2 - Algoritmos para o método Monte Carlo quântico: o ajuste variacional

Rogério Custodio

SciELO Books / SciELO Livros / SciELO Libros

CUSTODIO, R. Algoritmos para o método Monte Carlo quântico: o ajuste variacional. In: FREITAS, L.C.G., and OLIVEIRA, G.S., orgs. *Aplicações de química teórica no estudo de materiais: métodos in silico para nanomateriais* [online]. São Carlos: EdUFSCar, 2018, pp. 64-97. ISBN 978-65-80216-12-3. Available from: doi: [10.7476/9786580216123.0003](https://doi.org/10.7476/9786580216123.0003). Also available in ePUB from: <http://books.scielo.org/id/nvnjd/epub/freitas-9786580216123.epub>.

All the contents of this work, except where otherwise noted, is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo o conteúdo deste trabalho, exceto quando houver ressalva, é publicado sob a licença [Creative Commons Atribuição 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Todo el contenido de esta obra, excepto donde se indique lo contrario, está bajo licencia de la licencia [Creative Commons Reconocimiento 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

ALGORITMOS PARA O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

o ajuste variacional

ROGÉRIO CUSTODIO¹

¹ Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP. E-mail: <roger@iqm.unicamp.br>.

2.1 INTRODUÇÃO

Cálculos de estrutura eletrônica representam um desafio e um dos primeiros sucessos no estabelecimento da mecânica quântica. A solução do espectro eletrônico do átomo de hidrogênio por Bohr foi um dos marcos da ciência do século XX. Apesar do modelo equivocado, a utilização das hipóteses de quantização da energia e do momento angular, desenvolvidas por Planck² e Einstein,³ indicava que o universo deveria ser representado por uma nova visão mecânica. A teoria capaz de descrever rigorosamente todos os fenômenos vem confirmando a formulação de Schrödinger/Heisenberg⁴ como a representação fundamental a ser utilizada para representar, por exemplo, a distribuição eletrônica. Em resumo, a natureza do universo deve ser resolvida a partir da equação de Schrödinger, independente ou dependentemente do tempo.

Especificamente em relação aos problemas de estrutura eletrônica, o que se pretende é encontrar uma função de onda que represente da melhor maneira possível o sistema físico em questão e por meio da qual serão determinadas suas propriedades estacionárias e/ou dinâmicas. De acordo com os postulados da mecânica quântica, as exigências fundamentais para que se tenha uma função de onda aceitável são que seja bem comportada e que satisfaça a equação de Schrödinger.⁵ Usualmente, analisa-se o problema físico em questão, constrói-se a equação de Schrödinger apropriada ao sistema, definem-se as condições de contorno apropriadas e procuram-se as soluções bem comportadas. No tratamento de elétrons, é necessário, ainda, que a função de onda represente um estado que caracterize uma distribuição de férmions. Matematicamente, essa restrição determina que a função

2 Planck (1901).

3 Einstein (1905).

4 Heisenberg (1925), Schrödinger (1926a).

5 Levine (2008), McQuarrie (1997), Pilar (2001).

de onda troque de sinal quando dois elétrons quaisquer tenham suas coordenadas trocadas. Quando se considera mais de um estado eletrônico, ou seja, mais de uma função de onda para representar cada um desses estados, essas funções de onda devem ainda ser ortogonais entre si.

Tais condições são sempre consideradas para se desenhar a função de onda ideal ou aproximada a fim de representar um sistema eletrônico qualquer. Não existe um único caminho para o desenvolvimento de uma função de onda ideal. Em alguns casos, busca-se a solução por meio da equação diferencial de Schrödinger ou considera-se o uso do princípio variacional, que determina que qualquer função de onda tentativa produzirá uma energia maior do que a energia exata do sistema e, na melhor das hipóteses, reproduzirá a energia exata.

Grande parte dos métodos matemáticos utilizados para descrever estados eletrônicos teve seu desenvolvimento inicial nos primeiros 15 anos após as formulações de Heisenberg, em 1925,⁶ e de Schrödinger, em 1926,⁷ sobre a mecânica quântica. Essa afirmação pode ser verificada na literatura nos trabalhos seminais da teoria do funcional de densidade desenvolvidos por Thomas⁸ e Fermi,⁹ o método autoconsistente de Hartree,¹⁰ o modelo de ligação de valência de Heitler¹¹ e a teoria de orbitais moleculares por meio da combinação linear de orbitais atômicos por Mulliken, em 1927,¹² e Hückel, em 1930,¹³ a formulação relativística de Dirac, em 1928,¹⁴ o método de interação de configurações por Hylleraas, em 1929,¹⁵ a teoria de perturbação desenvolvida por Schrödinger¹⁶ e Møller e Plesset,¹⁷ o método multi-configuracional de Hartree, em 1939,¹⁸ etc.

Muitos dos desenvolvimentos que ocorreram na tentativa de resolver a equação de Schrödinger estão associados com a evolução dos recursos computacionais. Pode-se dizer que a escala de evolução dos métodos de solução teve um avanço considerável a partir do desenvolvimento de computadores. Diferente do método Hartree-Fock,¹⁹ algumas alternativas numéricas ficaram esquecidas por falta de recursos computacionais para sua solução. Uma dessas alternativas foi indicada pelo próprio Schrödinger, que observou uma enorme semelhança entre sua equação dependente do tempo e a equação de difusão definida pelas leis de Fick.²⁰ Essa percepção levou Schrödinger a considerar a possibilidade de tratar sistemas quânticos

6 Heisenberg (1925).

7 Schrödinger (1926a).

8 Thomas (2008).

9 Fermi (1927, 1928).

10 Hartree (1927a, 1927b).

11 Heitler e London (1927), Heitler (1931).

12 Mulliken (1927, 1928).

13 Hückel (1930, 1931).

14 Dirac (1928).

15 Hylleraas (1928).

16 Schrödinger (1926b).

17 Møller e Plesset (1934).

18 Hartree et al. (1939).

19 Fock (1930), Hartree (1957).

20 Fick (1855), Vogl (2005).

a partir de procedimentos semelhantes aos usados em métodos de difusão. Embora tenha notado a semelhança, Schrödinger não conseguiu imaginar a utilidade dessa constatação, mas concluiu suas observações, otimista de que isso provavelmente ocorreria no futuro.²¹

Próximo do final do século XX, são iniciadas tentativas de tratar a equação de Schrödinger dependente do tempo como um processo de difusão para férmions ou bósons. Esses métodos foram denominados Monte Carlo Quântico (MCQ), uma vez que usam processos estocásticos para determinar a solução da equação de Schrödinger.²² Ao longo dos últimos anos, diferentes versões do método MCQ foram desenvolvidas e várias revisões aparecem na literatura indicando o sucesso das aplicações em uma diversidade de sistemas, abrangendo desde átomos e moléculas até sistemas periódicos.²³ O método mais popular dentre as versões do MCQ é conhecido como Monte Carlo de Difusão (MCD).²⁴ Para utilizar o MCD para férmions, é necessário utilizar uma função de onda que descreva a superfície nodal da distribuição. Quanto mais próxima da superfície nodal exata, mais próxima da solução exata estará a solução obtida pelo MCD. Uma maneira de gerar funções de onda com superfícies nodais precisas é feita por meio do método denominado Monte Carlo Variacional (MCV).²⁵

Nessa versão do método MCQ, a função de onda é desenvolvida em qualquer nível de sofisticação e submetida ao cálculo da energia, empregando o teorema do valor médio. Uma vez que funções de onda são dependentes de parâmetros arbitrários, deve-se minimizar a energia do sistema de interesse em relação a esses parâmetros, o que corresponde a empregar o princípio variacional. Os resultados obtidos com o MCV, por si só, são utilizáveis para a análise de propriedades atômicas e moleculares em geral. Mesmo com a possibilidade de se desenvolverem funções de onda extremamente complexas, o método MCV usualmente é visto apenas como um gerador de funções de onda tentativa para o MCD. Neste texto serão apresentados detalhes do método MCV, que pode muito bem ser considerado como um método extremamente poderoso para o cálculo de propriedades eletrônicas para funções de onda de alto nível de sofisticação.

2.2 DESCRIÇÃO GERAL DO MCV

O método MCV se inicia com o teorema do valor médio de uma propriedade descrita pelo operador $\hat{o}$:

²¹ Schrödinger (1931).

²² Angelotti et al. (2008).

²³ Lester e Hammond (1990), Luchow e Anderson (2000), Austin et al. (2012), Foulkes et al. (2001).

²⁴ Manten e Luchow (2001), Reynolds e Ceperley (1982), Caffarel e Claverie (1988).

²⁵ Bahnsen et al. (2001), Bressanini e Reynolds (1998), Eckstein e Schattke (1995), Pratt (1989), Schmidt e Moskowitz (1990), Moskowitz e Kalos (1981), Yoshida e Iguchi (1989).

$$\langle o \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{o} \Psi d\tau'}{\int \Psi^* \Psi d\tau'} \quad 2.1$$

sendo Ψ a função de onda que descreve o sistema, e a integração sendo realizada sobre todas as coordenadas espaciais e de *spin* de todas as partículas do sistema. Quando o operador $\hat{o}$ for o operador hamiltoniano, $\hat{H}$, tem-se a energia média do sistema:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau'}{\int \Psi^* \Psi d\tau'} \quad 2.2$$

A Equação 2.2 pode ser reescrita dividindo-se e multiplicando-se o lado direito do operador hamiltoniano pela função de onda, mantendo a equação inalterada:

$$E = \frac{\int \Psi^* \Psi \left(\frac{\hat{H} \Psi}{\Psi} \right) d\tau'}{\int \Psi^* \Psi d\tau'} \quad 2.3$$

O termo entre parênteses é definido como sendo a energia local do sistema:

$$E_{local} = \frac{\hat{H} \Psi}{\Psi} \quad 2.4$$

ou seja, se a função de onda for autofunção do operador hamiltoniano, a energia local será constante e, caso a função de onda não seja autofunção desse operador, ela dependerá das coordenadas instantâneas de cada partícula considerada na função de onda.

Uma vez que o operador hamiltoniano é definido como a soma dos operadores de energia cinética ($\hat{T}$) e potencial ($\hat{V}$), a Equação 2.4 será escrita como:

$$E_{local} = \frac{\hat{T} \Psi}{\Psi} + \frac{\hat{V} \Psi}{\Psi} \quad 2.5$$

Sendo o operador de energia potencial um operador multiplicativo, a Equação 2.5 pode ser simplificada para:

$$E_{local} \frac{\hat{T} \Psi}{\Psi} + V \quad 2.6$$

A definição de energia local expressa pela Equação 2.6 mostra que a componente de energia potencial local é determinada a partir de sua definição clássica e é calculada de forma trivial a partir das coordenadas instantâneas das partículas distribuídas no espaço. Dessa forma, ao contrário do que usualmente ocorre com os métodos quânticos convencionais, a etapa mais complicada do cálculo da energia local está na componente cinética, e não na potencial. Obviamente, o esforço para o cálculo da energia cinética local é consideravelmente menor do que, por exemplo, o cálculo das energias de repulsão de Coulomb ou de troca nos métodos convencionais.

Substituindo a Equação 2.6 na Equação 2.3, chega-se a:

$$E = \frac{\int \psi^* \psi \left(\frac{\hat{T}\psi}{\psi} + V \right) d\tau'}{\int \psi^* \psi d\tau'} \quad 2.7$$

Um aspecto normalmente não explicitado na Equação 2.7 é que a ela pode ser integrada considerando a densidade de probabilidade normalizada expressa por:

$$P = \frac{\psi^* \psi}{\int \psi^* \psi d\tau'} \quad 2.8$$

Se as coordenadas de todas as partículas forem deslocadas aleatoriamente, mapeando as regiões de maior probabilidade, as equações 2.7 ou 2.3 poderão ser escritas como:

$$E \cong \sum_{i=1}^k \left(\frac{\hat{T}\psi}{\psi} + V \right)_{\psi^*\psi} \quad 2.9$$

Ou simplesmente:

$$E \cong \sum_{i=1}^k \left(\frac{\hat{H}\psi}{\psi} \right)_{\psi^*\psi} = \sum_{i=1}^k (E_{local})_{\psi^*\psi} \quad 2.10$$

sendo k o número de passos em que as coordenadas de todas as partículas foram modificadas. Se o número de passos tende ao infinito, a energia obtida tende ao valor exato da integral. O erro nesse cálculo é expresso pelo desvio padrão calculado convencionalmente como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle E_L^2 \rangle_{|\psi|^2} - \langle E_L \rangle_{|\psi|^2}^2}{k-1}} \quad 2.11$$

em que $\langle E_L^2 \rangle$ corresponde ao valor médio da energia local elevada ao quadrado e $\langle E_L \rangle^2 = E^2$ ao quadrado do valor médio da energia total.

As equações 2.9 ou 2.10 são a essência do método MCV. O espaço de coordenadas de todas as partículas é mapeado aleatoriamente, utilizando a densidade de probabilidade (Equação 2.8), e a melhor função de onda tentativa que foi criada para descrever o sistema de interesse será aquela que apresentar a menor energia média, isto é, o MCV. Pode-se perceber que, por mais sofisticada que seja a função de onda, a maior dificuldade técnica está na determinação da energia cinética local.

2.3 UTILIZANDO O ALGORITMO DE METROPOLIS

Embora a descrição do método seja bastante simples, existem algumas questões formais ou práticas a serem resolvidas. Em primeiro lugar, é necessário definir como o espaço de configurações será mapeado; em segundo lugar, quais funções de onda poderão ser utilizadas para se obter uma solução numérica apropriada.

A resposta para a primeira questão é bem conhecida, e o mapeamento do espaço de configurações é definido pelo Algoritmo de Metropolis.²⁶ Por espaço de configurações entende-se um retrato instantâneo das coordenadas de todas as partículas do sistema descritas pela função de onda. Em outras palavras, considere que está sendo estudada a estrutura eletrônica de um sistema contendo N elétrons. Cada um desses elétrons pode ser representado por um conjunto de 3 coordenadas espaciais (x, y, z) e 1 coordenada de spin (ζ). A função de onda eletrônica total do sistema será escrita como:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \zeta_1, x_2, y_2, z_2, \zeta_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \zeta_N) \quad 2.12$$

Aqui surge uma dificuldade fundamental que será resolvida mais adiante. Enquanto as coordenadas espaciais podem ser representadas por valores numéricos, o mesmo não é possível em relação às coordenadas de spin. Existem duas maneiras de se resolver esse problema, mas será considerado, em um primeiro momento, que a função de onda será descrita apenas pelas coordenadas espaciais, ou seja:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad 2.13$$

²⁶ Metropolis et al. (1953).

Uma configuração será entendida como um retrato instantâneo de todos os elétrons do sistema em coordenadas espaciais arbitrárias. Esse retrato instantâneo eletrônico definirá uma função de onda que será denominada Ψ_{old} e permitirá calcular a densidade de probabilidade:

$$\Psi_{\text{old}}^* \Psi_{\text{old}} = \Psi_{\text{old}}^*(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \Psi_{\text{old}}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad 2.14$$

Para se aplicar o Algoritmo de Metropolis nesse estado eletrônico, é necessário que as coordenadas sejam modificadas aleatoriamente. Existem duas possibilidades de se fazer essa modificação nas coordenadas. Podem-se modificar as coordenadas de todos os elétrons ao mesmo tempo ou podem-se modificar as coordenadas de cada um dos elétrons de cada vez. Usualmente, em função da eficiência computacional, emprega-se a segunda opção, ou seja, modificam-se as coordenadas do primeiro elétron, depois as coordenadas do segundo elétron e assim sucessivamente, até que todos os elétrons tenham sido testados.

A modificação nas coordenadas espaciais também pode ser feita de diferentes maneiras. Em termos práticos, uma alternativa para criar novas coordenadas para, por exemplo, o elétron 1 seria:

$$\begin{aligned} x'_1 &= x_1 + (0,5 - \text{rand})\delta \\ y'_1 &= y_1 + (0,5 - \text{rand})\delta \\ z'_1 &= z_1 + (0,5 - \text{rand})\delta \end{aligned} \quad 2.15$$

sendo *rand* um gerador de números aleatórios com distribuição uniforme entre 0 e 1 e δ um parâmetro que define o intervalo máximo de modificação para cada coordenada. Se $\delta = 1$, as coordenadas serão modificadas dentro do intervalo de $\pm 0,5$; se $\delta = 2$, as coordenadas serão modificadas dentro do intervalo de ± 1 etc. A escolha apropriada do valor de δ será feita adiante. Com as novas coordenadas para o elétron 1, pode-se calcular uma nova densidade de probabilidade com a função de onda, que representa agora uma nova configuração para o sistema:

$$\Psi_{\text{new}}^* \Psi_{\text{new}} = \Psi_{\text{new}}^*(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \Psi_{\text{new}}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \quad 2.16$$

Com as duas densidades de probabilidade (equações 2.14 e 2.16), o Algoritmo de Metropolis estabelece o critério se a mudança de coordenadas deve ser aceita ou não a partir do que se denomina probabilidade de transição. A probabilidade de transição (P) é expressa por:

$$P = \frac{\Psi_{\text{new}}^* \Psi_{\text{new}}}{\Psi_{\text{old}}^* \Psi_{\text{old}}} \quad 2.17$$

Se a densidade de probabilidade com as novas coordenadas for maior do que com as coordenadas antigas, a probabilidade de transição será maior do que 1 ($P > 1$), e as novas coordenadas são aceitas. Caso a probabilidade de transição seja menor do que 1, ela será comparada com um número aleatório com distribuição uniforme entre 0 e 1 (*rand*). Se a probabilidade de transição for maior ou igual ao número aleatório ($P \geq \text{rand}$), as novas coordenadas serão aceitas, mesmo tendo apresentado uma densidade de probabilidade menor do que a anterior. Se a probabilidade de transição for menor do que o número aleatório ($P < \text{rand}$), as novas coordenadas serão descartadas e preservam-se as coordenadas antigas.

Esse procedimento será repetido várias vezes para todos os elétrons do sistema. Quando todos os elétrons tiverem suas coordenadas submetidas ao Algoritmo de Metropolis, calcula-se a energia local (Equação 2.6), com a função de onda e todas as coordenadas modificadas ou não. Para cada ciclo de Metropolis, ou seja, depois que todos os elétrons tiverem suas coordenadas reavaliadas, a energia local é calculada. O valor médio da energia eletrônica total é obtido utilizando a Equação 2.10. O número de passos é definido de tal forma que a energia média convirja para um valor praticamente constante. Em cálculos MCV, este número de passos usualmente se refere a milhares de ciclos. É possível dizer ainda que várias informações estatísticas podem ser calculadas a partir dos milhares de valores de energias locais, definindo a precisão do cálculo realizado, tais como desvios padrões, variâncias etc.

Resumidamente, pode-se sistematizar o Algoritmo de Metropolis por meio do seguinte conjunto de instruções:

1. Crie um conjunto de pontos, coordenadas ou configurações $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \dots, \mathbf{r}_M\}$ arbitrárias e calcule o valor de $g_{\text{old}}(\mathbf{r}) = |\Psi_{\text{old}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)|^2$, sendo $\mathbf{r}_1 = \{x_1, y_1, z_1\}$, $\mathbf{r}_2 = \{x_2, y_2, z_2\}$, e assim sucessivamente, ou qualquer outro sistema de coordenadas apropriado.
2. Altere o valor das coordenadas aleatoriamente e calcule o valor de $g_{\text{new}}(\mathbf{r}) = |\Psi_{\text{old}}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_M)|^2$ com as coordenadas modificadas. Pode-se considerar a mudança das coordenadas de partículas individualmente ou todo o conjunto de elétrons.
3. Efetue a razão entre a densidade de probabilidade com as coordenadas novas pela obtida com as coordenadas antigas, $g_{\text{new}}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_M) / g_{\text{old}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M) = P$.
4. Compare a probabilidade de transição P com um número aleatório com distribuição uniforme entre 0 e 1. Se P for maior do que o número aleatório, então as novas coordenadas devem ser aceitas e substituir as antigas. Se a razão P for menor do que o número aleatório, as novas coordenadas devem ser descartadas e as coordenadas antigas, preservadas. Se as coordenadas de apenas uma partícula foram alteradas, será necessário voltar à etapa 2 e repetir esse processo para outra partícula, até que todas tenham sido avaliadas.

5. Com todas as coordenadas de todas as partículas testadas, calcule o valor da energia local usando a Equação 2.4 ou a Equação 2.5. Outras propriedades podem ser calculadas com a respectiva definição de propriedade local. Tanto para a energia quanto para outra propriedade, acumule o resultado para determinar uma média.
6. Se a média não tiver alcançado um valor constante, volte à etapa 2 e repita todo o processo.

Um último detalhe a ser mencionado se refere ao controle desse processo por meio de uma taxa de aceitação, tx , a qual se refere à razão entre o número de vezes em que as modificações nas coordenadas foram aceitas dividido pelo número total de tentativas realizadas, ou seja, $tx = N_{\text{aceitos}}/N_{\text{total}}$. Essa taxa de aceitação pode ser controlada em função dos deslocamentos produzidos nas coordenadas eletrônicas. Na Equação 2.15, o intervalo permitido de alteração de cada coordenada é definido pelo parâmetro δ . Modificando o parâmetro δ , modifica-se a taxa de aceitação. Sem incluir recursos mais sofisticados ao método MCV, costuma-se estabelecer o valor de δ de forma a proporcionar uma taxa de aceitação de 0,5, ou seja, 50% das modificações das coordenadas eletrônicas são aceitas.

A grande vantagem do método Monte Carlo Variacional está no fato de que, para se determinar o valor da energia ou qualquer outra propriedade de um sistema empregando o teorema do valor médio, basta utilizar o Algoritmo de Metropolis e calcular o valor da propriedade local em um número grande de possíveis configurações. Usualmente, as propriedades locais exigem a determinação de uma derivada ou simplesmente a definição clássica do operador utilizado.

A desvantagem está na necessidade de ter que definir a função de onda tentativa e testar diferentes alternativas que levem à representação de menor energia possível.

2.4 DEFININDO A FUNÇÃO DE ONDA TENTATIVA

Uma vez definido o procedimento MCV geral, o aspecto mais importante a ser resolvido é estabelecer a forma apropriada da função de onda tentativa a ser utilizada. Deve-se lembrar que, para o estudo de estruturas eletrônicas, a função de onda deve representar uma distribuição de férmions e, portanto, ser antissimétrica com relação à troca de coordenadas entre duas partículas quaisquer. Qualquer função de onda tentativa deve ainda ser “bem comportada” e apresentar um comportamento assintótico apropriado.

A energia local calculada com a função de onda tentativa deve ter um valor finito para qualquer conjunto de coordenadas espaciais. As singularidades que possam surgir no potencial pela sobreposição de coordenadas durante as simulações devem ser compensadas pelo termo de energia cinética local. Essa condição particular de singularidade é conhecida como cúspide nuclear ou eletrônico, dependendo

das partículas às quais o potencial se refere.²⁷ Para que a condição de cúspide seja corrigida, no caso da sobreposição núcleo-elétron, verifica-se que uma função de onda bem comportada satisfaz a relação:

$$\left. \frac{1}{\Psi(r_{iA}=0)} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{iA}} \right|_{r_{iA}=0} = -Z_A \quad 2.18$$

sendo Z_A a carga nuclear do núcleo A e r_{iA} correspondente à distância do elétron i em relação ao núcleo A . Para a sobreposição de coordenadas eletrônicas, as condições de cúspide a serem obedecidas são:

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{\Psi(r_{ij}=0)} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} &= \frac{1}{4} \quad (\text{para elétrons com spins paralelos}) \\ \left. \frac{1}{\Psi(r_{ij}=0)} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} &= \frac{1}{2} \quad (\text{para elétrons com spins opostos}) \end{aligned} \quad 2.19$$

sendo r_{ij} a distância intereletrônica.

Existem diferentes possibilidades de construção de funções de onda bem comportadas e antissimétricas que também satisfazem as condições de cúspide. Em relação ao método MCQ, as alternativas mais utilizadas são fundamentadas em funções de onda tentativa escritas como um determinante de Slater multiplicado por uma função de correlação explícita ou, então, uma combinação linear de determinantes de Slater (funções de onda multiconfiguracionais ou de interação de configurações – CI), multiplicado ou não por uma função de correlação explícita. Porém, além das questões relacionadas ao cúspide eletrônico e nuclear, que estão intimamente relacionadas com questões de correlação eletrônica, o método MCQ considera uma aproximação para a função de onda que exige atenção. Qualquer uma das alternativas sugeridas aqui terá que solucionar o problema de caracterização das funções de spin. O desconhecimento da forma funcional das funções de spin impede que, por exemplo, a energia local definida pela Equação 2.5 seja calculada por meio de funções de onda que apresentem dependência com a coordenada de spin. A função de onda tentativa típica em simulações MCQ, que permite o cancelamento das coordenadas de spin e corrige as condições de cúspide eletrônico e nuclear, é escrita como um produto entre determinantes de Slater de funções de spins opostos ou uma combinação linear destas.²⁸ Matematicamente, essas alternativas são escritas como:

$$\Psi = \Psi_{\alpha} \Psi_{\beta} \Psi_{corr} \quad 2.20$$

²⁷ Helgaker et al. (2012), Kato (1957).

²⁸ Foulkes et al. (2001), Ceperley (1980).

ou

$$\Psi = \Psi_{corr} \sum_k c_k \Psi_{\alpha,k} \Psi_{\beta,k} \quad 2.21$$

Funções de onda como essas permitem fatorar as funções de spin das funções espaciais, possibilitando o cancelamento delas no cálculo das propriedades locais. Para ilustrar essa importante aproximação, considere uma estrutura eletrônica qualquer, constituída por três elétrons com spin α e dois elétrons com spin β e representados por uma função de onda como definido na Equação 2.20. Considere ainda que dois elétrons β são representados pelas mesmas funções orbitais com spin α . A Equação 2.20, para essa distribuição eletrônica, será escrita como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(3)\alpha(3) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(3)\alpha(3) \\ \phi_3(1)\alpha(1) & \phi_3(2)\alpha(2) & \phi_3(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(4)\beta(4) & \phi_1(5)\beta(5) \\ \phi_2(4)\beta(4) & \phi_2(5)\beta(5) \end{vmatrix} \Psi_{corr} \quad 2.22$$

que pode ser fatorada, levando a:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) \end{vmatrix} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(4) & \phi_1(5) \\ \phi_2(4) & \phi_2(5) \end{vmatrix} \beta(4)\beta(5) \Psi_{corr} \quad 2.23$$

Ao substituir a Equação 2.23 nas equações 2.4, 2.5 ou 2.6, pode-se calcular a energia local ou qualquer propriedade local eliminando-se as funções de spin, ou seja:

$$\frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} = \frac{\hat{H} \left\{ \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \phi_1(4) & \phi_1(5) \\ \phi_2(4) & \phi_2(5) \end{vmatrix} \Psi_{corr} \right\}}{\left\{ \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \phi_1(4) & \phi_1(5) \\ \phi_2(4) & \phi_2(5) \end{vmatrix} \Psi_{corr} \right\}} \quad 2.24$$

Para o cálculo das probabilidades de transição (Equação 2.6), apenas os determinantes representados pelas funções espaciais são necessários.

Em cálculos envolvendo a função de onda, Equação 2.21, os determinantes a serem combinados possuem sempre o mesmo número de elétrons com spins α e β e, portanto, podem ser fatorados de forma semelhante.

Embora a descrição da função de onda tentativa proporcione a determinação de propriedades locais e a aplicação do Algoritmo de Metropolis, as equações 2.20 e 2.21 levantam aspectos fundamentais que devem ser questionados. A vantagem do uso dessas representações para funções de onda tentativa está no fato de que os determinantes não precisam ser normalizados. Como as propriedades locais ou probabilidades de transição são obtidas como razões envolvendo os mesmos determinantes, os fatores de normalização são desnecessários.

Outro aspecto que chama a atenção é o fato de que as funções de onda tentativa diferenciam elétrons com spins α de elétrons com spins β . Os dois tipos de elétrons são diferenciados e especificadas coordenadas espaciais para um conjunto de elétrons que possuirão spins α , durante toda a simulação, e outro conjunto de coordenadas será atribuído aos elétrons com spins β . Nesse exemplo, os elétrons de um a três terão spins α e os elétrons quatro e cinco, spins β . Elétrons α são distintos de elétrons β .

Finalmente, deve-se considerar que as alternativas de funções de onda tentativa definidas pelas equações 2.20 e 2.21 não são formalmente antissimétricas. A antissimetria é preservada para os dois conjuntos de elétrons α e β , mas o produto de duas funções antissimétricas não é uma função total antissimétrica. O argumento para o uso dessas alternativas considera que os termos envolvendo spins cruzados no cálculo das energias, empregando determinantes de Slater, são nulos e, portanto, não afetam o resultado final das energias calculadas.²⁹ Historicamente, Wigner utilizou essa simplificação para funções de onda sem o termo de correlação explícito para calcular energias de metais alcalinos com razoável sucesso.³⁰ É possível trabalhar com determinantes de Slater preservando a indistinguibilidade eletrônica e a antisimetria da função de onda. Para isso, deve-se considerar o uso de matrizes densidade, realizar a integração das propriedades locais e da densidade de probabilidade nas coordenadas de spin para, finalmente, calcular as propriedades locais em função apenas das coordenadas espaciais.³¹ O inconveniente desse procedimento está na dificuldade em construir algoritmos eficientes para a realização das simulações.

2.5 CONSTRUINDO DETERMINANTES DE SLATER

As funções de onda representadas pelas equações 2.20 e 2.21 são alternativas utilizadas em cálculos Monte Carlo Quântico. Para sua completa utilização, definem-se quais são os orbitais, as funções de correlação explícitas e as configurações a serem consideradas.

As funções orbitais a serem utilizadas para a construção dos determinantes de Slater com spins α e β , como esperado, são definidas como combinação linear de

²⁹ Foulkes et al. (2001).

³⁰ Wigner (1934).

³¹ Santos Politi e Custodio (2003).

funções de base. Diferentemente do que ocorre em cálculos convencionais *ab initio* ou empregando a teoria do funcional de densidade, em cálculos MCQ, não há dificuldades na realização das simulações em relação às funções de base. É possível utilizar qualquer definição de função de base, uma vez que a operação mais sofisticada a ser realizada será a aplicação de uma derivada primeira ou segunda sobre a função de base. Portanto, diferentemente dos métodos convencionais, é comum considerar o uso de funções de Slater como funções de base. Uma das funções de base mais utilizadas em cálculos MCV ou MCD são funções de Slater cartesianas, ou seja:

$$\chi(\zeta; x, y, z) = N_{abck} (x - X)^a (y - Y)^b (z - Z)^c r^{k-1} e^{-\zeta r} \quad 2.25$$

sendo x, y e z as coordenadas eletrônicas e X, Y e Z as coordenadas do centro da função de Slater, $r = \sqrt{(x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2}$ é a distância eletrônica em relação ao centro da função, a, b e c são números inteiros maiores ou iguais a zero, e sua soma, $(a + b + c) = l$, define a simetria ou o número quântico de momento angular da função de base, ou seja, se $l = 0$, tem-se uma função de base do tipo s ; se $l = 1$, tem-se uma função p ; se $l = 2$, uma função d etc., $k = n - l$, e será definido pelos números inteiros l e n , sendo $n > 0$; ζ é um parâmetro associado ao tamanho da função de base, usualmente ajustado variacionalmente, e N_{abck} corresponde ao fator de normalização, expresso por:

$$N_{abck} = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2k+1}}{(2k)!} \frac{(2a+2b+2c+1)!!}{4\pi(2a-1)!!(2b-1)!!(2c-1)!!}} \quad 2.26$$

Uma das vantagens no uso de funções de Slater está na boa descrição em regiões próximas aos núcleos atômicos e, conseqüentemente, da cúspide nuclear. Funções gaussianas também são utilizadas, mas devem ser corrigidas para evitar erros de cúspide.

Uma vez selecionada a função de base adequada, deve-se proceder à construção dos orbitais atômicos ou moleculares por meio da combinação linear dessas funções de base, ou seja:

$$\phi_i(j) = \sum_{\mu=1}^k c_{i\mu} \chi_{\mu}(\zeta_{\mu}; x_j, y_j, z_j) = \sum_{\mu=1}^k c_{i\mu} \chi_{\mu}(j) \quad 2.27$$

sendo $c_{i\mu}$ os coeficientes de combinação linear das funções de base. Tais coeficientes de combinação linear, assim como os parâmetros ζ , são obtidos variacionalmente.

Uma vez que os processos de otimização de expoentes e coeficientes de combinação linear consomem um tempo computacional considerável, é comum realizar a otimização dos expoentes de funções de base a partir de cálculos Hartree-Fock-Roothaan ou algum outro nível de cálculo desejado.

Os coeficientes de combinação linear também são frequentemente obtidos de cálculos Hartree-Fock-Roothaan. Como a maior parte dos programas *ab initio* é desenvolvida com funções de base de gaussianas, realizam-se cálculos STO-NG em nível Hartree-Fock, com funções de base que representem apropriadamente as funções de Slater a serem utilizadas nos cálculos Monte Carlo Quântico, e transferem-se os coeficientes de combinação linear para as simulações deste último. Deve-se chamar a atenção para o fato de que expansões STO-NG com $N \leq 6$ não produzem coeficientes de combinações lineares apropriados para representar funções de base de Slater. Os coeficientes só se tornam aceitáveis com expansões STO-NG representados por dez ou mais funções gaussianas. Os procedimentos para a obtenção dos coeficientes de expansão para gerar as funções STO-10G, STO-15 etc. são bem conhecidos na literatura e têm sua origem no trabalho clássico de Huzinaga.³²

Esse é o procedimento frequentemente seguido em cálculos MCV quando não se dispõe de coeficientes de combinação linear de funções de Slater. Porém, em vez de utilizar coeficientes e expoentes provenientes de cálculos Hartree-Fock, é possível a otimização dos expoentes de funções de base, coeficientes de combinação linear das funções de base, coeficientes de combinação linear das expansões de interação de configurações (CI) e parâmetros das funções de correlação explícitas. Uma possibilidade de otimizar esses parâmetros será discutida neste texto.

2.6 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO EXPLÍCITAS

A condição de cúspide eletrônica (Equação 2.19) não pode ser satisfeita por funções de onda compostas de um único determinante de Slater porque este não apresenta dependência com a distância intereletrônica (r_{ij}). Como sugerido, multiplica-se a função de onda construída por um único determinante (Equação 2.20) ou por uma combinação linear de determinantes (Equação 2.21) por funções de correlação explícitas, as quais apresentam uma representação exponencial e são frequentemente denominadas funções do tipo Jastrow.³³ Existem diferentes alternativas para descrever funções de correlação explícitas.³⁴ A função de correlação usada com maior frequência é denominada fator de correlação de Boys-Handy ou, muitas vezes, apenas fator de Jastrow ou função de correlação de Jastrow, e é escrita genericamente como:³⁵

$$\Psi_{corr} = \exp \left(\sum_A \sum_i \sum_{j>i} U_{Aij} \right) = \exp \left(\sum_A \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{Aij} \right] \right) \quad 2.28$$

32 O-Ohata et al. (1966).

33 Jastrow (1955).

34 Umrigar et al. (1988), Moskowitz e Schmidt (1992), Huang et al. (1990), Flad e Savin (1995).

35 Schmidt e Moskowitz (1990), Boys e Handy (1969).

em que:

$$U_{Aij} = \sum_k \Delta(m_{kA}, m_{kA}) c_{kA} [\bar{r}_{iA}^{m_{kA}} \bar{r}_{jA}^{n_{kA}} + \bar{r}_{jA}^{m_{kA}} \bar{r}_{iA}^{n_{kA}}] \bar{r}_{ij}^{o_{kA}} \quad 2.29$$

sendo:

$$\bar{r}_{iA} = \frac{b_A r_{iA}}{1 + b_A r_{iA}} \text{ e } \bar{r}_{ij} = \frac{d_A r_{ij}}{1 + d_A r_{ij}} \quad 2.30$$

Os fatores de distâncias r_{iA} e r_{ij} , na Equação 2.30, são distâncias elétron-núcleo e elétron-elétron, respectivamente, definidas como:

$$\begin{aligned} r_{iA} &= \sqrt{(x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + (z_i - z_A)^2} \\ r_{ij} &= \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \end{aligned} \quad 2.31$$

Os parâmetros b_A e d_A , na Equação 2.30, são ajustados variacionalmente ou definidos para satisfazer as condições de cúspide expressas pelas equações 2.18 e 2.19.³⁶ Os valores de m_{kA} , n_{kA} e o_{kA} são números inteiros maiores ou iguais a zero e refletem combinações de possíveis correlações elétron-núcleo ou elétron-elétron.³⁷

O termo $\Delta(m_{kA}, m_{kA})$ é definido para manter consistência com as funções de correlação originais de Boys-Handy e podem assumir os seguintes valores:

$$\Delta(m_{kA}, m_{kA}) = \begin{cases} 1, & m_{kA} = n_{kA} \\ 1/2, & m_{kA} \neq n_{kA} \end{cases} \quad 2.32$$

Um nível de exatidão apropriado para efeitos de correlação dinâmica é obtido para funções de Boys-Handy contendo nove parâmetros, ou seja:

$$\begin{aligned} U_{Aij} &= c_{1A} \bar{r}_{ij} + c_{2A} \bar{r}_{ij}^2 + c_{3A} \bar{r}_{ij}^3 + c_{4A} \bar{r}_{ij}^4 + c_{5A} (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) + c_{6A} (\bar{r}_{iA}^3 + \bar{r}_{jA}^3) + c_{7A} (\bar{r}_{iA}^4 + \bar{r}_{jA}^4) + \\ &+ c_{8A} (\bar{r}_{iA}^2 \bar{r}_{jA}^2) + c_{9A} (\bar{r}_{iA}^2 + \bar{r}_{jA}^2) \bar{r}_{ij}^2 \end{aligned} \quad 2.33$$

Os quatro primeiros termos à direita da igualdade, na Equação 2.33, correspondem à correlação dinâmica elétron-elétron; o quinto, sexto e sétimo termos correspondem à correlação elétron-núcleo; e os dois últimos termos, a efeitos de

³⁶ Schmidt e Moskowitz (1990).

³⁷ Id. *ibid.*, Moskowitz e Schmidt (1992).

correlação elétron-elétron-núcleo. Todos os parâmetros devem ser otimizados variacionalmente. Dos nove parâmetros da Equação 2.33, os quatro primeiros dependem fundamentalmente do sistema, e não necessariamente estão associados a nenhum átomo em particular. Os coeficientes de c_{5A} , c_{6A} , c_{7A} , c_{8A} e c_{9A} estão associados aos núcleos que compõem o sistema e devem ser ajustados para cada conjunto de espécie atômica (por exemplo, todos os átomos de carbono em uma molécula orgânica podem ter os mesmos parâmetros associados com correlação elétron-núcleo e correlação elétron-elétron-núcleo) ou para cada átomo individualmente presente no ambiente molecular.

Dessa forma, a função de correlação explícita para um átomo ou molécula será escrita substituindo a Equação 2.33 na Equação 2.28.

Parâmetros otimizados para átomos são encontrados na literatura e, admitindo a presença de átomos em moléculas, podem ser utilizados em ambiente molecular.³⁸ Certamente que há perda de qualidade na energia resultante ou outra propriedade de interesse, mas são parâmetros que podem ser utilizados como ponto de partida para posterior otimização.

Ao definir a forma funcional da função de onda, ou seja, funções de base, possível combinação de determinantes e funções de correlação explícita, a etapa mais complicada do método MCV consiste no cálculo da energia cinética.

2.7 EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DA ENERGIA CINÉTICA

O cálculo da energia local expresso pela Equação 2.6 consiste na determinação da energia cinética e potencial local. A energia potencial local é normalmente calculada utilizando a definição clássica do respectivo operador de energia potencial. A energia cinética local, T , por sua vez, é calculada pela aplicação do laplaciano sobre a função de onda, por meio da equação:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} \quad 2.34$$

Uma vez que os elétrons com spins α e β são distintos, o operador laplaciano deve caracterizar os dois conjuntos de elétrons como:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} \quad 2.35$$

sendo N o número total de elétrons, N_α e N_β o número de elétrons com spin α e β , respectivamente.

38 Schmidt e Moskowitz (1990), Moskowitz e Schmidt (1992).

Caso a função de onda seja expressa por um único determinante de Slater multiplicado por uma função de correlação explícita, como definido pela Equação 2.20, a Equação 2.35 será escrita como:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2 (\Psi_\alpha \Psi_{corr})}{\Psi_\alpha \Psi_{corr}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2 (\Psi_\beta \Psi_{corr})}{\Psi_\beta \Psi_{corr}} \quad 2.36$$

Assim, aplicando o laplaciano sobre cada produto de determinante de Slater por função de correlação explícita e somando para todos os elétrons do sistema, tem-se a seguinte expressão para a energia cinética local:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2 \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2 \Psi_\beta}{\Psi_\beta} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[\frac{\nabla_i^2 \Psi_{corr}}{\Psi_{corr}} + 2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right) \left(\frac{\nabla_i \Psi_{corr}}{\Psi_{corr}} \right) \right] + \sum_{i=1}^{N_\beta} \left[\frac{\nabla_i^2 \Psi_{corr}}{\Psi_{corr}} + 2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_\beta}{\Psi_\beta} \right) \left(\frac{\nabla_i \Psi_{corr}}{\Psi_{corr}} \right) \right] \right\} \quad 2.37$$

Ao considerar a forma exponencial das funções de correlação explícita, outra igualdade muito conveniente para a aplicação do laplaciano sobre essas funções é expressa por:

$$\frac{\nabla_i^2 \Psi_{corr}}{\Psi_{corr}} = \nabla_i^2 \ln \Psi_{corr} + (\nabla_i \ln \Psi_{corr})^2 \quad 2.38$$

Ao substituir a Equação 2.38 na Equação 2.37, tem-se, para a expressão da energia cinética local:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{\nabla_i^2 \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} + \sum_{i=1}^{N_\beta} \frac{\nabla_i^2 \Psi_\beta}{\Psi_\beta} + \sum_{i=1}^{N_\alpha+N_\beta} \nabla_i^2 \ln \Psi_{corr} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \left[2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right) + (\nabla_i \ln \Psi_{corr}) \right] (\nabla_i \ln \Psi_{corr}) + \sum_{i=1}^{N_\beta} \left[2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_\beta}{\Psi_\beta} \right) + (\nabla_i \ln \Psi_{corr}) \right] (\nabla_i \ln \Psi_{corr}) \right\} \quad 2.39$$

Para uma função de onda CI, a energia cinética obviamente considera diversos determinantes de Slater. Assim, a função de onda a ser empregada é representada por:

$$\Psi_{CI} = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_k \Psi_k = \sum_{k=1}^{n.conf.} c_k \Psi_k \quad 2.40$$

sendo que cada função de onda Ψ_k representa um determinante de Slater. Como mencionado anteriormente, para uma função de onda CI representando determinado estado eletrônico, todos os determinantes de Slater possuem o mesmo número de spins α e β . Portanto, uma maneira conveniente de determinar propriedades locais a partir da função de onda CI é considerar que cada determinante também será representado pelo produto de um determinante de Slater contendo os elétrons com spin α por outro determinante contendo os elétrons com spin β :

$$\Psi_{CI} = \sum_{k=1}^{n.conf.} c_k \Psi_{k,\alpha} \Psi_{k,\beta} \quad 2.41$$

A energia cinética local para uma função de onda CI será obtida por meio da equação:

$$-\frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{k=1}^N c_k \nabla_i^2 \Psi_k}{\sum_{k=1}^N c_k \Psi_k} \quad 2.42$$

Caso o laplaciano ∇_i^2 pertença a um elétron com spin α , a Equação 2.39 será escrita como:

$$-\frac{1}{2} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{k=1}^N c_k \Psi_{k,\beta} \nabla_i^2 \Psi_{k,\alpha}}{\sum_{k=1}^N c_k \Psi_k} \quad 2.43$$

Funções de onda constituídas como o produto de uma função de onda CI multiplicada por uma função de correlação explícita devem ser tratadas convenientemente, o que será apresentado a seguir.

Antes de detalhar o cálculo do laplaciano, deve-se chamar a atenção para uma forma alternativa de cálculo da energia cinética local expressa por:

$$T = \sum_i (2K_i - |\vec{F}_i|^2) \quad 2.44$$

sendo K_i e F_i definidos como:

$$K_i = -\frac{1}{4} \nabla_i^2 (\ln |\Psi|) = -\frac{1}{4} \frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} + \frac{1}{4} \left(\frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} \right)^2 \quad 2.45$$

e

$$\vec{F}_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \nabla_i (\ln |\Psi|) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} \quad 2.46$$

Para o caso em que a função de onda seja escrita por meio da Equação 2.20 e que o laplaciano e o gradiente sejam aplicados para elétrons α ou β , tem-se que, para elétrons com spin α , a componente F_i será escrita como:

$$\begin{aligned} \vec{F}_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\nabla_i [\Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{corr}]}{\Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{corr}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \nabla_i [\ln(\Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{corr})] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \nabla_i [\ln \Psi_\alpha + \ln \Psi_\beta + \ln \Psi_{corr}] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} + \nabla_i (\ln \Psi_{corr}) \right] \end{aligned} \quad 2.47$$

Assim:

$$|\vec{F}_i|^2 = \vec{F}_i \cdot \vec{F}_i = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right)^2 + 2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right) \nabla_i (\ln \Psi_{corr}) + [\nabla_i (\ln \Psi_{corr})]^2 \right] \quad 2.48$$

O termo K_i , por sua vez, será escrito para um elétron com spin α como:

$$\begin{aligned} -4K_i &= \frac{\nabla_i \{ \Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{corr} \}}{\Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{corr}} = \nabla_i \{ \nabla_i \ln \Psi_\alpha + \nabla_i \ln \Psi_{corr} \} = \\ &= \nabla_i \left[\left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right) + \nabla_i \ln \Psi_{corr} \right] = \left(\frac{\Psi_\alpha \nabla_i^2 \Psi_\alpha - (\nabla_i \Psi_\alpha)^2}{\Psi_\alpha^2} \right) + \nabla_i^2 \ln \Psi_{corr} \end{aligned} \quad 2.49$$

que, simplificando, leva à Equação 2.45:

$$K_i = -\frac{1}{4} \left[\frac{\nabla_i^2 \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} - \left(\frac{\nabla_i \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} \right)^2 + \nabla_i^2 \ln \Psi_{corr} \right] \quad 2.50$$

Para o caso mais geral, em que a função de onda é escrita como o produto de uma função de onda CI, por uma função de correlação explícita, tem-se que as funções F_i e K_i são escritas, respectivamente, como:

$$|\bar{F}_i|^2 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\nabla_i \Psi_{CI}}{\Psi_{CI}} \right)^2 + 2 \left(\frac{\nabla_i \Psi_{CI}}{\Psi_{CI}} \right) \nabla_i (\ln \Psi_{corr}) + [\nabla_i (\ln \Psi_{corr})]^2 \right] \quad 2.51$$

e

$$K_i = -\frac{1}{4} \left[\frac{\nabla_i^2 \Psi_{CI}}{\Psi_{CI}} - \left(\frac{\nabla_i \Psi_{CI}}{\Psi_{CI}} \right)^2 + \nabla_i^2 \ln \Psi_{corr} \right] \quad 2.52$$

Ao substituir as equações 2.45 e 2.47 ou 2.48 e 2.49 na Equação 2.41, tem-se a energia cinética local. Resta agora determinar os gradientes e laplacianos da função de onda.

2.8 0 GRADIENTE E O LAPLACIANO DE UM DETERMINANTE DE SLATER

Independentemente da representação matemática da função de onda, o cálculo da energia cinética é dependente da determinação de gradientes e laplacianos da função de onda. Determinantes de Slater constituem a base mais utilizada para a elaboração de funções de onda. Para um conjunto de N elétrons distribuídos em N spin-orbitais ϕ , um determinante de Slater normalizado é escrito como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad 2.53$$

Portanto, o gradiente do i -ésimo elétron de um determinante de Slater é expresso por:

$$\nabla_i \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \nabla_i \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \nabla_i \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad 2.54$$

Uma vez que no Monte Carlo Quântico o gradiente será definido para um elétron de spin α ou β , o gradiente acima terá apenas orbitais com spin α ou β e será a expressão utilizada para a determinação dos gradientes em cálculos de um único determinante ou de uma combinação de determinantes.

Para o caso do uso de um único determinante de Slater combinado ou não com uma função de correlação explícita, o cálculo do gradiente é significativamente simplificado e as constantes de normalização dos determinantes são eliminadas:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} &= \Psi^{-1} \nabla_i \Psi = \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_i(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_i(2) & \cdots & \phi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_i(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix}^{-1} \\ &\quad \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \nabla_i \phi_1(i) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \nabla_i \phi_2(i) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad 2.55$$

Multiplicando-se os dois determinantes, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} &= \Psi^{-1} \nabla_i \Psi = \\ &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & \cdots & \phi_1'^{-1}(1) \nabla_i \phi_1(i) + \phi_2'^{-1}(1) \nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N'^{-1}(1) \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & \phi_1'^{-1}(2) \nabla_i \phi_1(i) + \phi_2'^{-1}(2) \nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N'^{-1}(2) \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \phi_1'^{-1}(i) \nabla_i \phi_1(i) + \phi_2'^{-1}(i) \nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N'^{-1}(i) \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \phi_1'^{-1}(N) \nabla_i \phi_1(i) + \phi_2'^{-1}(N) \nabla_i \phi_2(i) + \cdots + \phi_N'^{-1}(N) \nabla_i \phi_N(i) & \cdots & 1 \end{vmatrix} \end{aligned} \quad 2.56$$

Portanto, o único termo preservado quando o determinante for resolvido será:

$$\frac{\nabla_i \Psi}{\Psi} = \sum_{j=1}^N \phi_j'^{-1}(i) \nabla_i \phi_j(i) \quad 2.57$$

Da mesma forma, o laplaciano de um determinante de Slater será expresso por:

$$\frac{\nabla_i^2 \Psi}{\Psi} = \sum_{j=1}^N \phi_j'^{-1}(i) \nabla_i^2 \phi_j(i) \quad 2.58$$

Deve-se chamar a atenção para o fato de que a função $\varphi_j'^{-1}$ corresponde ao elemento da matriz de Slater invertida, e não ao recíproco da função orbital. Como mencionado anteriormente, esse procedimento só poderá ser aplicado com a eliminação das funções de spin. No caso do MCV, o gradiente e o laplaciano devem ser aplicados sobre as respectivas funções de onda com spins α ou β , ou seja:

$$\frac{\nabla_i^2 \Psi_\alpha}{\Psi_\alpha} = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \varphi_j'^{-1}(i) \nabla_i^2 \varphi_j(i) \quad \text{ou} \quad \frac{\nabla_i^2 \Psi_\beta}{\Psi_\beta} = \sum_{j=1}^{N_\beta} \varphi_j'^{-1}(i) \nabla_i^2 \varphi_j(i) \quad 2.59$$

Embora seja aceitável recalcular os determinantes das funções espaciais quando as coordenadas de um dos elétrons são modificadas, existem algoritmos eficientes na literatura para a atualização das matrizes inversas, aumentando significativamente o desempenho computacional das atualizações dos determinantes de Slater.³⁹

No caso de uma função CI, não há simplificação, até o momento, que permita a rápida atualização dos determinantes de Slater ou de sua função inversa com a alteração das coordenadas de um dos elétrons. Nesse caso, a receita usual de atualização de todos os determinantes deve ser feita, o que encarece o custo computacional e provavelmente seja um dos motivos pelos quais é muito comum considerar a utilização de apenas um único determinante de Slater em cálculos MCQ.

2.9 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DAS FUNÇÕES DE ONDA

Existem vários algoritmos que podem ser utilizados para a otimização dos diferentes parâmetros de uma função de onda. Os métodos mais empregados consideram que as funções orbitais provenientes de cálculos Hartree-Fock-Roothaan permaneçam inalterados, otimizando apenas os parâmetros das funções de correlações explícitas. Os algoritmos mais recentes sugerem a possibilidade de otimização dos parâmetros de correlação explícita, dos coeficientes de combinação linear das funções CI (no caso de multideterminantes), dos coeficientes de combinação linear das funções orbitais e dos expoentes das funções de base.⁴⁰ Contudo, o processo de otimização de todos esses parâmetros apresenta um custo computacional elevado e tem sido utilizado apenas em átomos e moléculas pequenas. Como mencionado anteriormente, as funções de onda mais utilizadas em cálculos MCQ são constituídas por um único determinante de Slater e uma função de correlação explícita, otimizando apenas os parâmetros desta última. Existem diferentes alternativas para otimização variacional de parâmetros ou mesmo para a construção de funções de correlações explícitas.⁴¹ Uma das alternativas mais utilizadas

39 Nukala e Kent (2009).

40 Toulouse e Umrigar (2007, 2008).

41 Toulouse e Umrigar (2007, 2008), Bressanini et al. (2002), Huang e Cao (1996), Lin et al. (2000), Luo et al. (2009), Neuscamman et al. (2012), Scemama e Filippi (2006), Schautz e Fahy (2002), Sorella (2005), Umrigar e Filippi (2005), Clark et al. (2011).

é a proposta por Lin, Zhan e Rappe⁴² e modificada por Umrigar e Filippi.⁴³ Esse algoritmo se inicia considerando a aplicação da forma convencional do método Newton-Raphson.⁴⁴

No método Newton-Raphson, expande-se a função a ser otimizada em uma série de Taylor, no caso, a energia do sistema, $E(\mathbf{C})$, em relação ao conjunto de parâmetros $\mathbf{C}^T = (c_1, c_2, \dots, c_n)$ de interesse, obtendo a equação:

$$E(\mathbf{C}_a) = E(\mathbf{C}) + \mathbf{f}(\mathbf{C}) \cdot \Delta \mathbf{C} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{H}(\mathbf{C}) \cdot \Delta \mathbf{C} + \dots \quad 2.60$$

sendo que $\mathbf{f}$ e $\mathbf{H}$ são matrizes contendo o gradiente e a hessiana da energia, respectivamente, e os elementos dessas matrizes são definidos como:

$$f_m = \frac{\partial E(\mathbf{C})}{\partial c_m} \quad 2.61$$

e

$$H_{mn} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{C})}{\partial c_m \partial c_n} \quad 2.62$$

Ao truncar a série de Taylor no termo de primeira ordem, obtém-se:

$$E(\mathbf{C} + \Delta \mathbf{C}) = E(\mathbf{C}) + \Delta \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{f}(\mathbf{C}) + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{H}(\mathbf{C}) \cdot \Delta \mathbf{C} \quad 2.63$$

De maneira similar, pode-se expandir o gradiente de energia e truncar a série de potência até o termo de primeira ordem:

$$\mathbf{f}(\mathbf{C} + \Delta \mathbf{C}) = \mathbf{f}(\mathbf{C}) + \mathbf{H}(\mathbf{C}) \cdot \Delta \mathbf{C} \quad 2.64$$

Ao considerar que uma solução de máximo ou mínimo foi atingida, tem-se que $\mathbf{f}(\mathbf{C} + \Delta \mathbf{C}) = 0$ e:

$$0 = \mathbf{f}(\mathbf{C}) + \mathbf{H}(\mathbf{C}) \cdot \Delta \mathbf{C} \quad 2.65$$

Consequentemente, para determinar a variação aproximada dos parâmetros ajustáveis, basta reescrever a Equação 2.65 como:

⁴² Lin et al. (2000).

⁴³ Umrigar e Filippi (2005).

⁴⁴ Press e Flannery (1992).

$$\Delta \mathbf{C} = -\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{C}) \mathbf{f}(\mathbf{C}) \quad 2.66$$

Essa equação será utilizada para estimar valores dos parâmetros $\Delta \mathbf{C}$ a partir de um conjunto inicial $\mathbf{C}$.

O algoritmo de Lin et al.⁴⁵ considera essa aproximação e define os valores dos gradientes e hessianas a partir do cálculo das propriedades locais empregadas no método MCQ. Assim, pelo teorema do valor médio, tem-se:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad 2.67$$

Ao derivar a Equação 2.67 em relação a um parâmetro qualquer c_m , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} = & \frac{1}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \left(\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial c_m} \hat{H} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial c_m} d\tau \right) - \\ & - \frac{2}{\left(\int \Psi^* \Psi d\tau \right)^2} \left(\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial c_m} d\tau \right) \end{aligned} \quad 2.68$$

Ao invocar a propriedade hermitiana, pode-se considerar que:

$$\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial c_m} \hat{H} \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial c_m} d\tau \quad 2.69$$

que simplifica a Equação 2.68 para:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} = & \frac{2}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \left(\int \Psi^* \Psi \left(\frac{\hat{H} \Psi}{\Psi} \right) \left(\frac{1}{\Psi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c_m} \right) \right) d\tau \right) - \\ & - \frac{2}{\left(\int \Psi^* \Psi d\tau \right)^2} \left(\int \Psi^* \Psi \left(\frac{\hat{H} \Psi}{\Psi} \right) d\tau \int \Psi^* \Psi \left(\frac{1}{\Psi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c_m} \right) \right) d\tau \right) \end{aligned} \quad 2.70$$

Ao fazer a amostragem no espaço de configurações utilizando MCV, pode-se reescrever a Equação 2.70 como:

45 Lin et al. (2000).

$$\frac{\partial E}{\partial c_m} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{ (E_L \cdot \Psi'_{\ln,m})_{\alpha} - E \cdot (\Psi'_{\ln,m})_{\alpha} \} \quad 2.71$$

sendo:

$$\Psi'_{\ln,m} = \frac{1}{\Psi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c_m} \right) = \frac{\partial \ln \Psi}{\partial c_m} \quad 2.72$$

De acordo com Umrigar e Filippi,⁴⁶ a Equação 2.70 também pode ser escrita considerando a propriedade hermitiana como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} = & \frac{2}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \left(\int \Psi^* \Psi \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial c_m} \frac{\hat{H} \Psi}{\Psi} d\tau \right) - \\ & - \frac{2}{\left(\int \Psi^* \Psi d\tau \right)^2} \left(\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \int \Psi^* \Psi \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial c_m} d\tau \right) \end{aligned} \quad 2.73$$

ou simplesmente:

$$\frac{\partial E}{\partial c_m} = \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi^*}{\partial c_m} \cdot E_L - \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi^*}{\partial c_m} \cdot \bar{E} \right] = \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \sum_{\alpha=1}^N \left[\frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi^*}{\partial c_m} \cdot (E_L - \bar{E}) \right] \quad 2.74$$

De maneira semelhante, os elementos da hessiana são obtidos por meio da expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial c_m \partial c_n} = & \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{ (E_L \cdot \Psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} - E \cdot (\Psi''_{\ln,m,n})_{\alpha} + \\ & + 2[(E_L \cdot \Psi'_{\ln,m} \cdot \Psi'_{\ln,n})_{\alpha} - E \cdot (\Psi'_{\ln,m} \cdot \Psi'_{\ln,n})_{\alpha}] - (\Psi'_{\ln,m})_{\alpha} \cdot \frac{\partial E}{\partial c_n} - (\Psi'_{\ln,n})_{\alpha} \cdot \frac{\partial E}{\partial c_m} + \\ & + (E'_{L,n} \cdot \Psi'_{\ln,m})_{\alpha} \} \end{aligned} \quad 2.75$$

sendo:

$$\Psi''_{\ln,m,n} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c_m \partial c_n} \quad 2.76$$

e

46 Umrigar e Filippi (2005).

$$E'_{L,n} = \frac{\partial^2 E_L}{\partial c_n} = \frac{\hat{H}\Psi'_n}{\Psi_n} - E_L \Psi'_{ln,n} \quad 2.77$$

Segundo Umrigar e Filippi,⁴⁷ nota-se que o último termo da Equação 2.75 não é simétrico, enquanto a verdadeira hessiana deve ser simétrica. Logo, é desejável que esse elemento seja simetrizado. Segundo os autores, essa alteração não somente modifica a eficiência do método, mas também proporciona um autossistema real. Assim, a hessiana passa a ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial c_m \partial c_n} = & \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \{2[(E_L \cdot \Psi''_{ln,m,n})_{\alpha} - E \cdot (\Psi''_{ln,m,n})_{\alpha}] + \\ & + 2 \left[(E_L \cdot \Psi'_{ln,m} \cdot \Psi'_{ln,n})_{\alpha} - E \cdot (\Psi'_{ln,m} \cdot \Psi'_{ln,n})_{\alpha} - (\Psi'_{ln,m})_{\alpha} \cdot \frac{\partial E}{\partial c_n} - (\Psi'_{ln,n})_{\alpha} \cdot \frac{\partial E}{\partial c_m} \right] + 2.78 \\ & + (E'_{L,n} \cdot \Psi'_{ln,m})_{\alpha} - (E'_{L,n}) \cdot (\Psi'_{ln,m}) + (E'_{L,m} \cdot \Psi'_{ln,n})_{\alpha} - (E'_{L,m}) \cdot (\Psi'_{ln,n}) \} \end{aligned}$$

Nessa equação, os valores entre parênteses representam valores médios e os sem parênteses representam valores de propriedades locais, com exceção de E , que representa o valor médio da energia.

Dessa forma, para calcular o gradiente em relação aos parâmetros c , devem-se utilizar as equações 2.71 e 2.72. A hessiana poderá ser calculada pela Equação 2.78 ou 2.75, com auxílio das equações 2.72, 2.76 e 2.77. Uma vez calculados os gradientes e hessianas, utiliza-se a Equação 2.66 para estimar a variação nos parâmetros a serem otimizados.

Uma vez que a otimização é realizada com o MCV e este depende de um número de passos, o esforço computacional de cada passo de otimização deve ser experimentado. Para sistemas atômicos ou moleculares pequenos, a otimização pode ser feita com cem ou duzentas configurações por simulações envolvendo em torno de trinta mil passos, nas etapas iniciais, sendo que o número de passos deve aumentar progressivamente à medida que os parâmetros estejam próximos do equilíbrio. De qualquer maneira, testes devem ser realizados para avaliar as condições ótimas de cálculo, para não tornar o processo de otimização inexecutável.

2.10 PERSPECTIVAS E APLICAÇÕES DO MCV

Uma vez definida a representação matemática da função de onda e desenvolvidos os algoritmos para o cálculo da energia cinética local, da energia total local, da amostragem de Metropolis e otimização dos parâmetros variacionais, os resultados

47 Id. ibid.

de aplicações do MCV podem atingir a exatidão dos melhores métodos *ab initio*.⁴⁸ Uma das grandes vantagens do MCV está na facilidade e exatidão com que o valor de uma propriedade local qualquer possa ser determinado para funções de onda consideravelmente sofisticadas, a um custo computacional usualmente dependente apenas da eficiência computacional. Apesar de sua potencialidade, grande parte das aplicações do MCV na literatura está restrita a átomos e pequenas moléculas.

As aplicações mais frequentes do MCV estão no desenvolvimento de funções de onda para a realização de cálculos envolvendo o MCD. Uma vez que o MCD proporciona energias e propriedades com precisão superior ao MCV, as funções de onda desenvolvidas por meio deste último são constituídas geralmente de um único determinante de Slater multiplicado por funções do tipo Jastrow. Para o MCD, as aplicações vêm sendo realizadas nos mais diferentes tipos de sistemas, sendo um método de grande aplicabilidade em sólidos, sistemas periódicos, moléculas etc.⁴⁹ Para o MCD, um dos algoritmos mais utilizados foi proposto por Umrigar, Nightingale e Runge, e está detalhado na referência.⁵⁰

Algo que chama a atenção em relação ao MCV é sua pequena aplicabilidade em sistemas mais complexos. O MCD, de certa forma, reduz as potencialidades do MCV, uma vez que este último acaba sendo visto como uma metodologia auxiliar ao MCD, que, invariavelmente, atingirá níveis de exatidão, na pior das hipóteses, iguais ao método variacional.

Outro aspecto que minimiza o impacto do MCV é que ele necessita de uma função de onda previamente elaborada, e, embora a otimização de todos os seus parâmetros seja possível, pode ser de difícil convergência ou, dependendo do tamanho do sistema, impraticável.

Se uma função de onda apresenta uma representação extremamente elaborada, sua integração tem de ser feita numericamente, e o MCV deve ser uma das poucas alternativas eficientes, se não a única, para o cálculo das propriedades desse sistema. Mas será sempre necessário definir uma forma explícita para a função de onda? Métodos importantes de solução da equação de Schrödinger ou de Kohn-Sham com base na fragmentação do espaço de coordenadas ou malhas (*grids*) e posterior atribuição de valores ajustáveis para a função de onda dependentes dessas coordenadas discretizadas vêm ganhando atenção de pesquisadores interessados em propriedades eletrônicas de sólidos ou moléculas.⁵¹ Em contraste com o MCV, esses métodos focam sua atenção nas propriedades das malhas de coordenadas e utilizam vantagens matemáticas ao considerar que as funções de onda possam ser obtidas a partir de combinações lineares de ondas planas ou misturas de ondas planas e funções gaussianas.⁵² No MCV, a função de onda é definida e o

48 Clark et al. (2011), Zimmerman et al. (2009), Marchi et al. (2009), Tanaka (2013), Barborini e Guidoni (2012), Morales et al. (2012), Trail e Maezono (2010).

49 Lester e Hammond (1990), Foulkes et al. (2001).

50 Umrigar et al. (1993).

51 Beck (2000), Shiozaki e Hirata (2007).

52 VandeVondele et al. (2005).

mapeamento do espaço de coordenadas é feito aleatoriamente por meio do Algoritmo de Metropolis. São estratégias completamente distintas que, até o momento, não se combinaram.

Para sistemas muito simples, é possível considerar o uso do princípio variacional em um espaço de coordenadas discretizado com funções de onda representadas por pontos arbitrários em cada conjunto de coordenadas discreto e ajustar variacionalmente essa função de onda discretizada.⁵³ Nesse tipo de estratégia, a função de onda surge como um conjunto de pontos ótimos em um espaço real discretizado, e nenhuma informação, *a priori*, é necessária para definir a função de onda exata do sistema. Algumas das dificuldades iniciais no uso generalizado de tal tipo de estratégia estão na caracterização da antissimetria da função de onda, na necessidade de se trabalhar com funções de onda reais e no crescimento do número de pontos na malha de coordenadas, bem como em sua distribuição, para uma descrição exata do sistema. Com base nessas dificuldades iniciais, pode-se imediatamente considerar que a abordagem da função de onda não possibilita o uso generalizado desse tipo de metodologia. Para que tais metodologias possam ser usadas em sistemas moleculares grandes, deve-se lançar mão da teoria do funcional de densidade por meio de sua formulação com base na teoria de Kohn-Sham.⁵⁴ As diferentes versões da teoria do funcional de densidade são um caminho irreversível e têm sido praticamente inexploradas em termos de MCQ. As perspectivas de sua combinação com o MCQ são também raramente encontradas na literatura.

Geralmente, quando se questiona sobre a evolução desses métodos quânticos de estrutura eletrônica ou se algum deles deverá predominar nos próximos anos, deve-se responder sempre com cautela. O desenvolvimento dos recursos computacionais e novos algoritmos tende sempre a reduzir o custo computacional dos cálculos. Muito possivelmente, além da evolução nos equipamentos, os melhores atributos de cada método deverão ser combinados, produzindo diferentes versões do MCQ, como, por exemplo, o recém-desenvolvido FCIQMC,⁵⁵ que procura combinar o ajuste de funções Full CI com o método MCQ.

É muito provável que, no futuro, a busca por funções de onda numéricas cresça significativamente, e o MCV ou adaptações dele no desenvolvimento dessas funções de onda associadas com o desenvolvimento de malhas de coordenadas ou em combinação com a teoria do funcional de densidade sejam as alternativas de cálculos rigorosos em computadores de altíssimo desempenho.

53 Custodio et al. (2012).

54 Kümmel e Kronik (2008).

55 Booth et al. (2013).

REFERÊNCIAS

- ANGELOTTI, W. F. D.; FONSECA, A. L.; TORRES, G. B.; CUSTODIO, R. Uma abordagem simplificada do método Monte Carlo Quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica. *Química Nova*, 2008.
- AUSTIN, B. M.; ZUBAREV, D. Y.; LESTER, W. A. Quantum Monte Carlo and related approaches. *Chemical Reviews*, 2012.
- BAHNSEN, R.; ECKSTEIN, H.; SCHATTKKE, W.; FITZER, N.; REDMER, R. Variational quantum Monte Carlo calculations for solid surfaces. *Physical Review B*, 2001.
- BARBORINI, M.; GUIDONI, L. Reaction pathways by quantum Monte Carlo: insight on the torsion barrier of 1,3-butadiene, and the conrotatory ring opening of cyclobutene. *The Journal of Chemical Physics*, 2012.
- BECK, T. Real-space mesh techniques in density-functional theory. *Reviews of Modern Physics*, 2000.
- BOOTH, G. H.; GRÜNEIS, A.; KRESSE, G.; ALAVI, A. Towards an exact description of electronic wavefunctions in real solids. *Nature*, 2013.
- BOYS, S. F.; HANDY, N. C. The determination of energies and wavefunctions with full electronic correlation. *Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. 1969.
- BRESSANINI, D.; MOROSI, G.; MELLA, M. Robust wave function optimization procedures in quantum Monte Carlo methods. *The Journal of Chemical Physics*, 2002.
- BRESSANINI, D.; REYNOLDS, P. J. Between classical and quantum Monte Carlo methods: “variational” QMC. *Advances in Chemical Physics*, 1998.
- CAFFAREL, M.; CLAVERIE, P. Development of a pure diffusion quantum Monte Carlo method using a full generalized Feynman-Kac formula. I. Formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 1988.
- CEPERLEY, D. M. ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 1980.
- CLARK, B. K.; MORALES, M. A.; MCMINIS, J.; KIM, J.; SCUSERIA, G. E. Computing the energy of a water molecule using multideterminants: a simple, efficient algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 2011.
- CUSTODIO, R.; CUSTODIO, M. R.; CREATTO, E. J. Resolvendo a equação de Schrödinger utilizando procedimentos numéricos fundamentais. *Química Nova*, 35, 2076, 2012.
- DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences*. 1928.
- ECKSTEIN, H.; SCHATTKKE, W. Variational quantum Monte Carlo ground state of lithium on a Slater orbital basis. *Physica A: statistical mechanics and its applications*. 1995.
- EINSTEIN, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 1905.

- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602, 1927.
- _____. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 1928.
- FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 1855.
- FLAD, H.-J.; SAVIN, A. A new Jastrow factor for atoms and molecules, using two-electron systems as a guiding principle. *The Journal of Chemical Physics*, 1995.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 1930.
- FOULKES, W.; MITAS, L.; NEEDS, R.; RAJAGOPAL, G. Quantum Monte Carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, 2001.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. *Proceedings of Cambridge Philosophical Society*, 24, 111, 1927a.
- _____. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and Methods. *Proceedings of Cambridge Philosophical Society*, 24, 89, 1927b.
- _____. *The calculation of atomic structures*. Nova York: John Wiley & Sons, 1957. p. 181.
- HARTREE, D. R.; HARTREE, W.; SWIRLES, B. Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences*, 1939.
- HEISENBERG, W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik*, 1925.
- HEITLER, B. Quantum theory and electron pair bond. *Physical Review*, 1931.
- HEITLER, F.; LONDON, W. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 1927.
- HELGAKE, T.; JORGENSEN, P.; OLSEN, J. *Molecular electronic-structure theory*. Chichester: John Wiley & Sons, 2012.
- HUANG, H.; CAO, Z. A novel method for optimizing quantum Monte Carlo wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 1996.
- HUANG, S.; SUN, Z.; LESTER, W. A. Optimized trial functions for quantum Monte Carlo. *The Journal of Chemical Physics*, 1990.
- HÜCKEL, E. Zur Quantentheorie der Doppelbindung. *Zeitschrift für Physik*, 1930.
- _____. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, 1931.
- HYLLERAAS, E. A. Über den Grundzustand des Heliumatoms. *Zeitschrift für Physik*, 1928.
- JASTROW, R. Many-body problem with strong forces. *Physical Review*, 1955.
- KATO, T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 1957.

- KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, 2008.
- LESTER, W. A.; HAMMOND, B. L. Quantum Monte Carlo for the electronic structure of atoms and molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990.
- LEVINE, I. *Quantum chemistry*. 6. ed. Nova York: Prentice Hall, 2008. 768 p.
- LIN, X.; ZHANG, H.; RAPPE, A. M. Optimization of quantum Monte Carlo wave functions using analytical energy derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 2000.
- LUCHOW, A.; ANDERSON, J. B. Monte Carlo methods in electronic structures for large systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000.
- LUO, H.; HACKBUSCH, W.; FLAD, H.-J. Quantum Monte Carlo study of Jastrow perturbation theory. I. Wave function optimization. *The Journal of Chemical Physics*, 2009.
- MANTEN, S.; LÜCHOW, A. On the accuracy of the fixed-node diffusion quantum Monte Carlo method. *The Journal of Chemical Physics*, 2001.
- MARCHI, M.; AZADI, S.; CASULA, M.; SORELLA, S. Resonating valence bond wave function with molecular orbitals: Application to first-row molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 2009.
- MCQUARRIE, D. A. S. D. *Physical chemistry: a molecular approach*. Sausalito: University Science Books, 1997. 1360 p.
- METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 1953.
- MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 1934.
- MORALES, M. A.; MCMINIS, J.; CLARK, B. K.; KIM, J.; SCUSERIA, G. E. Multideterminant wave functions in quantum Monte Carlo. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012.
- MOSKOWITZ, J. W.; KALOS, M. H. A new look at correlations in atomic and molecular systems. I. Application of fermion Monte Carlo variational method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1981.
- MOSKOWITZ, J. W.; SCHMIDT, K. E. Correlated Monte Carlo wave functions for some cations and anions of the first row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 1992.
- MULLIKEN, R. Electronic states and band spectrum structure in diatomic molecules. IV. Hund's theory; second positive nitrogen and swan bands; alternating intensities. *Physical Review*, 1927.
- _____. The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I. *Physical Review*, 1928.
- NEUSCAMMAN, E.; UMRIGAR, C. J.; CHAN, G. K.-L. Optimizing large parameter sets in variational quantum Monte Carlo. *Physical Review B*, 2012.

- NUKALA, P. K. V. V.; KENT, P. R. C. A fast and efficient algorithm for Slater determinant updates in quantum Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 2009.
- O-OHATA, K.; TAKETA, H.; HUZINAGA, S. Gaussian expansions of atomic orbitals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1966.
- PILAR, F. L. *Elementary quantum chemistry*. 2. ed. Nova York: Dover Publications, 2001. 640 p.
- PLANCK, M. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 1901.
- PRATT, L. Lower bound on the ground-state energies of atoms and molecules by variational quantum Monte Carlo methods. *Physical Review A*, 1989.
- PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P. T. S. A. *Numerical recipes in Fortran 77: the art of scientific computing*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 933 p.
- REYNOLDS, P. J.; CEPERLEY, D. M. Fixed-node quantum Monte Carlo for molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1982.
- SANTOS POLITI, J. R.; CUSTODIO, R. Comments on the quantum Monte Carlo method and the density matrix theory. *The Journal of Chemical Physics*, 2003.
- SCEMAMA, A.; FILIPPI, C. A simple and efficient approach to the optimization of correlated wave functions. *Physical Review B*, 2006.
- SCHAUTZ, F.; FAHY, S. Optimization of configuration interaction coefficients in multiterminant Jastrow-Slater wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 2002.
- SCHMIDT, K. E.; MOSKOWITZ, J. W. Correlated Monte Carlo wave functions for the atoms He through Ne. *The Journal of Chemical Physics*, 1990.
- SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 1926a.
- _____. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 1926b.
- _____. Über die kräftefreie Bewegung in der relativistischen Quantenmechanik. *Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. Phys.-Math. Kl.*, 144, 1931.
- SHIOZAKI, T.; HIRATA, S. Grid-based numerical Hartree-Fock solutions of polyatomic molecules. *Physical Review A*, 2007.
- SORELLA, S. Wave function optimization in the variational Monte Carlo method. *Physical Review B*, 2005.
- TANAKA, S. Variational quantum Monte Carlo with inclusion of orbital correlations. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2013.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 2008.
- TOULOUSE, J.; UMRIGAR, C. J. Optimization of quantum Monte Carlo wave functions by energy minimization. *The Journal of Chemical Physics*, 2007.
- _____. Full optimization of Jastrow-Slater wave functions with application to the first-row atoms and homonuclear diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 2008.

- TRAIL, J. R.; MAEZONO, R. Full optimization of Jastrow-Slater wave functions with application to the first-row atoms and homonuclear diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 2010.
- UMRIGAR, C. J.; FILIPPI, C. Energy and Variance Optimization of Many-Body Wave Functions. *Physical Review Letters*, 2005.
- UMRIGAR, C. J.; NIGHTINGALE, M. P.; RUNGE, K. J. A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors. *The Journal of Chemical Physics*, 1993.
- UMRIGAR, C. J.; WILSON, K. G.; WILKINS, J. W. A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors. *Physical Review Letters*, 1988.
- VANDEVONDELE, J.; KRACK, M.; MOHAMED, F.; PARRINELLO, M.; CHASSAING, T.; HUTTER, J. QUICKSTEP: fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Computer Physics Communications*, 2005.
- VOGL, G. Basic principles of diffusion theory, experiment and application. *Diffusion fundamentals*, 2, 1, 2005.
- WIGNER, E. On the interaction of electrons in metals. *Physical Review*, 1934.
- YOSHIDA, T.; IGUCHI, K. Variational Monte Carlo method in the connected moments expansion: H, H⁻, Be, and Li₂. *The Journal of Chemical Physics*, 1989.
- ZIMMERMAN, P. M.; TOULOUSE, J.; ZHANG, Z.; MUSGRAVE, C. B.; UMRIGAR, C. J. Excited states of methylene from quantum Monte Carlo. *The Journal of Chemical Physics*, 2009.