

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

Victor Giovanni Pina de Mello

GOIÂNIA

9 de Outubro de 2015

Victor Giovanni Pina de Mello

**Cálculo da energia de correlação de pequenos *clusters* de Lítio via
teoria da informação**

*Dissertação submetida ao Instituto de
Física da Universidade de Federal de Goiás
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva*

GOIÂNIA

9 de Outubro de 2015

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Metodologia	4
2.1	Introdução	4
2.1.1	O hamiltoniano	4
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.3	Teoria de Hartree-Fock	6
2.4	Teorias pós Hartree-Fock	7
2.5	Métodos de Monte Carlo	7
2.5.1	O método de Monte Carlo	7
2.5.2	Monte Carlo Variacional	10
2.5.3	Monte Carlo de Difusão	15
3	Teoria da Informação	21
3.1	Entropia de Shannon	21
3.2	Energia de Informação	23
3.3	Modelando sistemas com a energia de informação	26
4	Resultados	28
4.1	Análise estrutural dos <i>clusters</i> de Lítio	28
4.2	Sistemas moleculares	34
4.3	Clusters de Lítio	37
5	Conclusão e perspectivas futuras	43
	Bibliografia	45

Resumo

Nesta dissertação obtemos a energia de correlação de pequenos *clusters* formados por átomos de Lítio via teoria da informação. Diferentemente dos métodos usuais para o cálculo da energia de correlação, o método aqui utilizado requer somente um cálculo no nível Hartree-Fock. Deste cálculo se obtém a energia de informação do *cluster* através da soma das energias de informação dos átomos individuais do *cluster*. A energia de correlação é uma função bilinear da energia de informação e do número de elétrons no *cluster*. A fim de obter uma expressão geral para a energia de correlação dos *clusters* de Lítio, nós ajustamos a expressão obtida com seus respectivos coeficientes à energia exata deste sistema, calculada usando a simulação de Monte Carlo quântico para *clusters* variando de 1 a 8 átomos. A verificação dessa expressão para a energia de correlação foi avaliada para *clusters* maiores não usados no ajuste através do cálculo da energia de ligação (para *cluster* de 9 e 10 átomos), os resultados indicam valores em bom acordo com as medidas experimentais usando espectroscopia de fotoelétrons.

Abstract

In this dissertation, we use the information theory to obtain the correlation energy of small lithium clusters. Unlike conventional methods for calculation of the correlation energy, the method used here requires only a single calculation in a Hartree-Fock level. With this calculation we obtain a total information energy of the clusters, through the addition of information energy of each atom of the cluster. The correlation energy is a bilinear function of the information energy and number of electrons in the cluster. In order to obtain a general equation for the correlation energy, we use the correlation energy expression that has been obtained through the information theory to fit the exact energy of the system using a Monte Carlo quantum simulation of clusters ranging from 1 to 8 lithium atoms. The efficiency of the general equation for the correlation energy has been verified through the calculation of the binding energy for clusters of up to 9 and 10 atoms which have not been used in the obtained fit. The obtained values for the binding energies are in good agreement with the experimental measurements using photoelectron spectroscopy.

Capítulo 1

Introdução

Com o avanço da tecnologia de preparação de materiais, atualmente é possível produzir em laboratório *cluster* de materiais diversos por meio de processos que aglomeram átomos ou moléculas através de interações metálicas, iônicas, covalentes, entre outras [1]. O progresso nessa área foi tanto nos últimos anos que fez surgir a chamada “ciência dos *clusters*”, que é voltada para o entendimento das propriedades fundamentais dos materiais em função do seu tamanho, ou seja, ela estuda sistemas que formam pontes entre átomos individuais e moléculas (física atômica e molecular) e grandes *clusters* chamados de *bulk* (matéria condensada). Um exemplo típico desses materiais é o sulfato de cádmio (CdS). Medidas experimentais revelam que quando se varia o tamanho desse material desde o regime molecular até o macroscópico, o “gap” da banda de valência muda de 4.5 eV para 2.5 eV, o tempo de meia vida das excitações óticas muda de 10 picosegundos para vários nanossegundos, e a temperatura de fusão varia de 400 para 1600 graus celsius [2]. Algumas características do material, como a transição de fase que não está presente em nível atômico, podem ser estudadas em seu limite de validade. Outra propriedade dos materiais que pode ser estudada é a nucleação, quando um material qualquer passa da fase líquida para a sólida - tal processo se dá por meio da formação de pequenos *clusters*, os quais são produzidos num dado intervalo de tempo para a formação dos sólidos. Isso significa que o avanço na compreensão dos *clusters* produz avanço também no entendimento de materiais em transição de fase [1]. A “ciência dos *clusters*” tem ganhado espaço em outras

áreas, como na química e na biologia, pois estas se interessam pelos fenômenos característicos dos *clusters* como o confinamento quântico e o efeito de superfície em *nanoclusters* [3]. A área tecnológica também tem se interessado pelos *clusters* por causa da promessa de aplicabilidade em diodos e em outros instrumentos ópticos e elétricos [2].

Neste contexto, pequenos *clusters* metálicos vêm chamando a atenção, em particular os *clusters* de Li_n ($n \leq 8$) (*clusters* de Lítio com até oito átomos), porque eles são aparentemente simples. Um átomo de Li tem somente 3 elétrons com uma configuração eletrônica simples de somente um elétron de valência. O átomo de Li é também o mais leve de todos os átomos metálicos. No entanto, pesquisadores teóricos e experimentais têm encontrado dificuldade em caracterizar esses materiais, como mostra o número considerável de inconsistências encontradas em resultados da literatura [4–9]. Experimentalmente, por causa da massa muito pequena, os átomos de Li são facilmente acelerados nos espectrômetros de massa e conseqüentemente de difícil desaceleração, o que traz dificuldades nas medições espectroscópicas [6]. Teoricamente, há uma quantidade muito grande de resultados computacionais, a maioria cálculos ab-initio como *density functional theory* (DFT) e *coupled-clusters* (CC) para as energias de ligação eletrônica e atômica [10–15].

Apesar dos avanços em técnicas experimentais e teóricas, há pelo menos dois motivos pelos quais as simulações computacionais de *clusters* são relevantes: o primeiro é a dificuldade em se produzir os *clusters* experimentalmente, fato que faz com que os estudos teóricos e computacionais sejam indispensáveis; o segundo motivo é que estudos computacionais ajudam na interpretação dos dados espectroscópicos [3]. Os *clusters* de Lítio, em particular, são de grande valor em estudos computacionais por causa de seu pequeno número de elétrons, ou seja, eles são facilmente estudados através de métodos computacionais de alto nível [3].

Neste trabalho, apresentamos uma maneira diferente de determinar a energia de correlação eletrônica de pequenos *clusters* de Li_n ($n \leq 8$) através do uso da teoria da informação proposta por Shannon [16]. Em geral, a energia de correlação pode ser obtida da diferença entre a energia total exata não relativística (que contém a parte cinética e a de correlação) e

a energia de Hartree-Fock (HF) (que não contém termos de correlação) [17]. Como a energia total exata de um sistema de muitos corpos é praticamente impossível de se obter, o que se faz é obtê-la através de algum tipo de aproximação numérica, que na maioria das vezes é trabalhoso, ou via simulação. Aqui, a energia de correlação eletrônica será obtida através da energia de informação, que é uma função que proporciona uma medida da “ignorância” de uma dada quantidade de interesse do sistema em estudo. Por exemplo, quando realizamos um cálculo HF em um sistema atômico, molecular ou *bulk*, temos uma ignorância quase completa da correlação eletrônica nesse sistema; assim, o uso da distribuição dos elétrons nos orbitais desse sistema dentro da aproximação HF permite-nos construir a energia de informação do sistema que pode ser usada para o cálculo da correlação eletrônica.

No Capítulo 2, apresentamos as principais ideias do método de Monte Carlo Quântico (MCQ). Os resultados obtidos via MCQ são, em geral, considerados exatos e portanto muito úteis para a aferição dos nossos resultados obtidos usando a teoria da informação. No Capítulo 3, providenciamos e discutimos as noções básicas da energia de informação e como ela se situa dentro da teoria da informação. Neste capítulo também é discutido como um sistema físico pode ser modelado através da energia de informação e como a energia de correlação pode depender daquela energia através de uma expressão matemática.

No Capítulo 4, apresentamos os resultados das simulações computacionais realizadas. Mostraremos como obtemos a energia exata e a energia de informação desses *clusters*. Através desses resultados foi obtida a expressão matemática da energia de correlação em função da energia de informação e do número de elétrons. Alguns resultados foram obtidos a partir dessa expressão e comparados com os valores exatos.

No Capítulo 5, apresentamos as conclusões obtidas e sugestões com as perspectivas futuras.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

A solução da equação de Schroedinger para um sistema quântico de muitos corpos é um dos problemas centrais da física e da química. Algumas técnicas utilizadas para resolver esse problema são as técnicas de Monte Carlo. A técnica de Monte Carlo Variacional, por exemplo, é capaz de calcular o valor de integrais com várias dimensões, tais como o valor esperado da energia total. Existem vários outros métodos para resolver integrais de várias dimensões; a vantagem do Monte Carlo é que seus valores convergem mais rapidamente que os métodos convencionais de quadratura [24].

Neste capítulo apresentamos várias aproximações para se resolver a equação de Schroedinger. Alguns métodos de química quântica que buscam resolver o problema de estrutura eletrônica também são mostrados juntamente com suas deficiências.

2.1.1 O hamiltoniano

Supondo que a única interação entre um sistema de N partículas seja a coulombiana, o potencial de interação entre as partículas fica expresso por

$$V(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.1)$$

em que \vec{r}_j denota a posição espacial da partícula j e Z é a carga das partículas individuais.

A equação de Schroedinger independente do tempo para esse sistema é escrita na forma

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

sendo

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) \quad (2.3)$$

o hamiltoniano, Ψ a função de onda de N partículas e E é a energia do sistema.

Sistemas simples descritos por esta equação, como o átomo de Hidrogênio e o de Hélio, podem ser estudados analiticamente. Porém, na medida em que o número N de partículas aumenta este estudo é inviável. Assim, algumas aproximações têm de ser feitas para reduzir o nível de complexidade. A partir da próxima sessão essas aproximações serão descritas.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma aproximação geralmente utilizada para se resolver a equação de Schroedinger é a aproximação de Born-Oppenheimer [25]. Ela é baseada no fato de que as velocidades dos elétrons (da ordem de 10^8 cm/s) é muito maior que a dos íons (da ordem de 10^5 cm/s). Assim, na escala do movimento do elétron, pode-se considerar o núcleo como estando imóvel. Esta separação dos graus de liberdade dos núcleos e dos elétrons é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer, onde o hamiltoniano \hat{H} do sistema passa a ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{d}_{\alpha}|} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{d}_{\alpha} - \vec{d}_{\beta}|}. \quad (2.4)$$

Nesta equação as cargas elétricas estão na posição \vec{r}_i e os núcleos de carga Z_{α} estão na posição \vec{d}_{α} . Esse hamiltoniano foi escrito em unidades atômicas ($e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$), que é mais conveniente para os problemas computacionais da Mecânica Quântica. Mesmo com esta aproximação, a resolução da equação de Schroedinger é muito difícil, até porque soluções analíticas não existem para mais de um elétron.

2.3 Teoria de Hartree-Fock

A equação de Schroedinger de N elétrons é resolvida para o estado Ψ que minimiza a quantidade

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi} = \frac{(\Psi, \hat{H}\Psi)}{(\Psi, \Psi)} \quad (2.5)$$

onde o produto interno (Ψ, Θ) é definido da seguinte maneira

$$(\Psi, \Theta) = \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \Psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) \Theta(r_1 s_1, \dots, r_N s_N). \quad (2.6)$$

A função de onda Ψ que minimiza a equação anterior é dada na seguinte forma

$$\Psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \cdots \psi_N(r_N s_N) \quad (2.7)$$

onde ψ_i são funções de onda de um elétron. Isso significa que a melhor função de onda de N elétrons pode ser representada por um simples produto de funções de onda de um elétron.

Outro elemento importante na teoria atômica é o princípio da exclusão de Pauli. Como os elétrons são férmions, a função de onda do sistema deve ser antissimétrica, ou seja, deve ser escrita na forma de um determinante de Slater [25]

$$\Psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1 s_1) & \cdots & \psi_1(r_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(r_1 s_1) & \cdots & \psi_N(r_N s_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Essa função dá exatamente as características dos elétrons que é a antissimetria

$$\Psi(r_1 s_1, \dots, r_i s_i, \dots, r_j s_j, \dots, r_N s_N) = -\Psi(r_1 s_1, \dots, r_j s_j, \dots, r_i s_i, \dots, r_N s_N) \quad (2.9)$$

e o princípio da exclusão de Pauli

$$\Psi(r_1 s_1, \dots, r_i s_i, \dots, r_i s_i, \dots, r_N s_N) = 0. \quad (2.10)$$

O problema da teoria de Hartree Fock é que ela despreza a correlação entre elétrons ao afirmar que a função de onda é escrita na forma do determinante de Slater, pois os elétrons estão sujeitos a um potencial médio vindo de todos os outros elétrons. Apesar de a teoria de Hartree-Fock dar uma descrição limitada da estrutura eletrônica do sistema, ela é utilizada para o estudo de diversos materiais reais com grande sucesso.

2.4 Teorias pós Hartree-Fock

O determinante de Slater inclui o termo de troca vindo de sua antissimetria, mas ignora a correlação eletrônica causada pela repulsão coulombiana entre os elétrons. Estas correlações podem ser incluídas usando-se uma combinação linear de determinantes de Slater. Contudo, o problema central desta expansão é que um número muito grande de determinantes é necessário para se escrever a função de onda de muitos elétrons. Há duas razões para que esta convergência seja pobre. A primeira é que são necessários muitos determinantes para se descrever a condição de corte vinda da descontinuidade do gradiente. O segundo problema é que o número de determinantes aumenta rapidamente com o tamanho do sistema. Isso significa que outros métodos devem ser usados para descrever de maneira eficaz sistemas interagentes. Eles serão descritos nas próximas sessões.

2.5 Métodos de Monte Carlo

Nesta seção vamos explicar o método de Monte Carlo e dar uma visão geral dos dois principais métodos de Monte Carlo Quântico usados: o Monte Carlo Variacional (MCV) e o Monte Carlo de Difusão (MCD).

2.5.1 O método de Monte Carlo

Dentro da categoria “método de Monte Carlo” existem várias técnicas estatísticas incluídas [26, 27]. O método de Monte Carlo foi primeiramente desenvolvido para se estimar integrais que não poderiam ser calculadas analiticamente. Isso significa que o método se propõe a resolver a seguinte integral

$$E = \int_a^b f(x)dx. \quad (2.11)$$

Aplicando o teorema do valor médio, a integral é aproximada por

$$E_N = \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.12)$$

cujo valor de E_N tende ao valor exato para grandes valores de N .

É interessante notar que integrais simples podem ser difíceis de serem obtidas corretamente porque muitas funções de interesse possuem peso em algumas poucas regiões, enquanto o padrão do método de Monte Carlo é amostrar os pontos uniformemente. Por exemplo, as contribuições mais importantes de uma integral Gaussiana são localizadas perto do pico central. Aumentar a densidade de pontos nas regiões de maior interesse é uma forma de acabar com o problema da má eficiência. E isto é feito através de uma técnica chamada de amostragem por importância [29].

Uma distribuição $w(x)$, que é sempre positiva e escolhida para aproximar f nas regiões de interesse, serve para amostrar os pontos. Assim, a integral pode ser estimada selecionando pontos da distribuição de probabilidade $p(x)$ que vale

$$p(x) = \frac{w(x)}{\int_a^b w(x)dx}, \quad (2.13)$$

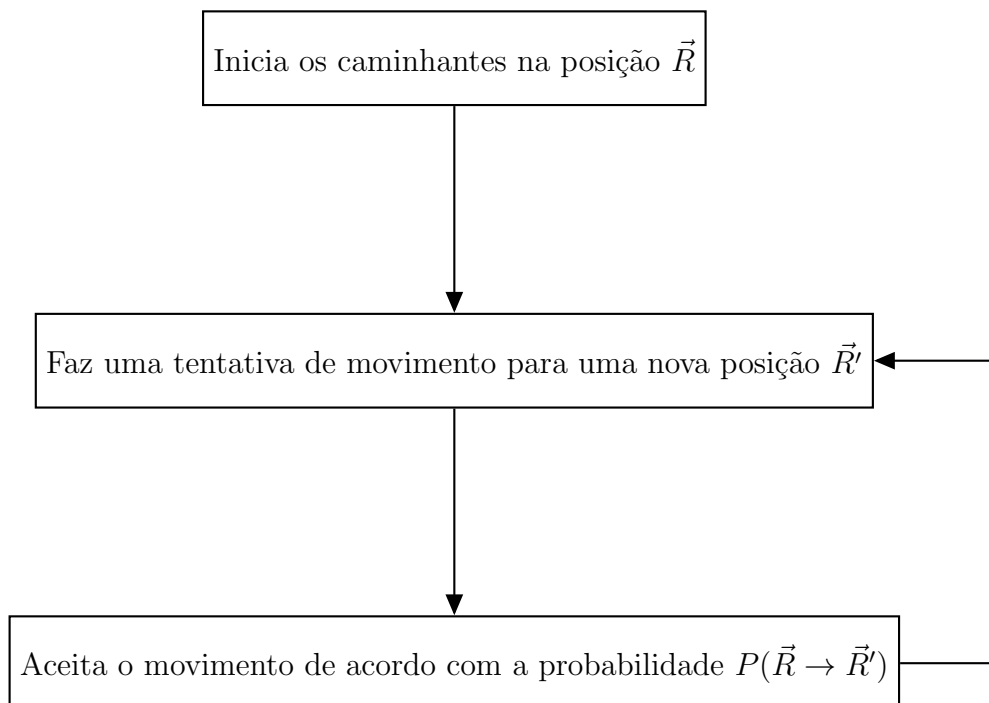
logo a integral pode ser estimada como

$$E = \int_a^b f(x)dx = \int_a^b \frac{f(x)}{p(x)}p(x)dx = \int_a^b g(x)p(x)dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) \quad (2.14)$$

para $g(x) = f(x)/p(x)$ sobre os pontos x_i . A última igualdade da Eq. (2.14) segue do fato de que os pontos x_i são uma sequência randômica de números gerados de $p(x)$.

O algoritmo de Metropolis [30] é usado para fazer o processo de amostragem por importância de integrais com muitas dimensões. Ele gera um conjunto de caminhantes aleatórios distribuídos de acordo com a densidade de probabilidade. Destas posições iniciais no espaço de fase, um movimento proposto é gerado e será aceito ou rejeitado conforme o algoritmo de Metropolis. O espaço de fase é explorado com um número suficientemente grande de movimentos e o algoritmo de Metropolis garante que eles serão distribuídos de acordo com a densidade de probabilidade requerida [29]. Em resumo, o algoritmo de Metropolis gera uma sequência de

caminhantes que são movidos de acordo com o seguinte esquema:



A probabilidade $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$ é dada por

$$P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \text{Min} \left(1, \frac{T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')\rho(\vec{R}')}{T(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})\rho(\vec{R})} \right). \quad (2.15)$$

Nesta equação $\rho(\vec{R})$ é a densidade de probabilidade no ponto \vec{R} do espaço de configurações. A probabilidade de uma tentativa de movimento de \vec{R} para \vec{R}' é dada por $T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$, com a condição que $T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = T(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})$ no equilíbrio. Se a probabilidade de aceitar o movimento de \vec{R} para \vec{R}' é $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$, então a probabilidade total de aceitar o movimento de \vec{R} para \vec{R}' é $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$. No equilíbrio

$$\rho(\vec{R}')P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \rho(\vec{R})P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})T(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) \quad (2.16)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\frac{P(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})}{P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')} = \frac{\rho(\vec{R}') T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')}{\rho(\vec{R}) T(\vec{R}' \rightarrow \vec{R})}. \quad (2.17)$$

Muitas escolhas diferentes de $P(\vec{R} \rightarrow \vec{R}')$ podem ser feitas para satisfazer a Eq. (2.17), uma delas é a Eq. (2.15).

2.5.2 Monte Carlo Variacional

O método de Monte Carlo Variacional (MCV) surge da união do método de Monte Carlo com o princípio variacional, o qual afirma que o valor esperado da energia de uma função de onda tentativa Ψ será mínima quando esta for a função de onda exata do estado fundamental [31].

O princípio variacional da Mecânica Quântica pode ser obtido quando a expansão de uma função de onda tentativa e normalizada Ψ_T é feita em termos dos autoestados normalizados exatos do hamiltoniano [29], ou seja,

$$\Psi_T = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i \quad (2.18)$$

com coeficientes c_i normalizados

$$\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1. \quad (2.19)$$

O valor médio do hamiltoniano de muitos corpos $\langle \hat{H} \rangle$ é calculado como

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Psi_i | \hat{H} | \sum_j c_j \Psi_j \right\rangle = \sum_i |c_i|^2 \epsilon_i \quad (2.20)$$

com

$$\epsilon_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle. \quad (2.21)$$

Assim, a energia de um estado descrito pela função de onda tentativa deve ser maior do que a energia da função de onda que descreve o estado fundamental.

A partir da função de onda tentativa Ψ_T (que depende das N posições eletrônicas $\vec{R} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$) pode-se encontrar o valor esperado da energia que é dado por

$$E = \frac{\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{R}}{\int \Psi_T^* \Psi_T d\vec{R}}. \quad (2.22)$$

A Eq. (2.22) pode ser reescrita em termos da densidade de probabilidade $|\Psi_T|^2$. Esse passo é importante caso se deseje aumentar a densidade de pontos nas regiões de interesse, processo

que é feito através da técnica de amostragem por importância. A Eq. (2.22) é então reescrita sob a forma

$$E = \frac{\int |\Psi_T|^2 \frac{\hat{H}\Psi_T}{\Psi_T} d\vec{R}}{\int |\Psi_T|^2 d\vec{R}} \quad (2.23)$$

que pode ser reescrita em termos da energia local E_L definida por

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})}. \quad (2.24)$$

Reescrever a Eq. (2.22) em termos da energia local leva a duas vantagens: primeiramente porque a Eq. (2.23) está na forma de uma média ponderada ao invés de ser escrita como o valor esperado de um operador; e em segundo lugar porque E_L tem a propriedade de ser constante para uma autofunção de \hat{H} , ou seja, uma vez que $\hat{H}\phi_k = E_k\phi_k$ implica que $E_L[\phi_k] = E_k$. Essa propriedade é importante porque a Eq. (2.23) pode trazer E_k com variância zero. É claro que a função de onda tentativa Ψ_T raramente será uma autofunção, mas o quanto mais preciso ela for menor será a variância de E_L [31].

O algoritmo de Metropolis amostra as configurações (distribui os elétrons na posição \vec{R}) de acordo com a distribuição de probabilidade $|\Psi_T|^2$, e a energia variacional é obtida fazendo a média da energia local E_L sobre as configurações \vec{R} , ou seja,

$$E = \frac{1}{N} \sum_i E_L(\vec{R}_i). \quad (2.25)$$

Vale ressaltar que a energia local E_L é uma das quantidades centrais nos métodos de Monte Carlo Quântico (MCQ), mesmo possuindo um custo computacional elevado, uma vez que sua obtenção envolve a aplicação do hamiltoniano na função de onda tentativa, o que requer cálculos da segunda derivada da função de onda. Apesar disso, ela é importante porque aparece nos algoritmos do método variacional e no de difusão e porque suas propriedades são utilizadas para se otimizar a função de onda tentativa.

É justamente no tratamento dessas funções de onda que reside um dos triunfos dos métodos de Monte Carlo Quântico, pois o método trata com grande facilidade diferentes funções

de onda tentativa. Em estudos anteriores de bósons, McMillan [32] propôs uma função de onda para descrever a correlação na forma do fator de Jastrow [33]

$$\Psi = \exp \left(- \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right). \quad (2.26)$$

Caso deseje-se estudar os férmions, este termo de correlação deve ser multiplicado pelo determinante de Slater para que sejam descritas as propriedades fermiônicas de antissimetria e do princípio da exclusão de Pauli [31, 34]. A função de onda completa, então, toma a forma

$$\Psi(\vec{R}) = D(\vec{R}) \exp \left(- \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right) \quad (2.27)$$

que depende do determinante de Slater $D(\vec{R})$.

Antes de dar uma expressão matemática para a função $u(r_{ij})$, é necessário estar atento para algumas considerações. Primeiramente, ela é escolhida para se minimizar a energia do sistema estudado, ou seja, ela deve aumentar a probabilidade das partículas estarem na distância que minimiza suas energias de interação. A função $u(r_{ij})$, fazendo parte da função de onda tentativa, deve satisfazer as propriedades conhecidas da função de onda verdadeira o máximo possível com os vínculos relacionados à interação elétron-elétron [35]. Esses vínculos são chamados de condição de corte e estão relacionados com as derivadas da função de onda.

Uma forma utilizada para o fator de Jastrow é

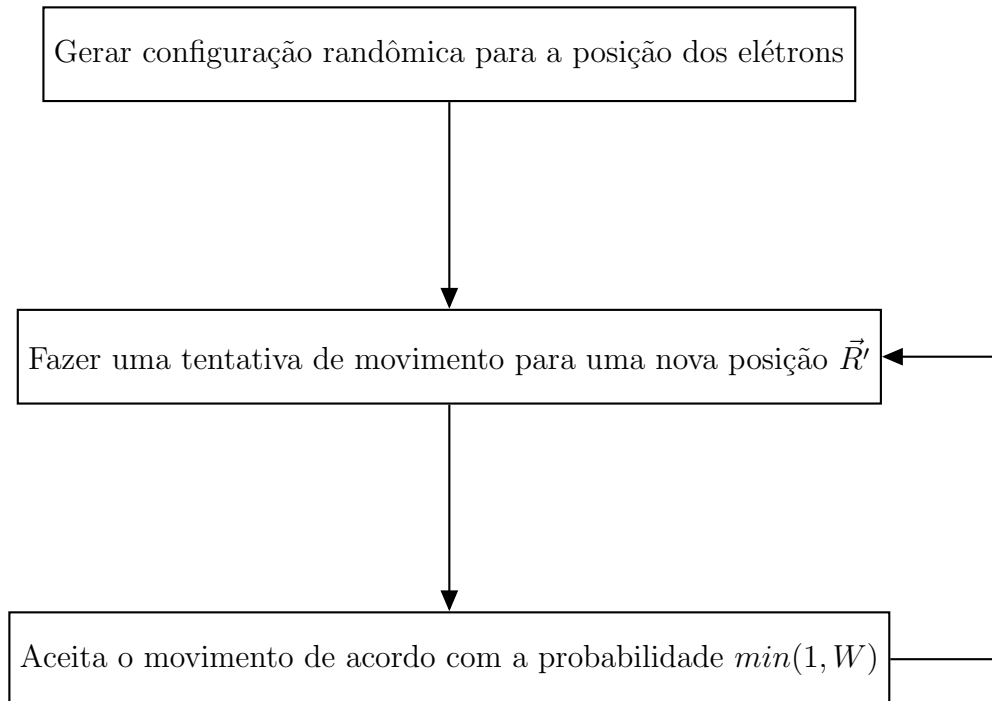
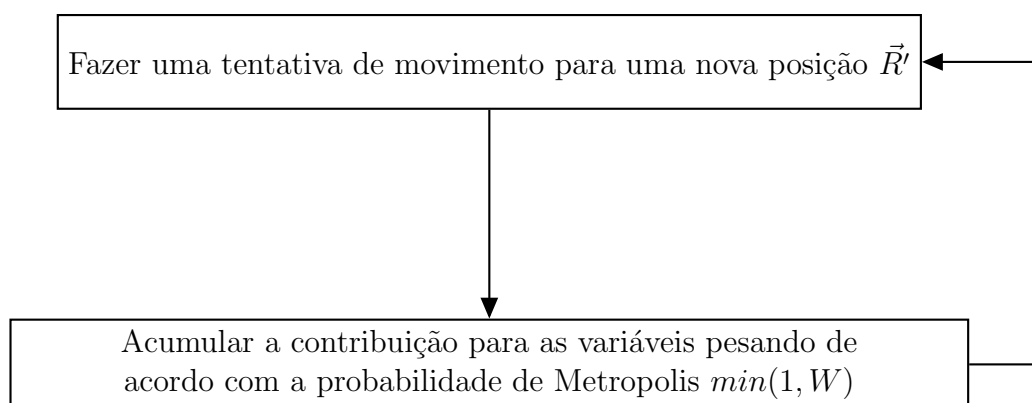
$$u(r) = \frac{A}{r} (1 - e^{-\frac{r}{F}}) \quad (2.28)$$

que está em função do termo parametrizado F escolhido para satisfazer a seguinte condição de corte

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_{r=0} = \begin{cases} -\frac{1}{4} & \text{para spins paralelos} \\ -\frac{1}{2} & \text{para spins antiparalelos} \end{cases}. \quad (2.29)$$

Tudo isso é utilizado no algoritmo do Monte Carlo Variacional que consiste em duas fases distintas [29]: na primeira, um caminhante, consistindo de um conjunto de posições iniciais

e randômicas dos elétrons, é deslocado de acordo com o algoritmo de Metropolis; e na segunda fase, o caminhante continua movendo, mas as energias e outros observáveis são acumulados para depois se fazer a média e análises estatísticas, conforme o resumo esquemático abaixo.

FASE DE EQUILÍBRIO**FASE DOS ACUMULADORES**

No esquema anterior a probabilidade W vale

$$W = \left| \frac{\Psi(\vec{R}')}{\Psi(\vec{R})} \right|^2. \quad (2.30)$$

Os observáveis são acumulados na seguinte forma

$$\langle O \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[p_i O_i(\vec{r}^i) + (1 - p_i) O_i(\vec{r}^i) \right] \quad (2.31)$$

cujo valor de p_i indica a probabilidade de aceitação de Metropolis do elétron i , O_i se refere à contribuição para o valor esperado do observável e M indica o número de passos de simulação dados.

2.5.3 Monte Carlo de Difusão

Monte Carlo de Difusão (MCD) é um método que encontra a energia do estado fundamental da equação de Schroedinger de muitos corpos via propriedades da função de Green. Em princípio, o método MCD é exato, embora na prática aproximações bem controladas devam ser introduzidas.

A equação de Schroedinger dependente do tempo é escrita como

$$-\frac{\partial |\Psi\rangle}{i\partial t} = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (2.32)$$

para $\hbar = 1$ em unidades atômicas. Uma solução formal da Eq. (2.32) pode ser escrita em função das autofunções e autovalores de \hat{H}

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i |\phi_i\rangle \quad (2.33)$$

com

$$\hat{H} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (2.34)$$

Fazendo a substituição $\tau = it$, a equação de Schroedinger pode ser escrita na seguinte forma

$$\frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial \tau} = -\hat{H} |\Psi\rangle \quad (2.35)$$

cuja solução formal é

$$|\Psi(\tau_i + \delta\tau)\rangle = e^{\hat{H}\delta\tau} |\Psi(\tau_i)\rangle. \quad (2.36)$$

Se o estado inicial $\Psi(\tau_i)$ é expandido em autoestados da energia, temos

$$|\Psi(\delta\tau)\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i e^{-\epsilon_i \delta\tau} |\phi_i\rangle. \quad (2.37)$$

Importante notar que a dinâmica no tempo real não pode ser obtida da Eq. (2.35).

Escolhendo $\epsilon_0 = 0$, temos

$$|\Psi(\delta\tau)\rangle = c_0 \phi_0 + \sum_{i=1}^{\infty} c_i e^{-\epsilon_i \delta\tau} |\phi_i\rangle. \quad (2.38)$$

Assim, no limite quando $\tau \rightarrow \infty$, temos $\phi \rightarrow c_0 \phi_0$. O método MCD é a realização do processo acima descrito no espaço de fase.

Se o hamiltoniano é separado em termos cinéticos e potencial, a equação de Schroedinger toma a forma similar de uma equação de difusão

$$\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 \Psi(\vec{R}, \tau) + \left(E_T - V(\vec{R}) \right) \Psi(\vec{R}, \tau) \quad (2.39)$$

onde D (que vale $\hbar/2m = 1/2$ em unidades atômicas) é a constante de difusão e Ψ pode ser interpretado como a densidade de difusão de partículas (ou dos caminhantes). Quando $\tau \rightarrow \infty$ o comportamento estacionário é obtido e, assim, $\partial \Psi(\vec{R}, \tau)/\partial \tau = 0$ [31]. Diante disso, a Eq. 2.39 se torna a equação de Schroedinger independente do tempo.

A Eq. (2.39) pode ser transformada em uma forma prática para o método de Monte Carlo [31, 35], mas isso leva a um algoritmo muito ineficiente. Para que a simulação seja eficiente é necessário fazer a amostragem por importância no MCD [35]. Uma função de onda tentativa (ou guia) $\Psi_G(\vec{R})$ é introduzida como uma aproximação da função de onda do estado fundamental. Uma nova distribuição é definida

$$f(\vec{R}, \tau) = \Psi_G(\vec{R}) \Psi(\vec{R}, \tau) \quad (2.40)$$

que também é solução da equação de Schroedinger quando Ψ é solução. A Eq. (2.39) é conseqüentemente modificada e fica na seguinte forma

$$-\frac{\partial f(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 f(\vec{R}, \tau) \right] - \nabla \left[\frac{\nabla \Psi(\vec{R})}{\Psi(\vec{R})} \right] + (E_L(\vec{R}) - E_T) f(\vec{R}, \tau) \quad (2.41)$$

onde E_T é a energia tentativa introduzida para manter a normalização da solução para grande τ . O termo

$$F(\vec{R}) = \frac{\nabla \Psi(\vec{R})}{\Psi(\vec{R})} \quad (2.42)$$

é comumente chamado de “força quântica” [36]. A energia local E_L é calculada com respeito à função de onda guia $\Psi_G(\vec{R})$.

Para ser usada a equação de amostragem por importância do método MCD, é necessário reescrevê-la na integral de Monte Carlo. A transformação é mais complexa que no MCV, pois aqui se requer o uso da função de Green $G(\vec{R}', \vec{R}; \tau)$ que é a solução da Eq. 2.41. A função f pode ser representada pelo propagador no tempo imaginário [29]

$$f(\vec{R}, \tau_0 + \delta\tau) = \int G(\vec{R}', \vec{R}; \tau) f(\vec{R}', \tau_0) d\vec{R}'. \quad (2.43)$$

A função de Green pode ser aproximada para segunda ordem em τ fatorando-se o propagador na parte de difusão $e^{-(T+V-E_T)\tau}$ em função da parte cinética e da potencial da seguinte maneira [31, 35, 37]:

$$e^{-(T+V-E_T)\tau} \approx e^{-T\tau} e^{-(V-E_T)\tau} \equiv G_b G_d. \quad (2.44)$$

Essa fatoração só ocorre para valores de τ pequenos, pois T e V não comutam. Podemos identificar G_d como a função de Green da equação de difusão clássica e G_b com a função de Green para a equação de taxa. A função G_d satisfaz a equação de difusão

$$-\frac{\partial G_d(\vec{R}', \vec{R}; \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 G_d(\vec{R}', \vec{R}; \tau), \quad (2.45)$$

cuja solução é bem conhecida e dada por

$$G_d(\vec{R}', \vec{R}; \tau) = (4\pi D\tau)^{-\frac{3N}{2}} e^{-(\vec{R}' - \vec{R})^2 / 4D\tau}. \quad (2.46)$$

A função G_b satisfaz a equação de taxa

$$-\frac{\partial G_b}{\partial \tau} = (E_T - V)G_b \quad (2.47)$$

cuja solução é

$$G_b(\vec{R}', \vec{R}; \tau) = e^{-(\frac{1}{2}[V(\vec{R}) - V(\vec{R}')] - E_T)\tau}. \quad (2.48)$$

Anteriormente foi mostrado que qualquer distribuição inicial de caminhantes irá convergir para o estado fundamental com $\tau \rightarrow \infty$, mas agora vimos que o método MCD possui solução exata para $\tau \rightarrow 0$. Para satisfazer ambas condições pode-se dividir τ em um grande número de pequenos passos $\delta\tau$,

$$e^{-(H-E_T)\tau} = e^{-(H-E_T)n\delta\tau} = e^{-(H-E_T)\delta\tau} e^{-(H-E_T)\delta\tau} e^{-(H-E_T)\delta\tau} \dots \quad (2.49)$$

O “operador energia cinética modificado” na Eq. (2.41) é

$$\bar{T} = -D\nabla_D^2(\nabla \cdot \vec{F}) + D\vec{F} \cdot \nabla. \quad (2.50)$$

A nova difusão parte da função de Green fica sendo

$$\bar{G}_d(\vec{R}', \vec{R}; \delta\tau) = e^{-\delta\tau \bar{T}} \quad (2.51)$$

cuja solução da equação $\partial \bar{G}_d / \partial \tau = -\bar{T} \bar{G}_d$ (assumindo que \vec{F} permanece constante para o movimento de $\delta\tau \rightarrow 0$) é

$$\bar{G}_d(\vec{R}', \vec{R}; \delta\tau) = (4\pi D\delta\tau)^{-3\frac{N}{2}} \exp \left[- \left(\vec{R} - \vec{R}' - D\delta\tau \vec{F}(\vec{R}') \right)^2 / 4D\delta\tau \right]. \quad (2.52)$$

Note que como \bar{T} não é hermitiano, ou seja, $\bar{G}_d(\vec{R}', \vec{R}; \delta\tau) \neq G_d(\vec{R}, \vec{R}'; \delta\tau)$.

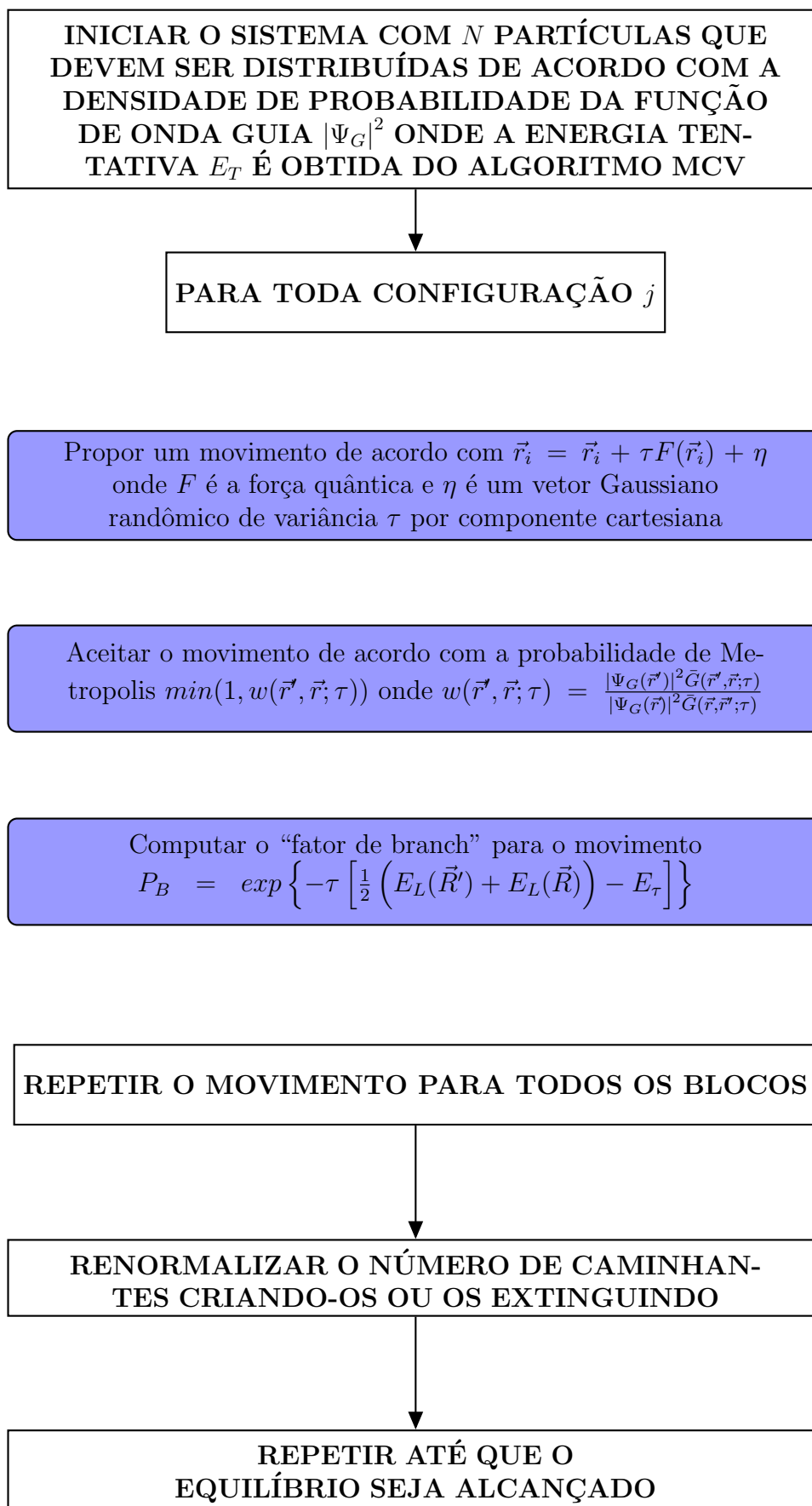
Para encerrar, a probabilidade de Metropolis passa a ser

$$p = \min(1, w(\vec{R}', \vec{R}; \tau)) \quad (2.53)$$

com

$$w(\vec{R}', \vec{R}; \tau) = \frac{|\Psi_G(\vec{R}')|^2 \bar{G}(\vec{R}', \vec{R}; \tau)}{|\Psi_G(\vec{R})|^2 \bar{G}(\vec{R}, \vec{R}'; \tau)}. \quad (2.54)$$

Todo este desenvolvimento leva ao algoritmo de Monte Carlo de Difusão. Ele é semelhante a outros métodos encontrados na literatura [31, 36, 37]. O MCD também tem algumas semelhanças com o algoritmo de MCV, tendo as fases de equilíbrio e dos acumuladores, porém com algumas complexidades adicionais. Ele pode ser resumido pelo seguinte esquema [29]



Capítulo 3

Teoria da Informação

3.1 Entropia de Shannon

O desenvolvimento da ciência da computação levou a uma nova maneira de se entender a física (sistemas físicos podem ser pensados como computadores processando informação). O estado inicial de um sistema físico são os valores de entrada do programa computacional que evolui quando o computador desenvolve as contas do estado inicial até, por fim, lançar os arquivos de saída. Estudar física dessa maneira permite o uso de teorias da ciência computacional e da teoria da informação para se entender leis físicas. Isso porque os valores das quantidades físicas podem ser entendidos como a informação contida nesse sistema. Esse fato, de que a física e o computador estão estritamente relacionados, significa que as leis da informação dependem das leis da física [38]. Portanto, as leis da computação serão afetadas na medida em que as leis da física forem desenvolvidas.

A teoria da informação foi desenvolvida por Shannon para aumentar os lucros das Corporações Bell através da maximização da eficiência da comunicação por telefone [16]. Sua teoria foi tão bem sucedida que ela passou a ser aplicada em muitas disciplinas diferentes, como na biologia (especialmente na genética), sociologia, economia e física [38]. O modelo de Shannon [16], em sua teoria da informação, está baseado em eventos que ocorrem com certa probabilidade. Ele postulou que qualquer medida de informação deveria possuir os seguintes requisitos:

1. A quantidade de informação no evento x deve depender somente de sua probabilidade

- p . A ideia desse pressuposto é valorizar a ocorrência de um evento pela quantidade de informação que ela carrega.
2. A função $I(p)$, que determina a quantidade de informação contida em um evento, é uma função contínua da probabilidade p . Esta condição significa que se a probabilidade de um evento ocorrer muda lentamente, então, a informação contida nesse evento também mudará lentamente.
 3. $I(p_x + p_y) = I(p_x) + I(p_y)$, essa propriedade aditiva significa que, se existem dois eventos independentes com probabilidade de ocorrerem, p_1 e p_2 , então, a informação contida em ambos eventos juntos $I(p_x, p_y)$ é igual à soma da informação que cada evento carrega $I(p_x) + I(p_y)$.

A quantidade que satisfaz tais requisitos é chamada Entropia de Shannon [16] que será introduzida posteriormente. A quantidade de informação contida em s ocorrências independentes do evento x é $I(p_x^s)$, onde p_x^s é a probabilidade de s ocorrências independentes do evento x . Pela propriedade aditiva, a informação contida em s eventos independentes de x é a multiplicação de x pela informação que ocorre num simples evento x

$$I(p_x^s) = I(p_x^{s-1}, p_x) = I(p_x^{s-1}) + I(p_x) = I(p_x^{s-2}, p_x) + I(p_x) = I(p_x^{s-2}) + I(p_x) + I(p_x) = \dots = sI(p_x). \quad (3.1)$$

Qualquer probabilidade p_x de um evento pode ser expressa como $p_x = 2^{-\log(p_x)}$

$$I(p_x) = I(2^{-\log(p_x)}) = -\log(p_x)I\left(\frac{1}{2}\right). \quad (3.2)$$

Definindo $I\left(\frac{1}{2}\right) = 1$, encontra-se que $I(p_x) = -\log_2(p_x)$, como era o requerido para mostrar que a solução é única. Vale ressaltar que esse resultado é único a menos de uma constante multiplicativa ou aditiva. Mas o que ela significa? Considere um conjunto X de letras x_1, x_2, \dots, x_n ocorrendo com probabilidades $p(x_i)$. Uma fonte emite uma mensagem com N letras. Isso significa que a mensagem possui $Np(x_i)$ mensagem da letra x_i , $Np(x_j)$ da x_j , e

assim por diante. O número de seqüências formados por letras distintas é dado por

$$\frac{N!}{Np(x_1)!Np(x_2)!...Np(x_n)!}, \quad (3.3)$$

utilizando a aproximação de Stirling, isto se torna $2^{NH(X)}$, onde

$$H(X) = - \sum_{i=1}^n p(x_i) \log p(x_i) \quad (3.4)$$

é a chamada Entropia de Shannon (o logarítmo está na base dois para fixar as unidades da informação em bits binários). Na teoria da informação uma mensagem de N letras é enviada utilizando $NH(X)$ bits. Shannon [16] interpretou a Eq. (3.4) como a quantidade máxima da mensagem, constituída de letras do conjunto X , que pode ser comprimida [39]; e é por isso que a entropia de Shannon também é chamada de “Quantidade de Informação”.

A Teoria de Shannon é geral e pode ser aplicada, por exemplo, em sistemas atômicos para encontrar propriedades estruturais e eletrônicas como o potencial de ionização atômico, parâmetros de geometria molecular, estados excitados de partículas simples, dentre outros [40–42]. Jaynes [43] utilizou os conceitos de Shannon em sistemas físicos e mostrou que a Entropia de Shannon assume um valor mínimo $S_{min} = 0$ para $p_1 = 1; p_2 = p_3 = \dots = 0$ e um valor máximo para probabilidades valendo $p_1 = p_2 = \dots = 1/N$. Em analogia à termodinâmica (que assume valor mínimo para probabilidades iguais, ou seja, desordem total) ele concluiu que esses dois extremos da Entropia de Shannon correspondem ao caso de ordem e desordem total, respectivamente.

3.2 Energia de Informação

Sabe-se que associado à entropia, que é uma função côncava, existe a energia, que é uma função convexa. Logo, associado à entropia de Shannon, que é uma função concava, deve existir uma função convexa. Essa função existe e foi chamada de energia de informação. A energia de informação é um conceito pertencente à teoria da informação e pode ser aplicada em sistemas físicos. Ela foi introduzida pelo matemático Octav Onicescu [22] que a definiu como uma função convexa definida no intervalo $[0, 1]$ e que possuía os seguintes postulados:

1. Recursiva:

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = E(p_1 + p_2, p_3, \dots, p_n) - (p_1 + p_2)^2 \left[1 - E\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}, \frac{p_2}{p_1 + p_2}\right) \right] \quad (3.5)$$

para todo $n \geq 3$, $(p_1 + p_2) \in (0, 1)$, $p_i \in (0, 1)$, $i = 1, 2, \dots, n$.

2. Simetria: $E(p_1, p_2, p_3)$ é simétrico sobre permutações.

3. Diferenciabilidade: $f(p) = E(p, 1-p)$ tem continuidade de primeira ordem sobre derivadas parciais com respeito a p .

4. $E(1, 0) = 1$, $E(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}$.

Se E é caracterizada por estes postulados, então, $E(p_1, p_2, \dots, p_n)$ é dada por

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n p_i^2, 0 \leq p_i \leq 1. \quad (3.6)$$

A prova é dada da seguinte maneira: pelo postulado da simetria, tem-se

$$f(p_1 + p_2) - (p_1 + p_2)^2 \left[1 - f\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) \right] = f(p_1) - (1 - p_1)^2 \left[1 - f\left(\frac{p_2}{1 - p_1}\right) \right] \quad (3.7)$$

e

$$f(p_1 + p_2) - (p_1 + p_2)^2 \left[1 - f\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) \right] = f(p_2) - (1 - p_2)^2 \left[1 - f\left(\frac{p_1}{1 - p_2}\right) \right]. \quad (3.8)$$

Diferenciando as Eqs. (3.7) e (3.8) com respeito a p_2 e p_1 , respectivamente, temos

$$f_{p_2}(p_1 + p_2) - 2(p_1 + p_2) \left[1 - f\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) \right] - p_1 f_p\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) = (1 - p_1) f_p\left(\frac{p_2}{1 - p_1}\right) \quad (3.9)$$

e

$$f_{p_1}(p_1 + p_2) - 2(p_1 + p_2) \left[1 - f\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) \right] + p_2 f_p\left(\frac{p_1}{p_1 + p_2}\right) = (1 - p_2) f_p\left(\frac{p_1}{1 - p_2}\right). \quad (3.10)$$

Substituindo $p_1 + p_2 = 1$, nas Eqs. (3.9) e (3.10), obtemos o seguinte resultado

$$f_p(p_1) = p_1 f_p(1) - (1 - p_1) f_p(1). \quad (3.11)$$

Substituindo $f_p(1) = 2A$ na Eq. (3.11) e integrando com respeito a p , teremos

$$f(p) = p^2 A + (1 - p)^2 A + B, \quad (3.12)$$

em que B é a constante de integração. O quarto postulado mostra que $A = 1, B = 1$. Portanto,

$$f(p) = p^2 + (1 - p)^2. \quad (3.13)$$

Agora, aplicando sucessivamente o postulado da simetria, têm-se

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = 1 + \sum_{k=2}^n \left\{ -(p_1 + p_2 + \dots + p_k)^2 \left[1 - E \left(\frac{p_1 + p_2 + \dots + p_{k-1}}{p_1 + p_2 + \dots + p_k}, \frac{p_k}{p_1 + p_2 + \dots + p_k} \right) \right] \right\} \quad (3.14)$$

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = 1 + \sum_{k=2}^n \left\{ -(p_1 + p_2 + \dots + p_k)^2 \left[1 - f \left(\frac{p_1 + p_2 + \dots + p_{k-1}}{p_1 + p_2 + \dots + p_k} \right) \right] \right\} \quad (3.15)$$

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = 1 + \sum_{k=2}^n \left\{ -T_k^2 \left[1 - f \left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right) \right] \right\} \quad (3.16)$$

onde $T_k = p_1 + p_2 + \dots + p_k$. As Eqs. 3.13 e 3.16 dão

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = 1 + \sum_{k=2}^n \left\{ -T_k^2 \left[1 - \left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right)^2 - \left(1 - \frac{T_{k-1}}{T_k} \right)^2 \right] \right\} = 1 + \sum_{k=2}^n [-T_k^2 + T_{k-1}^2 + p_k^2] \quad (3.17)$$

logo

$$E(p_1, p_2, \dots, p_n) = \sum_{i=1}^n p_i^2. \quad (3.18)$$

A conexão entre a energia de informação e a termodinâmica foi realizada por Lepadatu e Nitulescu [44] que mostraram que a Eq. 3.18 é uma função convexa, no intervalo $[0, 1]$, e

que possui um valor máximo para $E_{max} = 1$ e um valor mínimo para $E_{min} = 1/N$, ou seja, $p_1 = 1, p_2 = p_3 = \dots = 0$ implica que $E_{max} = 1$ (ordem total); $p_1 = p_2 = \dots = p_n = 1/N$ implica que $E_{min} = 1/N$ (desordem total).

3.3 Modelando sistemas com a energia de informação

Para aplicar os conceitos de energia de informação em sistemas atômicos e moleculares é necessário definir a distribuição de probabilidade discreta p_i para cada átomo, que é a razão da ocupação das bandas de valência $(N_{ocu})_i$ do átomo i com o número total de elétrons de valência N_{val} [45], ou seja,

$$p_i = \frac{(N_{ocu})_i}{N_{val}} \quad (3.19)$$

com $N_{val} = \sum_i (N_{ocu})_i$. O valor de p_i , então, está limitado ao intervalo $[0, 1]$ e, assim, possui uma natureza probabilística (conforme existe na energia de informação).

A energia de informação pode ser introduzida como uma medida de correlação eletrônica em sistemas atômicos e moleculares, porque ela varia entre dois extremos. Para o hidrogênio, por exemplo, em que $p_1 = 1$, a energia de informação é igual a um. Isso significa que existe uma certeza no resultado, ou seja, a energia de correlação é zero e não há informação faltando [23]. Caso haja muitos elétrons, todos eles têm probabilidades iguais $p_1 = p_2 = \dots = p_i = 1/N$, ou seja, a energia de informação diminui na medida em que o número de elétrons aumenta. A interpretação desse resultado é que o sistema fica desordenado (aumenta a quantidade de informação faltando) quando o número de elétrons aumenta [23]. A conclusão dessa análise é que a “informação faltando” e o número de elétrons estão, de alguma maneira, correlacionados.

Karl Pearson [46] introduziu o que foi chamado em estatística de Coeficiente de Correlação de Pearson. Esse coeficiente calcula a correlação entre duas variáveis X e Y e tem sido usado, por exemplo, nas ciências biológicas para o estudo do DNA [47] e da correlação entre peso e pressão sanguínea com relação à idade [48]. Conforme foi visto na discussão anterior, a energia de informação e o número de elétrons estão correlacionados e o coeficiente de correlação de Pearson pode ser útil na obtenção da energia de correlação. A expressão para o coeficiente

citado acima é

$$\rho(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}, \quad (3.20)$$

em que $\text{cov}(X, Y)$ é a covariância e σ_X é o desvio padrão de X . Esta dissertação não faz uso dessa equação, mas apenas do conceito que está por trás dela: a correlação entre duas variáveis pode ser mensurada. Fazendo a expansão em primeira ordem da série de Taylor de $\rho(X, Y)$, temos

$$\rho(X, Y) \approx \rho(X_0, Y_0) + \frac{\partial \rho}{\partial X}(X_0, Y_0)(X - X_0) + \frac{\partial \rho}{\partial Y}(X_0, Y_0)(Y - Y_0). \quad (3.21)$$

Chamando X de \mathbf{E} e Y de Z (número de elétrons), pode-se ver que a correlação pode ser escrita como

$$\rho(\mathbf{E}, Z) \approx a\mathbf{E} + bZ + c, \quad (3.22)$$

cujos parâmetros a , b e c são constantes. Assumiremos que a energia de informação pode ser escrita em função da correlação da seguinte forma $E_{corr} = K\rho(\mathbf{E}, Z)$, em que K é uma constante com dimensão de energia. A energia de correlação, então, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{corr} = a'\mathbf{E} + b'Z + c'. \quad (3.23)$$

A energia de informação \mathbf{E} , de acordo com a Eq. 3.18, pode ser reescrita a partir da distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos como,

$$\mathbf{E} = \sum_A \sum_{i=1}^k \left(\frac{\gamma_i}{N} \right)^2 \quad (3.24)$$

cuja primeira somatória se estende sobre todos átomos na molécula e a segunda sobre os orbitais atômicos, γ_i é o número de ocupação do i -ésimo orbital atômico e N é o número de elétrons no átomo ou na molécula.

Capítulo 4

Resultados

O principal objetivo deste capítulo é apresentar os resultados para a energia de correlação obtida para *clusters* de Lítio Li_n ($n \leq 8$) usando a teoria da informação apresentada nos capítulos anteriores. Entretanto, inicialmente vamos analisar as estruturas bem como a distribuição de cargas nos orbitais desses *clusters* e posteriormente serão apresentados alguns resultados preliminares, sobre energia de informação, de sistemas moleculares. Este procedimento serviu para certificar que a metodologia utilizada em nosso problema específico iria funcionar adequadamente. Para tal, a energia de informação foi obtida a partir de um cálculo de Hartree-Fock utilizando o pacote Gaussian. O cálculo Hartree-Fock nos fornece a distribuição de elétrons nos orbitais. Essa informação é utilizada para construir a função γ_i da Eq. (3.24), função que foi utilizada na construção da energia de informação.

4.1 Análise estrutural dos *clusters* de Lítio

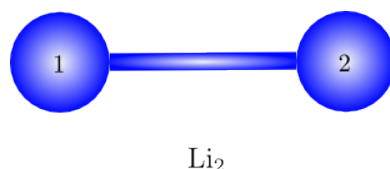


Figura 4.1: Estrutura mais estável do *cluster* de Li_2 .

O primeiro *cluster* a ser analisado foi o Li_2 . A geometria otimizada é linear, conforme a Fig. 4.1. Seus átomos estão separados por uma distância de 2.79 Å. O valor experimental

para essa distância é de 2.67 Å. Portanto, um erro de 4% [49]. A distribuição dos elétrons nos orbitais do átomo de Li usando cálculo Hartree-Fock é dado por $[core]2s(0.97)2p(0.03)$. Assim, dois elétrons do átomo estão no orbital $1s^2$ (chamado de $[core]$) enquanto um elétron está no orbital $2p$. Eles não estão carregados.

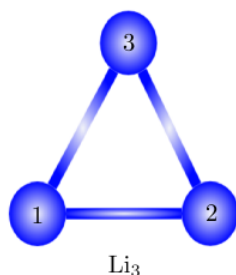


Figura 4.2: Estrutura mais estável do *cluster* de Li_3 .

Já o Li_3 possui uma estrutura triangular conforme a Fig. 4.2. A distância de cada átomo em Å está mostrado na matriz 4.1, cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . O valor experimental para a distância entre os átomos 3 e o 1 (que é a mesma entre os átomos 3 e 2) é de 2.73 Å e entre os átomos 1 e 2 a distância é de 3.20 Å [50]. Temos, assim, erros de 4.4% e 1.6%, respectivamente. Os átomos 1 e 2 possuem a seguinte distribuição $[core]2S(0.93)2p(0.18)3d(0.01)$; já o átomo 3 possui a seguinte distribuição $[core]2S(0.54)2p(0.20)3d(0.01)$. Eletricamente o átomo 3 está carregado negativamente enquanto os átomos 1 e 2 estão carregados positivamente de forma que a carga total é zero.

$$\left(\begin{array}{c|ccc} & 1 & 2 & 3 \\ \hline 1 & 0.00 & & \\ 2 & 3.25 & 0.00 & \\ 3 & 2.85 & 2.85 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.1)$$

O Li_4 possui estrutura tetraédrica conforme a Fig. 4.3. A distância entre cada átomo em Å está especificado na matriz 4.2 cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . A literatura apresenta o mesmo valor para a distância entre os átomos 1 e 4, 1 e 3, 2 e 4 e entre os átomos 2 e 3, com valor de 2.98 Å. E também apresenta a distância

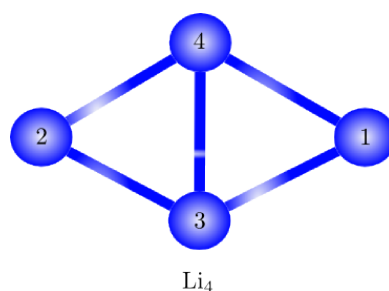


Figura 4.3: Estrutura mais estável do *cluster* de Li₄.

entre os átomos 4 e 3 de 2.63 Å [15]. Os erros dos valores obtidos com os da literatura são de 5.7% e 0.7%, respectivamente. Os átomos 1 e 2 possuem a mesma configuração eletrônica $[core]2S(1.22)2p(0.05)$. Já os átomos 3 e 4 também possuem a mesma configuração eletrônica $[core]2S(0.60)2p(0.12)$. Encontramos que os átomos 1 e 2 estão carregados com a mesma carga negativa enquanto os átomos 3 e 4 estão carregados com a mesma carga positiva.

$$\left(\begin{array}{c|cccc} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \hline 1 & 0.00 & & & \\ 2 & 5.70 & 0.00 & & \\ 3 & 3.15 & 3.15 & 0.00 & \\ 4 & 3.15 & 3.15 & 2.65 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.2)$$

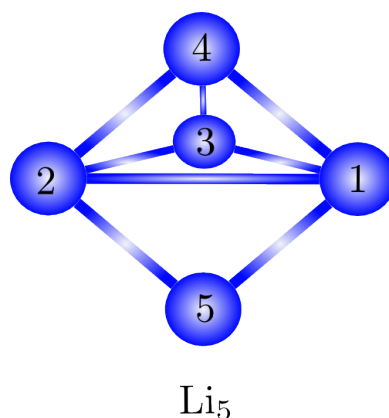


Figura 4.4: Estrutura mais estável do *cluster* de Li₅.

O Li₅ possui a estrutura indicada na Fig. 4.4. A distância em Å entre cada átomo está indicada na matriz 4.3 cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . A literatura [51] apresenta as seguintes distâncias: entre os átomos 1 e 4 2.94 Å, en-

tre os átomos 4 e 2 3.05 Å e entre os átomos 2 e 3 3.02 Å. A comparação com esses valores fornecem erros de 3.4%, 2.98% e 1.36%, respectivamente. A distribuição de elétrons nos orbitais mostram que os átomos 1, 4 e 5 possuem a mesma configuração eletrônica dada por $[core]2S(0.97)2p(0.15)3d(0.01)$, enquanto os átomos 2 e 3 possuem a mesma configuração eletrônica dada por $[core]2S(0.77)2p(0.17)3d(0.03)$. Com relação à distribuição da carga, os átomos 1, 2 e 3 estão carregados positivamente, enquanto os átomos 4 e 5 estão carregados negativamente de forma que a carga total do *cluster* é zero. É interessante notar que o átomo 1 deste *cluster* possui carga muito maior do que qualquer outro átomo do *cluster*.

$$\left(\begin{array}{c|ccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \hline 1 & 0.00 & & & & \\ 2 & 2.82 & 0.00 & & & \\ 3 & 2.82 & 2.98 & 0.00 & & \\ 4 & 3.04 & 3.12 & 3.12 & 0.00 & \\ 5 & 3.04 & 3.12 & 3.12 & 5.12 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.3)$$

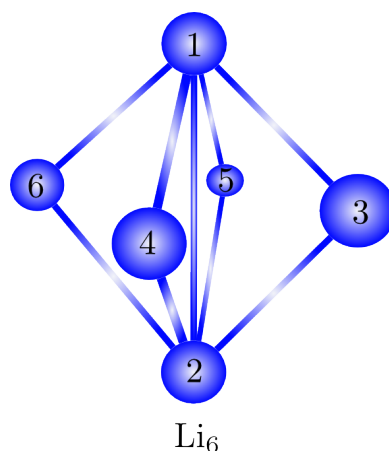


Figura 4.5: Estrutura mais estável do *cluster* de Li₆.

O *cluster* de Li₆ possui a estrutura otimizada mostrada na Fig. 4.5. A distância em Å entre cada átomo é dada pela matriz 4.4, cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . Resultados da literatura [3] apontam para a distância entre os átomos 2 e 6 de 2.81 Å e entre os átomos 1 e 2 de 2.64 Å, portanto, uma diferença de 4.6% e 1.9%, respectivamente, com os nossos resultados. Os átomos 3, 4, 5 e 6 possuem a seguinte configuração eletrônica $[core]2S(1.07)2p(0.06)$. Já os átomos 1 e 2 têm a seguinte configuração

eletrônica $[core]2S(0.48)2p(0.25)3d(0.01)$. Além disso, os átomos 3, 4, 5 e 6 estão carregados com a mesma carga negativa, enquanto os átomos 1 e 2 estão carregados com a mesma carga positiva de forma que a carga total do *cluster* é zero.

$$\left(\begin{array}{c|cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline 1 & 0.00 & & & & & \\ 2 & 2.59 & 0.00 & & & & \\ 3 & 2.94 & 2.94 & 0.00 & & & \\ 4 & 2.94 & 2.94 & 3.74 & 0.00 & & \\ 5 & 2.94 & 2.94 & 3.74 & 5.28 & 0.00 & \\ 6 & 2.94 & 2.94 & 5.28 & 3.74 & 3.73 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.4)$$

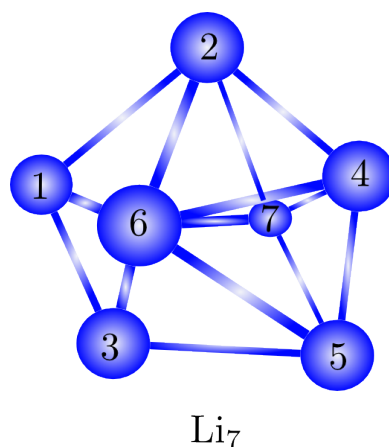


Figura 4.6: Estrutura mais estável do *cluster* de Li₇.

A estrutura otimizada do *cluster* Li₇ é mostrada na Fig. 4.6. A distância entre os átomos em Å é dada pela matriz 4.5, cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . Resultados da literatura [52] especificam a distância de 2.97 Å para os átomos 6 e 4 e a distância de 3.06 Å para os átomos 4 e 5. Os resultados deste trabalho possuem erros de 3% e 4.2%, respectivamente, com relação aos valores da literatura. Também foi obtido a configuração eletrônica dada por $[core]2S(0.90)2p(0.05)$ para os átomos 1 a 5 e a configuração eletrônica $[core]2S(0.92)2p(0.18)3d(0.02)$ para os átomos 6 e 7. Sobre a distribuição de carga, foi encontrado que todos os átomos estão positivamente carregados, exceto o átomo 6 que possui carga negativa que, em módulo, é bem maior do que a dos outros átomos. Apesar disso, a carga total do *cluster* é zero.

$$\left(\begin{array}{c|ccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ \hline 1 & 0.00 & & & & & & \\ 2 & 3.19 & 0.00 & & & & & \\ 3 & 3.19 & 5.16 & 0.00 & & & & \\ 4 & 5.16 & 3.18 & 5.16 & 0.00 & & & \\ 5 & 5.16 & 5.16 & 3.19 & 3.19 & 0.00 & & \\ 6 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 0.00 & \\ 7 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 3.06 & 2.84 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.5)$$

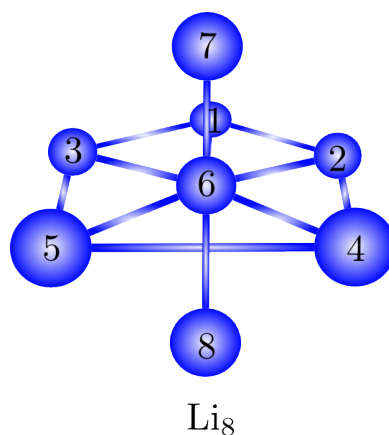


Figura 4.7: Estrutura mais estável do *cluster* de Li₈.

O Li₈ possui a estrutura mostrada na Fig. 4.7 e a distância, em Å, entre os átomos está mostrada na matriz 4.6, cujo elemento ij representa a distância entre o átomo i e o átomo j . Todos os átomos possuem a mesma configuração eletrônica dada por $[core]2S(0.84)2p(0.02)$, a exceção é o átomo 6 que possui a seguinte configuração $[core]2S(1.01)2p(0.74)$. Também encontramos que todos os átomos estão carregados positivamente, exceto o átomo 6 que possui uma carga negativa que, em módulo, é muito superior às cargas dos outros átomos.

$$\left(\begin{array}{c|cccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \hline 1 & 0.00 & & & & & & & \\ 2 & 3.15 & 0.00 & & & & & & \\ 3 & 3.15 & 5.10 & 0.00 & & & & & \\ 4 & 5.10 & 3.15 & 5.10 & 0.00 & & & & \\ 5 & 5.10 & 5.10 & 3.15 & 3.15 & 0.00 & & & \\ 6 & 2.68 & 2.68 & 2.68 & 2.68 & 2.68 & 0.00 & & \\ 7 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 2.56 & 0.00 & \\ 8 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 3.71 & 2.56 & 5.13 & 0.00 \end{array} \right) \quad (4.6)$$

4.2 Sistemas moleculares

A partir dessa seção mostraremos os resultados desse trabalho com relação à energia de formação. Porém, antes de apresentar os resultados para os *clusters* de Lítio, alguns sistemas moleculares serão analisados. Isso será feito com o intuito de certificar se a metodologia adotada está correta, uma vez que existem resultados na literatura para sistemas moleculares e o bom acordo com esses sistemas pode validar os procedimentos adotados. Para exemplificar como os resultados do *cluster* de Lítio foram obtidos, a molécula C_2H_2 será analisada para uma exemplificação minuciosa de como a metodologia é empregada. Resultados HF para a distribuição dos elétrons nos orbitais dessa molécula serão descritos a seguir. Primeiramente, para cada átomo de carbono e de hidrogênio dessa molécula, obtemos a distribuição dos elétrons nos orbitais descritas nas Tabs. 4.1 e 4.2.

NO	Átomo	NA	TO	Ocupação
1	C	1	Cor(1s)	1.99866
2	C	1	Val(2s)	1.00953
3	C	1	Ryd(3s)	0.00494
4	C	1	Ryd(4s)	0.00001
5	C	1	Val(2p)	1.21698
6	C	1	Ryd(3p)	0.00076
7	C	1	Ryd(4p)	0.00014
8	C	1	Val(2p)	0.99773
9	C	1	Ryd(3p)	0.00011
10	C	1	Ryd(4p)	0.00001
11	C	1	Val(2p)	0.99773
12	C	1	Ryd(3p)	0.00011
13	C	1	Ryd(4p)	0.00001
14	C	1	Ryd(3d)	0.00205
15	C	1	Ryd(4d)	0.00000
16	C	1	Ryd(3d)	0.00205
17	C	1	Ryd(4d)	0.00000
18	C	1	Ryd(4d)	0.00000
19	C	1	Ryd(3d)	0.00000
20	C	1	Ryd(3d)	0.00059
21	C	1	Ryd(4d)	0.00006
22	C	1	Ryd(3d)	0.00020
23	C	1	Ryd(4d)	0.00002

Tabela 4.1: Distribuição dos elétrons nos átomos de Carbono. **NO** é o número do orbital; **NA** é o número do átomo; **TO** é o tipo de orbital e **Ocupação** é a ocupação que o orbital possui.

NO	Átomo	NA	TO	Ocupação
47	H	3	Val(1s)	0.76539
48	H	3	Ryd(2s)	0.00093
49	H	3	Ryd(3s)	0.00002
50	H	3	Ryd(2p)	0.00166
51	H	3	Ryd(3p)	0.00011
52	H	3	Ryd(2p)	0.00009
53	H	3	Ryd(3p)	0.00000
54	H	3	Ryd(2p)	0.00009
55	H	3	Ryd(3p)	0.00000

Tabela 4.2: Distribuição dos elétrons nos orbitais do átomo de Hidrogênio. **NO** é o número do orbital; **NA** é o número do átomo; **TO** é o tipo de orbital e **Ocupação** é a ocupação que o orbital possui.

As Tabs 4.1 e 4.2 mostram a configuração efetiva dos elétrons para o átomo de carbono e de hidrogênio (não foi apresentada a ocupação dos orbitais d e f para o hidrogênio, pois é muito pequena, assim como a ocupação do orbital f do carbono). Apresentamos somente a ocupação efetiva dos elétrons de um átomo carbono e de um átomo hidrogênio, uma vez que a ocupação do outro carbono e do outro hidrogênio são idênticas. A configuração de cada átomo de hidrogênio é $1s(0.77)$, enquanto a configuração de cada átomo de carbono é $[core]2s(1.01)2p(3.21)$, com $[core]$ representando os elétrons que não são de valência. Os valores da ocupação dos elétrons nos orbitais mostrados nas Tabs. 4.1 e 4.2 equivalem à função γ_i na Eq. (3.24). Para obter a energia de informação é necessário fazer a soma da divisão de cada um desses valores pelo número de elétrons da molécula. Resultado que antes de ser somado deve ser elevado ao quadrado, conforme mostra a Eq. (3.24), ou seja,

$$E_{inf} = \sum_A \sum_{i=1}^k \left(\frac{\gamma_i}{N} \right)^2 = 2 \left[\left(\frac{1.99866}{14} \right)^2 + \left(\frac{1.00953}{14} \right)^2 + \left(\frac{1.21698}{14} \right)^2 + \left(\frac{0.99773}{14} \right)^2 + \left(\frac{0.99773}{14} \right)^2 + \left(\frac{0.76539}{14} \right)^2 \right]. \quad (4.7)$$

Aqui vale ressaltar três fatores importantes: primeiramente, o número dois presente na multiplicação fora do colchete da Eq. (4.7) surge porque a distribuição eletrônica dos diferentes átomos de carbono são iguais, assim como são iguais as configurações dos diferentes átomos de

hidrogênio (o que geralmente não ocorre); em segundo lugar, foram consideradas somente as ocupações das Tabs. 4.1 e 4.2 que possuem uma contribuição mais significativa para a energia de informação; e por fim, o último parêntese da Eq. (4.7) se refere ao átomo de hidrogênio enquanto todos os outros se referem ao de carbono.

Após a realização da somatória, a energia de informação foi obtida e comparada com valores encontrados na literatura. Esta comparação foi feita com outras moléculas além do C_2H_2 , conforme está mostrado na Tab. 4.3. A Tab. 4.3 também mostra os valores da energia de correlação, definida como $E_{corr} = E_{exa} - E_{HF}$ onde E_{exa} é a energia exata e E_{HF} é a energia de Hartree-Fock. Consideramos como energia exata do sistema a energia total fornecida pelo cálculo de Monte Carlo Quântico. Para a molécula C_2H_2 os valores obtidos das energias foram: $E_{inf} = 0.093$, $E_{HF} = -76.829$ a.u., $E_{exa} = -76.373$ a.u. e $E_{corr} = 0.456$ a.u. Os valores da energia de informação e da energia de correlação foram obtidos para várias moléculas e comparados com resultados da literatura, veja Tab. 4.3.

MOLÉCULA	E_{inf} [23]	E_{inf} (Este trabalho)	E_{corr} [23]	E_{corr} (este trabalho)
CH_3OH	0.082	0.081	0.592	0.592
CH_3OCH_3	0.053	0.053	0.840	0.841
CH_3CHO	0.059	0.059	0.779	0.798
C_2H_4O	0.059	0.056	0.780	0.805
C_2H_5OH	0.054	0.054	0.838	0.843
HCN	0.100	0.101	0.461	0.488
N_2H_4	0.081	0.081	0.593	0.607
CH_2CHCN	0.048	0.048	0.899	0.947
$((CH_3)_3N$	0.038	0.038	1.066	1.074
CH_3NH_2	0.075	0.075	0.602	0.570
C_2H_4NH	0.056	0.066	0.785	0.782
C_2H_2	0.093	0.093	0.473	0.456
CH_4	0.124	0.135	0.322	0.288
C_4H_6 (<i>Trans – butadieno</i>)	0.042	0.042	0.958	0.954
C_4H_6 (<i>2 – buteno</i>)	0.042	0.043	0.958	0.954
C_4H_8 (<i>Ciclobutano</i>)	0.039	0.039	1.014	1.001
C_4H_{10} (<i>Trans – butano</i>)	0.037	0.037	1.068	1.040
C_4H_8 (<i>Isobutano</i>)	0.039	0.041	1.014	0.998
C_3H_4	0.061	0.058	0.727	0.704
C_4H_{10} (<i>Isobutano</i>)	0.037	0.037	1.068	1.042
C_5H_{12}	0.030	0.034	1.282	1.298
$CH_2(NH_2)_2$	0.054	0.054	0.839	0.854
$CH_2 = NH$	0.086	0.085	0.535	0.523
$CH_2 = N - CH_3$	0.055	0.055	0.786	0.779
HN=NH	0.092	0.093	0.525	0.567

Tabela 4.3: Valores da energia de informação (E_{inf}), que é adimensional, e da correlação eletrônica (E_{corr}), em unidades atômicas (a.u.), para diversas moléculas. Para comparação incluímos os resultados de Muhajeri *et al.* [23].

4.3 Clusters de Lítio

Podemos concluir que os procedimentos adotados, bem como a metodologia empregada, estão validados, porque os resultados obtidos anteriormente concordam com os resultados conhecidos da literatura. Em seguida, aplicaremos os procedimentos descritos anteriormente para estudar um problema original do ponto de vista da aplicação dessa metodologia, que é um sistema formado por *clusters* de Lítio Li_n ($n \leq 8$). Iniciamos realizando a aplicação do método HF para o cálculo da distribuição dos elétrons nos orbitais da mesma forma que fizemos antes para as moléculas cujos resultados estão nas Tabs. 4.1 e 4.2. Como exemplo, apresentamos a distribuição dos elétrons para o *cluster* formado por dois átomos de Li. Para o primeiro átomo

temos a seguinte configuração.

NO	Átomo	NA	TO	Ocupação
1	Li	1	Cor(1s)	1.99974
2	Li	1	Val(2s)	0.96558
3	Li	1	Ryd(3s)	0.00005
4	Li	1	Ryd(4s)	0.00000
5	Li	1	Ryd(5s)	0.00000
6	Li	1	Ryd(2p)	0.03429
7	Li	1	Ryd(3p)	0.00002

Tabela 4.4: Distribuição dos elétrons nos orbitais do primeiro átomo de Lítio. **NO** é o número do orbital; **NA** é o número do átomo; **TO** é o tipo de orbital e **Ocupação** é a ocupação que os elétrons possuem no orbital.

Para o segundo átomo nesse *cluster* a distribuição de seus elétrons é dada por

NO	Átomo	NA	TO	Ocupação
40	Li	2	Cor(1s)	1.99974
41	Li	2	Val(2s)	0.96558
42	Li	2	Ryd(3s)	0.00005
43	Li	2	Ryd(4s)	0.00000
44	Li	2	Ryd(5s)	0.00000
45	Li	2	Ryd(2p)	0.03429
46	Li	2	Ryd(3p)	0.00002

Tabela 4.5: Distribuição dos elétrons nos orbitais do segundo átomo de Lítio. **NO** é o número do orbital; **NA** é o número do átomo; **TO** é o tipo de orbital e **Ocupação** é a ocupação que o orbital possui.

Neste caso percebe-se que os elétrons estão distribuídos igualmente nos orbitais de cada átomo (fato que não ocorre na medida em que o tamanho do *cluster* aumenta). Vale observar que os valores da ocupação listados nas Tabs. 4.4 e 4.5 referem-se somente aos orbitais ocupados de maneira mais efetiva. Desses resultados podemos tirar as seguintes conclusões: dos quatro elétrons, dois estão no orbital 1s e os outros dois elétrons nos orbitais 2s. Esses resultados também podem ser visualizados na Tab. 4.6.

Com esses resultados a Eq. (3.24) foi usada para determinar os valores da energia de informação. Estudo de Monte Carlo Quântico e de Hartree-Fock foram feitos para obter a energia de correlação. Todos esses dados foram obtidos e estão mostrados na Tab. 4.7.

Análise da Distribuição Eletrônica		
Caroço	3.99948	(99.9870 % de 4)
Valência	1.93116	(96.5579 % de 2)
Base Natural Mínima	5.93064	(98.8440 % de 6)
Base Natural de Rydberg	0.06936	(1.1560 % de 6)

Tabela 4.6: Distribuição dos elétrons nos orbitais do *cluster* de Lítio. Caroço representa os elétrons no orbital $1s$, valência representa os elétrons no orbital $2s$, base natural mínima representa os elétrons distribuídos nos orbitais $1s$ e $2s$ e base natural de Rydberg representa os elétrons distribuídos nos outros orbitais por causa de sua natureza ondulatória.

CLUSTER	E_{HF}	E_{MCD}	E_{corr}	E_{inf}
Li ₂	-14.870	-14.989	-0.119	0.274
Li ₃	-22.319	-22.491	-0.172	0.174
Li ₄	-29.759	-30.012	-0.253	0.137
Li ₅	-37.214	-37.533	-0.319	0.103
Li ₆	-44.656	-45.061	-0.405	0.090
Li ₇	-52.113	-52.589	-0.476	0.076
Li ₈	-59.567	-60.107	-0.540	0.067

Tabela 4.7: Energias obtidas utilizando Hartree Fock (E_{HF}), Monte Carlo de Difusão (E_{MCD}), energia de correlação (E_{corr}) (definida aqui como $E_{corr} = E_{MCD} - E_{HF}$) e a energia da informação (E_{inf}) para vários tamanhos de *clusters* de Li. Todas energias estão em unidades atômicas, com exceção da energia de informação que é adimensional.

Vale lembrar que a equação que queremos obter é

$$E_{corr} = aE_{inf} + bZ + c. \quad (4.8)$$

A partir dos dados da Tab. 4.7, o seguinte sistema de oito equações foi obtido tendo como referência a Eq. (4.8):

$$\begin{aligned}
-0.119 &= a(0.274) + b(6) + c \\
-0.172 &= a(0.174) + b(9) + c \\
-0.253 &= a(0.137) + b(12) + c \\
-0.319 &= a(0.103) + b(15) + c \\
-0.405 &= a(0.090) + b(18) + c \\
-0.476 &= a(0.076) + b(21) + c \\
-0.540 &= a(0.067) + b(24) + c
\end{aligned} \quad (4.9)$$

Podemos reescrever a Eq. (4.8) como

$$y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_0. \quad (4.10)$$

O sistema de equações (4.9) pode ser reescrito matricialmente usando as nomenclaturas da Eq. (4.10) na seguinte maneira

$$\begin{bmatrix} n & \sum_i X_{1i} & \sum_i X_{2i} \\ \sum_i X_{1i} & \sum_i X_{1i}^2 & \sum_i X_{1i}X_{2i} \\ \sum_i X_{2i} & \sum_i X_{1i}X_{2i} & \sum_i X_{2i}^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i y_i \\ \sum_i y_i X_{1i} \\ \sum_i y_i X_{2i} \end{bmatrix}$$

somatória em i se estende sobre cada uma das sete equações da Eq. (4.9) e a letra n equivale ao número de equações que se deseja resolver. Ao substituir as variáveis, podemos encontrar o seguinte sistema

$$\begin{bmatrix} 7 & 0.921 & 105 \\ 0.921 & 0.153 & 11.228 \\ 105 & 11.228 & 1827 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -2.284 \\ -0.239 \\ -40.200 \end{bmatrix}$$

Esse sistema foi resolvido e os parâmetros encontrados foram $b_1 = 0.151$, $b_2 = -0.022$ e $b_0 = -0.016$. A equação da energia de correlação para os *cluster* de Lítio, então, pode ser escrita como

$$E_{corr} = 0.151E_{inf} - 0.022Z - 0.016. \quad (4.11)$$

A exatidão desta equação pode ser verificada ao substituir nela o valor da energia de informação e do número de elétrons encontrados na Tab. 4.7. A finalidade de tal procedimento é obter o valor da energia de correlação prevista. Estes resultados estão mostrados na terceira coluna da Tab. 4.8 e estão comparados com as energias de correlação exatas mostradas na segunda coluna da mesma tabela.

Esses resultados podem ser melhor visualizados na Fig. 4.8. A linha sólida representa a energia de correlação exata, enquanto os pontos representam a energia de correlação obtida a partir da energia de informação. É bem claro a partir do gráfico que os resultados obtidos para a energia de correlação estão em razoável acordo com aqueles usados para o ajuste da

CLUSTER	E_{exata}	E_{obtida}	Erro
Li ₂	-0.119	-0.107	10%
Li ₃	-0.172	-0.188	9%
Li ₄	-0.253	-0.259	2%
Li ₅	-0.319	-0.331	4%
Li ₆	-0.405	-0.398	2%
Li ₇	-0.476	-0.467	2%
Li ₈	-0.540	-0.534	1%

Tabela 4.8: Energia de correlação exata (E_{exata}), energia de correlação obtida a partir da energia informação (E_{obtida}) para diferentes tamanhos de *clusters* de Lítio. Todas energias estão em unidades atômicas. Fornecemos também o erro relativo percentual.

equação geral para energia de correlação. Dessa forma, nós gostaríamos de estender a validade da equação obtida para a energia de correlação para *clusters* maiores não relacionados no ajuste. Para tal, vamos considerar a energia de ligação, que é uma quantidade com valores experimentais disponíveis na literatura.

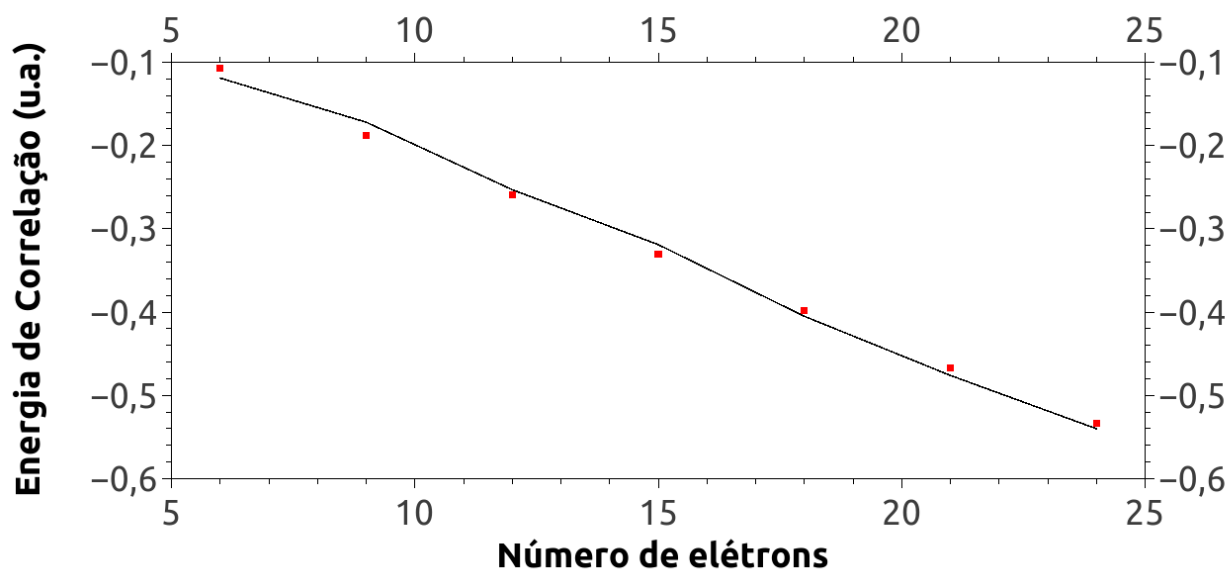


Figura 4.8: Comparação da energia de correlação exata, obtida a partir do método de Monte Carlo Quântico (linha sólida), e a obtida (pontos) por meio da energia de informação; de vários *clusters* de Lítio (Li_n , $n = 1 - 8$).

A energia de ligação de um átomo no *cluster* de Li é definida como

$$E_l = E_t(Li_n) - nE_t(Li), \quad (4.12)$$

onde $E_t(\text{Li}_n)$ é a energia total do cluster de Li de n átomos e $E_t(\text{Li})$ é a energia total do átomo de Li.

CLUSTER	E_{HF}	E_c	E_t	E_l	E_e [21]	Erro
Li ₉	-67.02	-0.60	-67.62	0.96	0.92	4%
Li ₁₀	-74.46	-0.67	-75.13	0.95	0.98	3%

Tabela 4.9: Energias Hartree-Fock (E_{HF}), de correlação (E_c), total (E_t), de ligação obtida via teoria da informação (E_l) e a partir de medidas experimentais (E_e) para *clusters* de Lítio formados por nove e dez átomos. A coluna erro se refere ao erro percentual com relação a energia de ligação obtida via teoria da informação e a energia de ligação obtida experimentalmente. Todas as energias estão em unidades atômicas, exceto as energias de ligação que estão em elétron-volt.

A Tab. 4.9 mostra os valores da energia de ligação E_l para os *clusters* de 9 e 10 átomos obtidos a partir da energia total E_t , calculada usando a energia de correlação E_c (obtida a partir da teoria da informação via Eq. 4.11) mais um cálculo HF que fornece E_{HF} . A Tab. 4.9 também fornece os valores experimentais para comparação. Note que os valores obtidos para a energia de ligação diferem do experimento em no máximo 4%, o que significa que, pelo menos para pequenos *clusters*, a ideia proposta é válida e, portanto, merece crédito e deve ser melhor explorada para sistemas maiores. Uma vantagem clara dessa ideia está na demanda relativa ao custo computacional que é muito menor do que o feito em cálculos convencionais onde métodos *ab-initio* sofisticados são empregados para obter a energia total como *Coupled-cluters*, *full-configuration interaction* e Monte Carlo Quântico, os quais são métodos bem conhecidos de demanda computacional altíssima. Já com a nova metodologia utilizada, nós precisamos de somente um simples cálculo HF.

Capítulo 5

Conclusão e perspectivas futuras

Nesta dissertação obtemos a energia de correlação de diferentes sistemas formados por átomos de Lítio via teoria da informação. Para validar os procedimentos usados, bem como a metodologia empregada, consideramos inicialmente sistemas previamente estudados para depois aplicar no nosso problema de interesse.

Primeiramente, várias moléculas foram estudadas com a finalidade de se obter sua energia exata, de Hartree-Fock, de informação e de correlação. Esses valores puderam ser comparados com os obtidos por Muhajeri *et al.* [23] e percebemos uma boa concordância entre eles. A conclusão é que os procedimentos adotados, bem como a metodologia empregada, foram validados e passaram a ser aplicados para os *clusters* de Lítio.

Esses *clusters* foram estudados visando a obtenção das mesmas informações como anteriormente: energia exata, de Hartree-Fock, de informação e de correlação. Com essas informações pudemos obter uma equação para a energia de correlação para os *clusters* de Lítio. A equação obtida foi analisada e verificamos que ela descreve com precisão as energias de correlação dos *clusters* estudados, uma vez que a comparação com os dados exatos são bem satisfatórios.

A equação da energia de correlação para os *clusters* de Lítio foi testada através da análise de *clusters* de nove e dez átomos, que não foram estudados previamente. A equação da energia de correlação foi usada para encontrar a energia total, necessária para obter a energia de ligação teórica. Ela foi obtida e comparada com os valores experimentais. Percebeu-se que

elas estavam de acordo, o que nos permite concluir que a equação obtida neste trabalho descreve corretamente clusters de até dez átomos.

Essa equação pode ser útil em estudos posteriores para a obtenção da energia de correlação de *clusters* de Lítio não estudados, ou seja, como perspectiva de continuação desse trabalho; a realização de uma análise mais precisa pode verificar quão geral a equação obtida para a energia de correlação é para os *clusters* de Lítio, variando de alguns átomos até o limite de *bulk*.

Outra possibilidade de estudos futuros é obter a equação da energia de correlação para *clusters* de outros elementos químicos. O objetivo disso é fazer uma comparação entre as equações, com a finalidade de identificar similaridades e diferenças. Uma análise nesse sentido pode mostrar se é possível existir uma função universal que descreva a energia de correlação de *clusters* formados por diferentes elementos químicos.

Bibliografia

- [1] DOYE, J. P. K. *The Structure, Thermodynamics and Dynamics of Atom Cluster*. Dissertação de Doutorado em Filosofia - University of Cambridge, Cambridge, 1996.
- [2] ALIVISATOS, A. P. *Science*. **271**, 1996.
- [3] TEMELSO, B.; SHERRILL, C. D. *J. of Chem. Physics*. **122**, 064315, 2005.
- [4] BALLONE, P; ANDREONIA, W. *Metal Cluster*. Wiley, New York, 1999.
- [5] BRACK, M. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 677, 1993.
- [6] HEER, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611, 1993.
- [7] BLANC, J; BONACIC-KOUTECKÝ, M; CHEVALEYRE, J.; DOUGARD, P.; KOUTECKY, J; SCHEUCH, C.; WOLF, J. P.; WOSTE, L. *J. Chem. Phys.* **96**, 1793, 1992.
- [8] BONACIC-KOUTECKÝ, V.; PITTNER, J.; SCHEUCH, C.; GUEST, M. F.; KOUTECKÝ, J. *J. Chem. Phys.* **96**, 7938, 1992.
- [9] DUGOURD, P.; BLANC, J.; BONACIC-KOUTECKÝ, V.; BROYER, M.; CHEVALEYRE, J.; KOUTECKÝ, J.; PITTNER, J.; WOLF, J. P.; WOSTE, L. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2638, 1991.
- [10] BONACIC-KOUTECKÝ, V.; FANTUCCI, P.; KOUTECKÝ, J.; *Phys. Rev. B.* **37**, 4369, 1988.
- [11] BONACIC-KOUTECKÝ, V.; FANTUCCI, P.; KOUTECKÝ, J. *Chem Rev.* **91**, 1035, 1991.

- [12] KOUTECKÝ, J.; BOUSTANI, I.; BONACIC-KOUTECKÝ, V. *Int. J. Quantum Chem.* **38**, 149, 1990.
- [13] ROUSSEAU, R.; MARX, D. *Chem.-Eur. J.* **6**, 1982, 2000.
- [14] ROUSSEAU, R.; MARX, D. *Phys. Rev. A.* **56**, 617, 1997.
- [15] WHEELER, S. E.; SATTELMAYER, K. W.; SCHLEYER, P. V. R.; SCHAEFER III, H. F. *J. Chem. Phys.* **120**, 4683, 2004.
- [16] SHANNON, C. E. *Bell Syst. Tech.* **27**, 379, 1948.
- [17] CLEMENTI, E. *The J. Chem. Physics.* **38**, 9, 1963.
- [18] WHEELER, S. E.; SATTELMAYER, K. W.; SCHLEYER, P. R.; SCHAEFER, H. F. J. *J. Chem. Physics.* **120**, 10, 2004.
- [19] WU, C. H. *J. Chem. Physics.* **65**, 3181, 1976.
- [20] WU, C. H. *J. Chem. Physics.* **87**, 1534, 1983.
- [21] BRÉCHIGNAC, C.; BUSCH, H.; CAHUZAC, P.; LEYGNIER, J. *J. Chem. Physics.* **101**, 6992, 1994.
- [22] ONICESCU, C. *R. Acad. Sci. Paris A.* **263**, 25, 1966.
- [23] MOHAJERI, A.; ALIPOUR, M. *Intern. Journ. Quantum Information.* **7**, 4, 2009.
- [24] CAMPOS, F. F. *Algoritmos Numéricos*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [25] ASHCROFT, N. W.; MERNIN, N. D. *Solid State Physics*. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [26] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Estados Unidos: Oxford University Press, 1987.

- [27] MEUWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Estados Unidos: Oxford University Press, 1999.
- [28] PRESS, W. H. TEUKOLSKY, S. A. *Computers in Physic.* **11**, 416, 1997.
- [29] KENT, P. R. *C. Techniques and Applications of Quantum Monte Carlo*. Dissertação de Doutorado em Filosofia - Robinson College, University of Cambridge, Cambridge, 1999.
- [30] METROPOLIS, N. J. *Chem. Phys.* **21**, 1087, 1953.
- [31] HAMMOND, B. L.; LESTER, W. A.; REYNOLDS, P. J. *Monte Carlo Methods in Abinitio Quantum Chemistry*. Singapura: World Scientific, 1994.
- [32] MCMILLAN, W. L. *Phys. Rev.* **138**, A442, 1965.
- [33] JASTROW, R. *Phys. Rev.* **98**, 1479, 1955.
- [34] MITAS, L. *Physica B* **237**, 318-320, 1997.
- [35] KALOS, M. H.; LEVESQUE, D.; VERLET, L. *Phys. Rev. A.* **9**, 2178, 1974.
- [36] UMRIGAR, C. J.; NIGHTINGALE, M. P.; RUNGE, K. J. *J. Chem. Physics.* **99**, 2865, 1993.
- [37] REYNOLDS, P. J.; CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *J. Chem. Physics.* **77**, 5593, 1982.
- [38] VEDRAL, V. *Introduction to Quantum Information Science*. Nova York: Oxford University Press, 2006.
- [39] TIMPSON, C. G. *Quantum Information Theory and the foundations of Quantum Mechanics*. Nova York: Oxford, 2004.
- [40] HO, M.; SAGAR, R. P.; WEAVER, D. F.; SMITH, V. H. *Int. J. Quantum Chem. S* **29**, 109, 1995.

- [41] HO, M.; SMITH, V. H.; WEAVER, D. F.; GATTI, C.; SAGER, R. P.; ESQUIVEL, R. O. J. Chem. Phys. **108**, 5469, 1998.
- [42] AMOVILLI, C.; MARCH, N. H. Phys. Rev. A. **69**, 054302, 2004.
- [43] JAYNES, E. T. Phys. Rev. **106**, 4, 1957.
- [44] LEPADATU, C.; NITULESCU, E. Acta Chim. Slov. **50**, 539, 2003.
- [45] MOHAJERI, A.; DAMESH, P. Intern. Journ. Modern Physics C. **18**, 11, 2007.
- [46] PEARSON, K. Proc. of the Royal Soc. of London. **58**, 1895.
- [47] HANE, B. G.; JAGER, K.; DREXLER, H.G. Electrophoresis. **14**, 1993.
- [48] BARLETT, R.F. The Statistician. **42**, 1993.
- [49] HUBER, K. P.; HERZBERG, G. *Molecular spectra and Molecular Structure*. New York: van Nostrand-reinhold, 1978.
- [50] DUGOURD, P.; CHEVALEYRE, J.; BROYER, M.; WOLF, J. P.; WOSTE, L. Chem. Phys. Lett. **175**, 1990.
- [51] MILOVANOVIC, M. Z.; JEROSIMIC, S. V. Int. Journal of Quantum Che. **114**, 2014.
- [52] ALEXANDROVA, A. N.; BOLDYREV, A. I. J. Chem. Theory Comp. **1**, 2005.
- [53] BEDNAREK, S.; SZAFRAN, B.; ADAMOWSKI, J. Phys. Rev. B. **59**, 20, 1999.
- [54] KASTNER, M. A. Physics Today. **46**, 1, 1993.