuma dependência explícita com a distância intereletrônica ou parâmetro de correlação eletrônica.

## 2.2 Molécula LiH:

A segunda espécie química que estudamos foi o hidreto de lítio. A partir da discussão realizada para o hidrogênio, passamos agora para um sistema que possui 4 elétrons, e logo uma maior complexidade química.

Motivados pela variação tão pequena na qualidade dos resultados MCQ-D que pudemos observar para o H<sub>2</sub> entre uma base menor e uma base mais complexa, optamos por empregar nesse estudo uma base mais simples.

Escolhemos a base SZP-10G para o LiH porque na sua elaboração houve a preocupação por parte de Ransil de otimizar cada expoente  $\zeta$  em função da energia total molecular.<sup>39</sup>

Quanto aos parâmetros empíricos de simulação, também avaliamos para o LiH o tamanho do ensemble. No caso desta molécula, o valor ótimo foi de 500 *walkers*. Para não alterarmos o número total de conjuntos de coordenadas por cálculo em relação ao H<sub>2</sub>, alteramos o número de passos MCV-D para 20000, o dobro do valor do caso anterior. Todavia, realizamos o mesmo número de passos MCD-D utilizados para o H<sub>2</sub>, o que implica que o número total de configurações exploradas caiu pela metade nessa abordagem.

Apresentamos os resultados para a CEP do LiH com a Tabela 4 e a Figura 6.

**Tabela 4.** Valores de energia (hartree) referentes à função SZP-10G

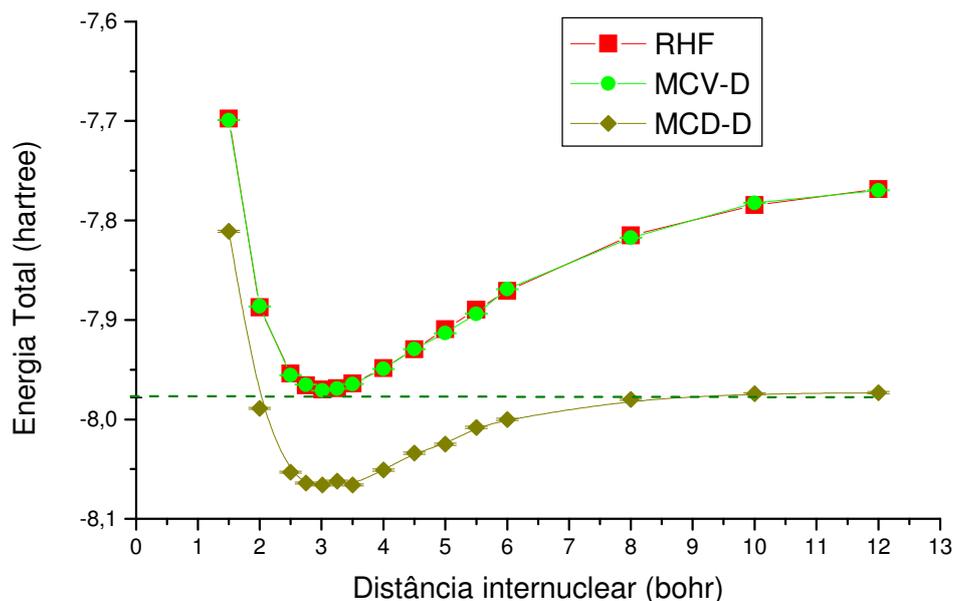
R (bohr)	RHF	MCV-D	$\sigma_{\text{MCV-D}}$	MCD-D	$\sigma_{\text{MCD-D}}$
1,500	-7,69753	-7,6991	$\pm 0,0005$	-7,811	$\pm 0,001$
2,000	-7,88738	-7,8862	$\pm 0,0005$	-7,989	$\pm 0,001$
2,500	-7,95396	-7,9555	$\pm 0,0005$	-8,053	$\pm 0,001$
2,750	-7,96583	-7,9650	$\pm 0,0005$	-8,064	$\pm 0,001$
3,015	-7,96987	-7,9710	$\pm 0,0005$	-8,066	$\pm 0,001$
3,250	-7,96859	-7,9691	$\pm 0,0005$	-8,062	$\pm 0,001$
3,500	-7,96390	-7,9644	$\pm 0,0005$	-8,066	$\pm 0,001$
4,000	-7,94852	-7,9491	$\pm 0,0005$	-8,051	$\pm 0,001$
4,500	-7,92935	-7,9293	$\pm 0,0005$	-8,034	$\pm 0,001$
5,000	-7,90920	-7,9132	$\pm 0,0005$	-8,025	$\pm 0,001$
5,500	-7,88951	-7,8938	$\pm 0,0005$	-8,008	$\pm 0,001$
6,000	-7,87107	-7,8692	$\pm 0,0005$	-8,000	$\pm 0,001$
8,000	-7,81509	-7,8175	$\pm 0,0005$	-7,980	$\pm 0,001$
10,000	-7,78457	-7,7824	$\pm 0,0005$	-7,974	$\pm 0,001$
12,000	-7,76865	-7,7698	$\pm 0,0005$	-7,973	$\pm 0,001$

Notamos que os desvios-padrão dos nossos resultados para o hidreto de lítio são maiores que os obtidos para o hidrogênio. Já esperávamos que os resultados para o LiH fossem menos precisos que para o H<sub>2</sub>, pois com o dobro de elétrons é necessário um maior tempo de cálculo a fim de amostrar a função de onda com a mesma precisão. Na literatura também já está reportado que o custo computacional de cada cálculo se eleva com o aumento de Z, que é o caso quando comparamos o LiH com o H<sub>2</sub>.<sup>36</sup>

Assim, como já ocorreu para o hidrogênio, observamos que os desvios-padrão para os cálculos MCV-D e para os MCD-D são diferentes, porém desta vez os valores de  $\sigma_{\text{MCD-D}}$  são maiores que os de  $\sigma_{\text{MCV-D}}$ . Podemos atribuir o aumento desigual de  $\sigma_{\text{MCD-D}}$  no LiH a principalmente o erro que introduzimos ao aplicarmos a aproximação do nó fixo. Isso pode acontecer caso a  $\Psi_T$  empregada não descreva de forma precisa os nós da função de onda exata.

Notamos que tanto o MCV-D como o MCD-D encontraram iguais  $R_{\text{eq}}$  (3,015 bohr) com os pontos calculados, com uma ressalva para o cálculo MCD-D a 3,5 bohr. Nesse ponto, obtivemos a mesma  $\langle E \rangle$  que para a  $R_{\text{eq}}$  experimental, o que não é consistente com o restante da curva. Percebemos que, de acordo com a magnitude de  $\sigma_{\text{MCD-D}}$ , em toda a faixa de 2,75 a 3,5 bohr nossos pontos MCD-D têm  $\langle E \rangle$  muito próximas. Para eliminar essa inconsistência para a distância destacada, seria necessário utilizar uma melhor função de onda tentativa, uma simulação mais longa, estimar o resultado para  $\delta\tau$  próximo de zero ou ainda recalcular os resultados por blocos, o que reduz a incerteza. Contudo essas estratégias não foram testadas, pois os resultados obtidos nos permitiram atingir o objetivo proposto neste estudo.

Para longas distâncias, podemos observar MCV-D seguindo a mesma tendência do método RHF. Por outro lado, notamos que para os últimos dois valores da distância interatômica, o cálculo MCD-D obtém resultados muito próximos da soma das energias dos átomos de H e Li no estado fundamental,<sup>17</sup> considerando a dimensão da barra de erro, mostrando uma correta convergência.

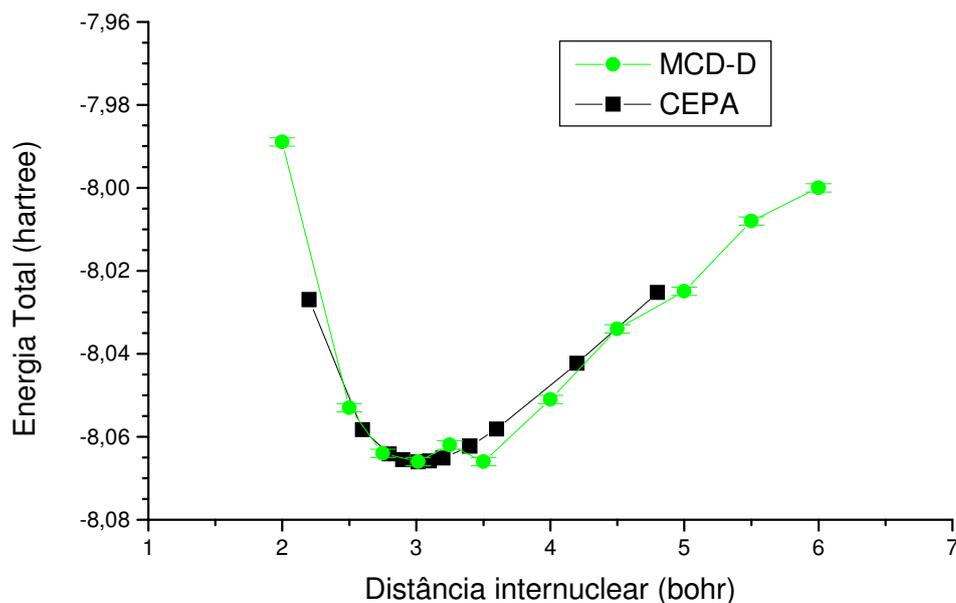


**Figura 6.** Curva de Energia Potencial do LiH para a base SZP-10G. A linha tracejada refere-se à soma das energias dos átomos de Li e H isolados.<sup>22</sup>

Podemos visualizar melhor algumas tendências de nossos resultados com a Figura 6. Vemos que, também no caso do hidreto de lítio, a curva MCV-D com função RHF não descreve corretamente a transição do estado ligado para o não ligado de mais baixa energia. Já esperamos tal comportamento, pois os produtos de sua dissociação são os átomos de lítio e de hidrogênio,<sup>17</sup> ambos descritos como camada aberta em seu estado fundamental.

Em relação ao MCD-D, percebemos que é alcançada a dissociação em um átomo de lítio e outro de hidrogênio, entretanto de forma bem mais gradual que para a CEP do H<sub>2</sub>, o que é causado pela maior abertura do poço da curva.

A qualidade de nossos resultados MCD-D pode ser avaliada por meio de uma comparação com os resultados obtidos por outros métodos, descritos na literatura.



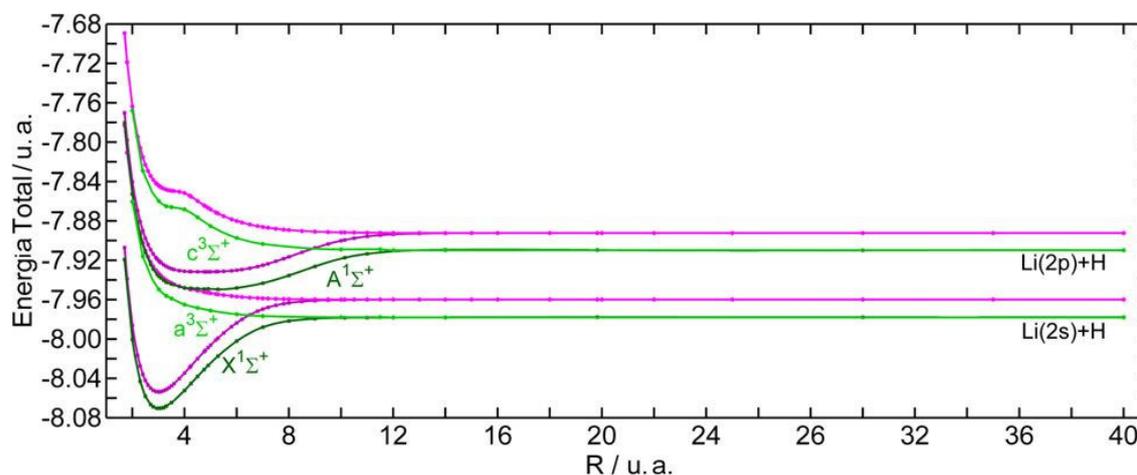
**Figura 7.** Trecho da curva MCD-D do LiH frente à curva CEPA. <sup>18</sup>

Podemos começar examinando a região próxima do equilíbrio, ou poço da curva. Para essa região, uma fonte confiável para comparação é o trabalho de Meyer e Rosmus, <sup>18</sup> que utilizaram uma abordagem chamada CEPA (do inglês *coupled electron pair approximation*). Temos os seus resultados, que compreendem a faixa de 2,2 a 4,8 bohr, representados na Figura 7 em conjunto com parte de nossos pontos MCD-D. Observamos uma considerável sobreposição entre os dois conjuntos de resultados com essa comparação.

Para valores de R muito distantes de  $R_{eq}$ , no entanto, não encontramos pontos obtidos a partir de CEPA. Em alguns trabalhos, como o que acabamos de mencionar, os autores afirmam que os métodos empregados por eles não são adequados para essa região. <sup>18</sup>

Dentre todas as descrições da CEP desta molécula que encontramos na literatura, <sup>17-20</sup> apenas a obtida por Docke e Hinze com MCSCF (*Multi Configuration SCF*), <sup>17</sup> a obtida por Maniero e Acioli, <sup>42</sup> e a obtida por Bande *et al* contemplam todo o processo dissociativo, <sup>20</sup> desde a  $R_{eq}$  até ser alcançado o limite de dissociação. A primeira dessas descrições data de 1972 e já teve suas principais características devidamente atualizadas pela terceira, publicada em 2010. <sup>20</sup> Por esse motivo, julgamos conveniente apresentar o conjunto misto de CEP (vários estados) obtido nesse estudo mais recente (Figura 8). Destacamos que nessa figura apenas nos interessam as duas primeiras curvas (de baixo

para cima), relativas ao estado fundamental do LiH. Nelas, os autores avaliam o desempenho dos métodos FCI (*Full Configuration Interaction*), método tradicional conhecido por ser muito robusto, e FCLSE (*free complement local Schrödinger equation*), método desenvolvido pelo grupo.



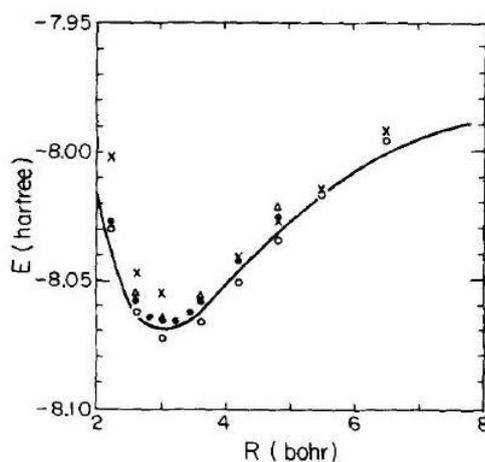
**Figura 8.** CEP do LiH em diversos estados eletrônicos para 2 métodos (verde – FCI; magenta – FCLSE), obtidas por Bande e colaboradores.<sup>20</sup>

Os resultados obtidos pelos autores com o método FCLSE obtiveram uma ótima concordância com os dados experimentais disponíveis, o que nos motiva a empregá-los como referência ao examinarmos a CEP que obtivemos com MCD-D. Percebemos que as duas curvas no geral possuem a mesma forma e que ambas já alcançaram o estado dissociado para R em torno de 10 bohr.

Quando avaliamos os resultados MCD-D para a distância de equilíbrio, no entanto, percebemos que estão em torno de 0,004 hartree ou 10 kJ/mol acima dos valores FCLSE para a  $R_{eq}$ . Estes estão 0,0002 hartree acima de -8,07053 hartrees, o melhor valor encontrado na literatura obtido com uma função correlacionada de 2400 termos.<sup>42</sup>

O trabalho de Maniero e Acioli é também um ótimo exemplo recente de correspondência com dados experimentais, onde nesse caso os autores empregaram a metodologia tradicional FCI, com uso de pseudopotencial no tratamento dos elétrons internos do Li.<sup>43</sup> A energia de dissociação encontrada pelos autores foi de 2,520 eV (243,1 kJ/mol). Se subtraímos a energia MCD-D referente a 3,015 bohr da energia referente à distância mais longa encontramos  $2,52 \pm 0,03$  eV, o que confirma a qualidade de nossos resultados MCD-D.

Um dos estudos que encontramos na literatura empregou MCQ na construção da CEP. Nesse trabalho, Moskowitz e colaboradores empregaram uma formulação tradicional da  $\Psi_T$ , com uso da SS, mas baseada em *Generalized Valence Bond* (GVB).<sup>19</sup> Os autores concluíram ter obtido uma CEP de qualidade equiparável à curva CEPA de Meyer e Rosmus que apresentamos anteriormente.



**Figura 9.** CEP do LiH conforme apresentada por Moskowitz e colaboradores (MCQ tradicional com função GVB representado por círculos vazios).<sup>19</sup>

É curioso notarmos que os mesmos autores sugerem que para algum método ser capaz de descrever a dissociação do LiH de maneira correta, deveria usar funções de onda GVB ou MCSCF. Porém nossos resultados mostram que é possível alcançarmos essa descrição a partir de funções RHF no MCQ com uso da MD. Isso apenas reforça o quão robusto é o método MCQ-D, o que já havíamos verificado no caso do hidrogênio.

## 2.3 Íon molecular HeH<sup>+</sup>

Passamos agora ao terceiro sistema que estudamos, o íon molecular HeH<sup>+</sup>. Este sistema hibridiza características dos dois sistemas moleculares já examinados. Possui apenas dois elétrons, como o H<sub>2</sub>, mas é composto por dois elementos diferentes, como o LiH.

Escolhemos uma base do tipo SZ-10G, com os expoentes propostos por Szabo e Ostlund, pois representa uma forma simples de alternativa ao padrão da base mínima.<sup>26</sup>

Após a definição da base, avaliamos os parâmetros empíricos do MCV-D com cálculos preliminares. Também para este hidreto encontramos o número de 500 *walkers* como o melhor tamanho de ensemble.

Obtivemos então 12 pontos de energia versus distância, cada um correspondente a uma seqüência de cálculos RHF, MCV-D e MCD-D.

**Tabela 5.** Valores de energia (hartree) referentes à função SZ-10G

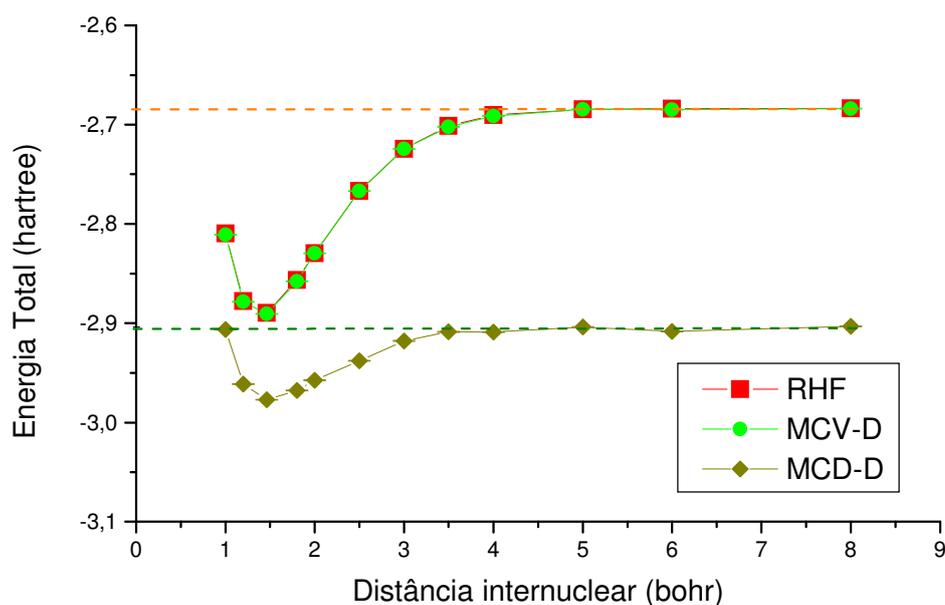
R (bohr)	RHF	MCV-D	$\sigma_{\text{MCV-D}}$	MCD-D	$\sigma_{\text{MCD-D}}$
1,0000	-2,80978	-2,8109	± 0,0003	-2,9062	± 0,0004
1,2000	-2,87789	-2,8784	± 0,0003	-2,9613	± 0,0004
1,4632	-2,88976	-2,8905	± 0,0003	-2,9770	± 0,0004
1,8000	-2,85652	-2,8578	± 0,0003	-2,9677	± 0,0004
2,0000	-2,82952	-2,8296	± 0,0003	-2,9573	± 0,0004
2,5000	-2,76702	-2,7671	± 0,0003	-2,9378	± 0,0004
3,0000	-2,72456	-2,7246	± 0,0004	-2,9178	± 0,0004
3,5000	-2,70120	-2,7020	± 0,0004	-2,9087	± 0,0004
4,0000	-2,69033	-2,6911	± 0,0004	-2,9089	± 0,0004
5,0000	-2,68438	-2,6845	± 0,0004	-2,9039	± 0,0004
6,0000	-2,68369	-2,6848	± 0,0004	-2,9083	± 0,0004
8,0000	-2,68361	-2,6837	± 0,0004	-2,9031	± 0,0004

Por meio dos resultados da Tabela 5 podemos examinar nossos resultados MCV-D e MCD-D, iniciando pela distância de equilíbrio. Todos os métodos obtiveram a  $\langle E \rangle$  mais baixa para a mesma distância internuclear, dada em 1,4632 bohr. Percebemos uma leve melhora na descrição feita por nossos cálculos RHF e MCV-D em relação ao resultado de -2,860662 hartrees de Szabo e Ostlund. Essa é uma consequência de termos empregado dez

gaussianas para representar cada função de base, ao invés de apenas três como fizeram os dois autores.

Observamos sinais de convergência dos resultados MCV-D para as maiores distâncias ( $R$  grande), ao contrário dos demais compostos que estudamos até aqui. Isso ocorre porque o produto de dissociação do  $\text{HeH}^+$  em seu estado fundamental possui multiplicidade de spin igual a 1, o que possibilita ao método RHF, e por conseqüência também ao MCV-D, descrevê-lo corretamente, ao menos de maneira qualitativa. Dessa forma, para este composto, a diferença na  $\langle E \rangle$  entre as abordagens variacional e de difusão é devida simplesmente à discrepância entre a base SZ-10G e a função de onda exata.

Em relação à precisão dos cálculos MCQ-D, notamos que os desvios-padrão são em geral superiores aos que encontramos para o  $\text{H}_2$ , o que podemos atribuir principalmente à maior carga nuclear do elemento He.



**Figura 10.** Curva de Energia Potencial do  $\text{HeH}^+$  para a base SZ-10G. A linha tracejada refere-se à energia do átomo de He, obtida por 2 métodos (cor laranja – RHF com a base SZ-10G; cor oliva – exata<sup>21</sup>).

Por meio da Figura 10 podemos visualizar graficamente os resultados presentes na Tabela 5. A figura nos mostra claramente que tanto com o método MCV-D como com o MCD-D a CEP apresenta uma convergência a grandes distâncias para a energia do átomo de hélio, seja para a energia limitada pelo RHF, ou para a energia exata, respectivamente.

O melhor resultado de construção da CEP deste composto presente na literatura é o trabalho de Bishop e Leung, de 1979.<sup>21</sup> Uma análise comparativa com relação a dados experimentais realizada em 1999 ainda atesta a qualidade desse estudo, em que os autores empregaram 255 termos na função de onda. Nossos resultados MCD-D distam dos de referência em 0,0017 hartree para a  $R_{eq}$  e em 0,0006 para a maior distância calculada em cada trabalho, discrepâncias da mesma ordem de grandeza das que encontramos na predição da CEP do hidrogênio.

No caso do íon  $HeH^+$ , não temos conhecimento de nenhum estudo em que os autores tenham aplicado o método Monte Carlo Quântico.

## 2.4 Íon molecular $H_3^+$

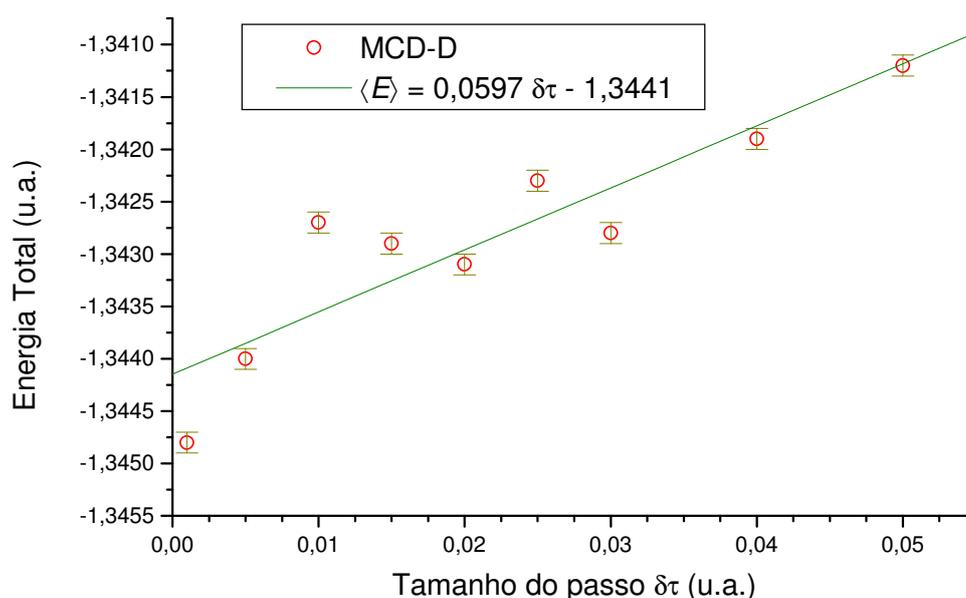
Este outro íon combina características dos sistemas com 2 elétrons que já estudamos até aqui. É um sistema carregado positivamente como o  $HeH^+$ , entretanto é homonuclear como o  $H_2$ .

Escolhemos o conjunto de funções de base STO-10G para tratar o íon  $H_3^+$  por meio do método RHF e para a determinação dos coeficientes da função de base para os cálculos MCQ-D, haja vista o notável custo-benefício que verificamos em nossos cálculos para o  $H_2$  ao usar essa base.

Quanto aos parâmetros empíricos, o melhor número de conjuntos de coordenadas no ensemble foi de 1000 *walkers*. Utilizamos, neste caso, a abordagem variacional do MCQ-D apenas para posicionar melhor o conjunto de configurações espaciais iniciais dos cálculos MCD-D.

A energia obtida no cálculo SCF, de onde tiramos os coeficientes LCAO para nossos cálculos Monte Carlo Quântico, foi de -1,24613 hartrees. O resultado do cálculo MCV-D que realizamos em seguida foi de  $-1,2464 \pm 0,0002$  hartrees.

Os resultados dos diversos cálculos MCD-D, sempre com os três núcleos de H separados por 1,66 bohr, podem ser adequadamente apresentados na forma de gráfico (Figura 11). Esses resultados nos permitem examinar a influência de usarmos uma função de Green aproximada nos cálculos MCD-D.



**Figura 11.** Energia total do  $H_3^+$  em função de  $\delta\tau$ .

Realizamos um ajuste linear em nosso conjunto de resultados e encontramos um coeficiente linear de  $-1,3441 \pm 0,0003$  hartrees para a energia equivalente à situação limite em que  $\delta\tau$  fosse zero. Esse valor representa o maior grau de exatidão que os resultados MCD-D podem alcançar nas condições em que os realizamos, enquanto que a precisão ainda poderia ser melhorada com simulações mais longas ou englobando mais  $\delta\tau$  diferentes. Isso nos indica que o resultado de  $-1,3448$  hartrees que obtivemos com o menor  $\delta\tau$ , fixado em  $0,001$ , erra por  $0,0007$  hartree na estimativa de  $E_0$  em relação ao valor do ajuste.

O valor encontrado por J. B. Anderson no primeiro cálculo MCD publicado foi de  $-1,344 \pm 0,013$  hartrees,<sup>1</sup> numa abordagem mais primitiva que a utilizada neste trabalho. Então Anderson e colaboradores refinaram seus procedimentos de cálculo a fim de alcançarem a melhor precisão possível dentro do método Monte Carlo Quântico tradicional e obtiveram  $-1,343835 \pm 0,000001$  hartrees nesse trabalho mais recente.<sup>24</sup> O valor mais atual segundo métodos não estocásticos é de aproximadamente  $-1,3438356$  unidades atômicas (u.a.).<sup>25</sup> Todos esses resultados da literatura estão compreendidos pela barra de erro de nossa estimativa de  $-1,3441 \pm 0,0003$  hartrees obtida pelo ajuste.

Por fim, outra forma de verificarmos o poder de predição dos cálculos MCD-D é realizando uma comparação com resultados experimentais. Um dos possíveis produtos da dissociação deste composto são a molécula  $H_2$  e um próton.<sup>25</sup> Podemos estimar a variação de energia interna ( $\Delta U$ ) decorrente da reação de decomposição do  $H_3^+$ , subtraindo a energia do íon da energia da molécula de hidrogênio obtida com a mesma base (STO-10G). Ao fazer isso encontramos  $\Delta U = 443,7 \pm 0,8$  kJ/mol. Pavanello e colaboradores asseguram que o valor experimental é  $444,65$  kJ/mol, o que indica que nossos resultados estão em boa concordância com as medidas espectroscópicas.

## Parte V – Conclusão

A análise de nossos resultados para os sistemas  $H_2$ ,  $LiH$  e  $HeH^+$  mostrou que a CEP descrita por Monte Carlo Quântico com uso da MD é capaz de prever corretamente o processo de dissociação dos sistemas estudados, por meio da abordagem MCD-D.

Nossos resultados também revelaram que a descrição da CEP feita por MCV-D é bastante influenciada pela qualidade do conjunto de funções de base, ao contrário da descrição feita por MCD-D, na qual essa influência está relacionada quase que exclusivamente com os nós da função de onda, em particular, essa observação ficou mais evidente no caso do  $LiH$ .

Ainda a respeito do  $LiH$ , que possui o dobro de elétrons dos demais sistemas estudados, nossos cálculos MCD-D não alcançaram precisão o suficiente para situar o ponto de mínimo da CEP com erro menor que 0,5 bohr. Por outro lado, o confronto que realizamos com resultados muito precisos da literatura nos indica que a base da curva próxima à região de mínimo se encontra bem descrita. Portanto, a dificuldade em precisar o ponto de mínimo está intimamente relacionada ao perfil particular da CEP dessa molécula que apresenta uma região relativamente larga próxima do ponto de equilíbrio.

A estimativa com extrapolação de  $\delta\tau$  que realizamos para o íon  $H_3^+$  mostrou que a metodologia MCQ-D também é capaz de descrever com sucesso o estado fundamental de uma estrutura composta por 3 centros e 2 elétrons. Além disso, a mesma precisão dos cálculos para o  $H_2$  é obtida sem necessidade de nos preocuparmos em ajustar as funções de base à nova ligação formada, como é de praxe nas metodologias convencionais.

## Parte VI – Perspectivas

Apresentamos como perspectivas de estudos futuros:

- Obter as constantes espectroscópicas para cada um dos sistemas moleculares estudados, a partir da CEP descrita pelos resultados deste trabalho.
- No caso do hidreto de lítio, avaliar o efeito da qualidade da superfície nodal da  $\Psi_T$  em cálculos MCD-D, repetindo o processo de construção de sua CEP para diversos conjuntos de funções de base.
- Realizar uma varredura completa na SEP do íon  $H_3^+$  com uso de MCQ-D, de maneira que seu processo dissociativo possa ser completamente descrito e suas propriedades espectroscópicas examinadas.
- Investigar, através de cálculos MCQ-D, o efeito na qualidade da descrição da CEP causado pela adição parâmetros à  $\Psi_T$  que dependam explicitamente da distância intereletrônica.
- Aprimorar o programa de MCQ-D utilizado neste trabalho, a fim de torná-lo eficiente o bastante para tratar sistemas com seis ou mais elétrons.
- Implementar nesse programa a otimização dos parâmetros da  $\Psi_T$ , de modo a nos permitir uma independência de cálculos prévios realizados com a metodologia RHF.

## Bibliografia:

- 1) Anderson, J. B.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1499.
- 2) Drummond, N. D; Williamson, A. J; Needs, R. J; Galli, G; *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 96801.
- 3) Korth, M.; Luechow, A.; Grimme, S.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2104.
- 4) Grossman, J. C.; Allendorf, M. D.; Wu, Z; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13918.
- 5) <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/casino2.html>, acessado em setembro de 2010.
- 6) [http://www.gwalk.org/wiki/index.php?title=Main\\_Page](http://www.gwalk.org/wiki/index.php?title=Main_Page), acessado em setembro de 2010.
- 7) Politi, J. R. S.; Custódio, R.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4781.
- 8) Angelotti, W. F. D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008.
- 9) Fonseca, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
- 10) Kussmann, J.; Ochsenfeld, Christian; *Physical Review B* **2007**, *75*, 165107.
- 11) Kussmann, J.; Ochsenfeld, Christian; *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 134104.
- 12) Esteves, C.S.; Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L.; Gargano, R.; Mumdim, K. C.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 10.
- 13) Kolos, Roothan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 219.
- 14) Kolos, W.; Wolniewics, L.; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3663.
- 15) Kolos, W.; Wolniewics, L.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 404.
- 16) Kolos, W; Szalewicz, K.; Monkhorst, H. J.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3278.
- 17) Docke, K. K.; Hinze, J.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, (11), 4928.
- 18) Meyer, W.; Rosmus, P.; *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2356.
- 19) Moskowitz, J. W.; Schmidt, K. E.; Lee, M. A.; Kalos, M. H.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, (1), 349-355.
- 20) Bande, A.; Nakashima, H.; Nakatsuji, H.; *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *496*, 347.
- 21) Bishop, D. M.; Cheung, L. M.; *Journal of Molecular Spectroscopy* **1979**, *75*, 462.
- 22) Coxon, J. A.; Hajigeorgiou, P. G.; *Journal of Molecular Spectroscopy* **1999**, *193*, 306.
- 23) Anderson, J. B.; *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 4121.
- 24) Anderson, J. B.; *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3702.
- 25) Pavanello, M.; Tung, W. C.; Leonarski, F.; Adamowicz, L.; *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074105.
- 26) Szabo, A.; Ostlund, N.S.; *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications: New York, 1996.
- 27) Roothan, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *26*, 69.
- 28) Jensen, Frank. *Introduction to computational chemistry*. Chichester: J Wiley, 2001.
- 29) Madras, Neal Noah. *Lectures on Monte Carlo methods*. Providence: American Mathematical Society, 2002.
- 30) Robert, Christian P.; Casella, George. *Monte Carlo statistical methods*. 2<sup>a</sup> ed. New York: Springer, 2004.

- 31)Metropolis, N.; Rosenbluth, A.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E.; *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 1087.
- 32)Hammond, B. L.; Lester, Jr, W. A.; Reynolds, Peter J. *Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry*. Singapore: World Scientific, 1994.
- 33)Politi, J. R. S.; Custódio, R. em *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Morgon, N. H; Coutinho K.; 1<sup>a</sup> ed., Editora Livraria da Física: São Paulo, 2007, cap. 10.
- 34)Nightingale, M. P.; Umrigar, C. J.; Nato Advanced Study Institute on Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry (1998, Ithaca, N.Y.) (Coord.). *Quantum Monte Carlo methods in physics and chemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- 35)Pilar, Frank L. *Elementary quantum chemistry*. 2<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill 2001.
- 36)Towler, M. D., *Psi-k Newsletter* **2003**, *60*, 166.
- 37)Politi, J. R. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2005.
- 38)Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 39)Angelotti, W. F. D., comunicação pessoal.
- 40)Ransil, B. J., *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 245.
- 41)Custódio, R.; Politi, J. R. S.; Segala, M.; Haiduke, R. L. A.; Cyrillo, M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 159.
- 42)Cencek, W. Rychlewski, J.; *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 549.
- 43)Maniero, A. M.; Acioli, P. H.; *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 711.