



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

EMANUEL MELO ISAAC MOREIRA

O efeito da correlação eletrônica em clusters de Boro aromáticos: um estudo via Monte Carlo quântico

Goiânia
2015

EMANUEL MELO ISAAC MOREIRA

O efeito da correlação eletrônica em clusters de Boro aromáticos: um estudo via Monte Carlo quântico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Física da Matéria Condensada, Simulação Computacional

Orientador: Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva

Goiânia
2015

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à minha família, que me apoiou e incentivou durante toda minha jornada acadêmica. Agradeço ao meu pai Gil Diogo Moreira, à minha mãe Telma Melo Isaac Moreira, à minha avó Vanda Melo Isaac, meus irmãos, Gabriella Isaac Moreira e Diogo Elias Araújo Isaac Moreira e ao meu cunhado Tiago Alves Rosa. Agradeço à minha namorada Gabriela Danelli, pelo incentivo e apoio.
- Agradeço ao professor Dr. Ladir Cândido da Silva pela orientação, pela paciência e tranquilidade para ensinar.
- Agradeço aos meus amigos da época da graduação, Állisson Henrique, Dener Poloniatto e Rafael Helerbrock , pela amizade, incentivo e longas batalhas de *War*. Agradeço a todos meus amigos da sala 223, em especial, Andrés Medina e Leandro Tolentino, pelo incentivo e ajuda no estudo da Física.
- Agradeço ao Instituto de Física e ao CNPq.
- Agradeço a Deus, pela imensa graça para comigo.

RESUMO

Neste trabalho combinamos a teoria do funcional da densidade com o método de Monte Carlo quântico para estudar o efeito da correlação eletrônica na estabilidade e na aromaticidade de clusters de boro aniônicos (B_3^- e B_4^-). Verificamos que, em geral, o isômero cíclico é energeticamente mais estável que sua respectiva estrutura linear. Com base no princípio da mínima energia e eletrofilicidade, e máxima dureza, o método Monte Carlo por difusão indicou que o cluster B_3^- é aromático, porém, os resultados para o cluster B_4^- ainda não são conclusivos.

Realizamos também cálculos com a aproximação de Hartree-Fock. Dos resultados obtidos, analisamos o impacto do efeito da correlação nesses clusters e verificamos que a correlação dos elétrons contribuem significativamente para o potencial de ionização e para a eletroafinidade variando entre 31% e 66% dos seus valores totais.

Palavras - chave: Aromaticidade, Correlação eletrônica, Monte Carlo Quântico.

ABSTRACT

In this work we used a combination of density functional theory and quantum Monte Carlo methods to study the effect of electron correlation on stability and aromaticity of anionic Boron clusters (B_3^- and B_4^-). We found that, in general, the cyclic isomer is energetically more stable than its open linear counterpart. Based on principles of minimum energy and electrophilicity, and maximum hardness, diffusion Monte Carlo indicates that B_3^- cluster is aromatic, however, the results are not conclusive with respect to the B_4^- cluster. Calculations were also performed within the Hartree–Fock approximation. From the obtained results, we analysed the impact of the electron correlation effects in these clusters and found that the correlation of the electrons contributes significantly to the ionization potential and electron affinities varying between 31% and 66% of their total values.

Key - words: Aromaticity, Electronic correlation , Quantum Monte Carlo.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1:** Estruturas de mais baixa energia para o *cluster* B_3^- , cíclico (esquerda) e linear (direita). A distância das ligações estão em Å. 41
- Figura 3.2:** Estruturas de mais baixa energia para o *cluster* B_4^- , cíclico (esquerda) e linear (direita). A distância das ligações estão em Å. 41
- Figura 3.3:** Energia total HF em função do conjunto de funções base do tipo aug-cc para o *cluster* B_4^{2-} , aromático e linear. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Energia total para diferentes conjuntos de funções base, energia total extrapolada para o conjunto de funções base infinito Y_{CBS} e o respectivo χ^2 para as estruturas cíclicas.	41
Tabela 3.2:	Energia total para diferentes conjuntos de funções base, energia total extrapolada para o conjunto de funções base infinito Y_{CBS} e o respectivo χ^2 para as estruturas lineares.	42
Tabela 3.3:	Energia do estado fundamental (em a.u) dos <i>clusters</i> B_3 e B_4 com HF_{CBS} , B3LYP/6-311+G* e DMC, e os respectivos valores do potencial de ionização (IP) e eletroafinidade (EA). Os dígitos entre parênteses são valores estimados do erro padrão de DMC nas últimas casas decimais.	43
Tabela 3.4:	Índices aromáticos (em a.u) para a energia do estado fundamental E, dureza η e “ <i>electrophilicity</i> ” η para os <i>clusters</i> B_3^- e B_4^- com HF_{CBS} , B3LYP/6-311+G* e DMC. E contribuição da correlação eletrônica Δ_{cor}	44

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	10
1.1 A aromaticidade em <i>clusters</i> de boro	10
Capítulo 2: Fundamentação teórica	13
2.1 O Método de Hartree-Fock	16
2.2 O Método DFT	19
2.3 O Método de Monte Carlo Quântico	22
2.3.1 Integração de Monte Carlo	23
2.3.2 Amostragem de Metropolis	24
2.3.3 O Método de Metropolis	26
2.3.4 O Método de Metropolis Generalizado	27
2.3.5 Monte Carlo Quântico Variacional	28
2.3.5.1 Os termos u , χ e f no fator de Jastrow	30
2.3.6 Monte Carlo Quântico por Difusão	31
2.3.6.1 Função de Green para a equação de Schrödinger	32
2.3.7 Monte Carlo por Difusão Simples	34
Capítulo 3: Resultados	37
3.1 Princípio de máxima dureza, mínima energia e mínima eletrofilicidade.	37
3.2 Detalhes computacionais e análise dos resultados.	39
Capítulo 4: Conclusões e Perspectivas	46

INTRODUÇÃO

A primeira referência à palavra *cluster* foi feita por Robert Boyle em 1661 em seu livro *The Sceptical Chymist* [1]. Iremos apresentar uma breve definição de *cluster* segundo Roy L. Johnston em seu livro *Atomic and molecular clusters*[2]. Podemos dizer que os *clusters* fazem uma ponte entre pequenas moléculas e materiais que chamamos de *bulk*, o termo *cluster* representa um agregado de partículas, átomos ou moléculas numa quantidade da ordem de $(2 - 10^n)$, onde n pode chegar até 6 ou 7). As partículas constituintes do sistema podem formar um sistema de átomos ou moléculas homogêneas, ou podem ser de duas ou mais espécies diferentes formando um sistema heterogêneo.

Clusters são formados pela maioria dos elementos da tabela periódica, por exemplo *clusters* de metal, como cobre, prata e ouro, são encontrados em vitrais, e alguns, como *clusters* de água, são encontrados na atmosfera. Um exemplo bastante conhecido de *cluster* de carbono é o famoso fulereno C_{60} .

O estudo dos “*clusters*” de boro é de fundamental importância e de bastante interesse em química e física pois proporcionam uma verdadeira plataforma de testes para explorar novas moléculas e entender suas ligações químicas. As ligações químicas nesses “*clusters*” estão entre metálicas e covalentes, o que faz com que esses “*clusters*” tenham propriedades bem diferentes do material “*bulk*”. Em geral, as propriedades eletrônicas e estruturais desses “*clusters*” são difíceis de medir, portanto, a modelagem teórica é muito importante para caracterizá-los.

1.1 A aromaticidade em *clusters* de boro

Neste trabalho, estamos interessados em analisar o efeito da correlação eletrônica na aromaticidade de dois pequenos *clusters*: B_3^- e o B_4^- . O boro é o quinto elemento da tabela periódica e possui distribuição $1s^2 2s^2 2p^1$ podendo sofrer hibridização sp^2 na maioria de seus compostos. Os *clusters* de boro representam espécies de ligações covalentes

fracas, e entender a estrutura eletrônica e atômica desses sistemas é importante para o desenvolvimento de uma teoria química unificada para moléculas de ligação covalente [3].

A aromaticidade é um conceito que foi introduzido por August Kekulé em 1865 inicialmente para explicar a estabilidade do benzeno na química orgânica, e que inicialmente era um conceito restrito a moléculas cíclicas orgânicas, mas ao longo dos anos tal conceito tem sido largamente discutido na literatura de química e se estendido para compostos metálicos inorgânicos. O primeiro sistema metálico com característica aromática, o qual possui uma estrutura cíclica de Gálio, foi sintetizado em 1995 por Robinson *et al.* [4], posteriormente estudos computacionais via métodos “*ab initio*” foram feitos para tais compostos [5, 6], surgindo assim um grande interesse no estudo, tanto teórico quanto experimental, da aromaticidade em *clusters* metálicos e em outros compostos inorgânicos. Nesse contexto, surge o interesse no estudo experimental e teórico da aromaticidade em *clusters* de boro e hidretos de boro, assim, atualmente, temos na literatura resultados capazes de explicar suas estruturas geométricas e propriedades moleculares e espectroscópicas. Dentre os vários artigos a respeito de *clusters* de boro na literatura, citamos aqui alguns que apresentam resultados computacionais a respeito de sua aromaticidade/antiaromaticidade, e que relatam a preferência desses *clusters* de apresentarem estruturas planares. Alguns artigos também apresentam resultados experimentais obtidos com espectroscopia fotoeletrônica no estudo da aromaticidade desses *clusters*. Resultados experimentais e teóricos são encontrados também tanto para pequenos *clusters* como B_3 , até aglomerados maiores, como B_{15} , com suas respectivas estruturas iônicas [3, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

O conceito de aromaticidade tem sido bastante discutido ao longo dos anos na literatura científica e mesmo assim não se tem uma definição precisa para tal conceito. Uma definição bem aceita para aromaticidade é a seguinte: “*Uma molécula aromática porta elétrons que possuem liberdade para circular em arranjos cíclicos de átomos conectados por ligações idênticas, as quais são ressonâncias híbridas de ligações simples e duplas, que caracterizam uma estabilidade química maior se comparada a uma molécula similar não aromática. Essa molécula aromática possui estrutura planar e porta $(4n + 2, n \geq 0)$ elétrons π em um único anel. Por outro lado, uma molécula antiaromática contém $4n$ ($n \neq 0$) elétrons π em uma estrutura cíclica planar ou quase planar, com ligações simples e duplas alternadas* [13, 14].

Em geral, o tipo de aromaticidade pode ser definido de acordo com o tipo de elétrons envolvidos nas ligações atômicas, podendo ser do tipo π ou σ . A maioria dos compostos orgânicos apresentam somente um tipo de aromaticidade, que é o tipo π . Em sistemas metálicos é comum a aromaticidade ser do tipo σ , e até mesmo múltipla, ou seja, estruturas com aromaticidade σ e π . As estruturas de boro que analisamos neste trabalho (B_3^- , B_4^-) apresentam múltipla aromaticidade, do tipo σ e π [3].

Estimamos a aromaticidade dos *clusters* B_3^- e B_4^- considerando um método

baseado na diferença de energia entre dois sistemas: em um desses sistemas os elétrons podem estar não localizados, numa estrutura cíclica, enquanto no outro, os elétrons estão numa estrutura linear aberta. Utilizaremos como indicadores da aromaticidade do sistema três grandezas: energia total E , dureza (“hardness”) η , e “electrophilicity” ω . Esse método será discutido com mais detalhes na seção de resultados deste trabalho.

De maneira geral, muitos estudos experimentais e teóricos tem sido feitos com *clusters*, porém pouca atenção tem sido dada ao efeito da correlação eletrônica na estabilidade e na aromaticidade de determinados sistemas devido à dificuldade de um tratamento correto para a esse efeito. Um dos métodos teóricos mais utilizado para o tratamento de propriedades físico-química de *clusters* é o *Density Functional Theory* (DFT), porém sabe-se que o método DFT possui uma imprecisão nos resultados devido a aproximação que deve ser feita no termo Troca-correlação (XC). Outros métodos como *Full Configuration Interaction* (FCI) e *Coupled-Cluster*(CC) nos retornam resultados com bastante precisão, porém esses métodos são limitados pelo tamanho do sistema e necessitam de um custo computacional que cresce com o número de elétrons do sistema. Para FCI esse custo cresce com $N!$ e para CC cresce com N^5 a N^7 , onde N é o número de elétrons. O método de MCQ resolve estocasticamente a equação de Schrödinger para muitos corpos e apresenta bastante precisão, com um bom custo computacional, da ordem de N^2 a N^3 , para se obter resultados que levam em conta a correlação eletrônica para *clusters*, e diferentemente dos outros métodos, o método de MCQ, a princípio, não tem dependência com um conjunto de funções base mas requer uma boa precisão numérica para os orbitais que definem a estrutura nodal da função de onda. Monte Carlo Quântico nos fornece resultados bastante precisos para a energia eletrônica que pode conter de 90 a 100% da correlação eletrônica, dependendo da aproximação que é usada em MCQ, assim os resultados de MCQ nos fornecem uma eficiente referência que pode ser usada para comparação com outros métodos.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Antes de introduzir os métodos, propriamente ditos, vamos apresentar o problema eletrônico, a aproximação de Born-Oppenheimer, o formalismo que iremos utilizar e o princípio variacional [15].

Nosso interesse central é de encontrar uma solução aproximada para a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (2.1)$$

em que H é o operador Hamiltoniano do sistema composto por núcleos e elétrons, descritos pelos vetores posição \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente, e é dado, em unidades atômicas, por

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

sendo:

$$r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|; \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|; \quad R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|.$$

A primeira aproximação a se fazer, a qual é central em química quântica, é a aproximação de Born-Oppenheimer. Qualitativamente, esta aproximação leva em conta que o movimento dos núcleos é muito mais lento que o movimento dos elétrons devido as massas dos núcleos serem muito maiores que a dos elétrons. Considera-se, então, os elétrons do sistema se movendo em um campo devido a um núcleo fixo. Com essa aproximação o segundo termo da equação 2.2, que corresponde ao termo de energia cinética do núcleo pode ser tratado separadamente, e o termo de repulsão entre os núcleos pode ser considerado constante, de tal forma que na função de onda. Os termos que sobram descrevem o movimento de N elétrons em um campo devido a M núcleos

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Assim, a solução da equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico,

$$H_{ele}\Phi_{ele} = \varepsilon_{ele}\Phi_{ele}, \quad (2.4)$$

é a função de onda eletrônica

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.5)$$

A função de onda eletrônica depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. A energia eletrônica também depende parametricamente das coordenadas dos núcleos, no sentido de que um novo arranjo dos núcleos resultará em uma função de onda com coordenadas eletrônicas diferentes, porém as coordenadas dos núcleos não aparecem explicitamente na função de onda eletrônica.

A energia total deve incluir o termo de repulsão dos núcleos, termo esse que é constante,

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.6)$$

O Hamiltoniano eletrônico, equação 2.3, depende somente das coordenadas espaciais dos elétrons, porém para uma descrição completa do elétron é necessário especificar seu spin. Introduzimos duas funções de spin, $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, as quais representam spin “up” e “down”, respectivamente, onde ω é uma variável de spin não especificada, que facilitará a especificação de que as funções de spin formam um conjunto completo e são ortonormais,

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad \text{ou} \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1,$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad \text{ou} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

Nessa notação o elétron é descrito pelas coordenadas espaciais \mathbf{r} e pela coordenada de spin ω . Denotamos essas quatro coordenadas por \mathbf{x} .

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}.$$

A função de onda para um sistema de N elétrons será

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N).$$

Temos ainda a condição do princípio de anti simetria da função de onda para férmions: *Uma função de onda de vários elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma troca de coordenada de \mathbf{x} (tanto espacial como de spin) de quaisquer dois elétrons.*

Ou seja:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N).$$

Logo, a função de onda exata não deve somente satisfazer à equação de Schrödinger, mas deve ser antissimétrica também.

Agora vamos definir as funções de onda que chamaremos de *spin-orbitais*, bem como os *orbitais espaciais*. Um orbital espacial $\phi_i(\mathbf{r})$ é uma função do vetor posição \mathbf{r} que descreve a distribuição espacial de um elétron de tal forma que $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em um elemento de volume $d\mathbf{r}$.

Assumimos que os orbitais espaciais formam um conjunto completo de funções ortonormais

$$\int d\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij},$$

de tal forma que podemos expandir qualquer função $f(\mathbf{r})$ em termos de $\phi_i(\mathbf{r})$

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \phi_i(\mathbf{r}).$$

Escrevemos os spin-orbitais $\chi(\mathbf{x})$ como o produto do orbital espacial $\phi(\mathbf{r})$ com a função de spin, que pode ser $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$. Para cada orbital espacial há dois spin orbitais diferentes, um com spin “up” e outro com spin “down”

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.7)$$

Sempre trabalharemos com um conjunto finito de $\phi_i(\mathbf{r})$, $\{\phi_i(\mathbf{r})|i = 1, 2, 3 \dots K\}$ com isso o conjunto de spin-orbitais irá até $2K$ $\{\chi_i(\mathbf{x})|i = 1, 2, 3 \dots 2K\}$. Como os orbitais espaciais e as funções de spin são ortonormais, os spin-orbitais também serão,

$$\int d\mathbf{x} \chi_i^*(\mathbf{x}) \chi_j(\mathbf{x}) = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.8)$$

O princípio variacional, o qual será empregado em todos os métodos apresentados a seguir, garante que, dada uma função de onda normalizada, Φ , o valor médio da energia é um limite superior para a energia exata do estado fundamental do sistema,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata}. \quad (2.9)$$

Partindo dessas considerações feitas inicialmente vamos agora apresentar os métodos utilizados neste trabalho. Inicialmente discutiremos o método HF, depois o método DFT e por final o método MCQ.

2.1 O Método de Hartree-Fock

Como a função de onda deve ser antissimétrica, no método de HF [15] a função de onda que descreve o sistema atômico é obtida por meio de um determinante, chamado de *Determinante de Slater*, dado da seguinte maneira:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.10)$$

em que o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização. Uma maneira alternativa de escrever um determinante é através do operador permutação, o qual troca os índices das linhas ou colunas da matriz. Assim, podemos escrever a função de onda HF da seguinte maneira:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \chi_3(\mathbf{x}_3) \dots \}, \quad (2.11)$$

em que \mathcal{P}_i é o operador que gera a i -ésima permutação dos índices de \mathbf{x} , e p_i é o número de trocas realizadas, da forma mais simples, para que a i -ésima permutação volte à sua forma original. Podemos utilizar o determinante de Slater, escrito com o operador permutação, para calcular o valor esperado da energia do sistema, fazendo algumas considerações a respeito da indistinguibilidade dos elétrons. Dessa forma, chegaremos à seguinte equação para a energia:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = E = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle. \quad (2.12)$$

em que os índices a e b representam os spin-orbitais χ_a e χ_b , e h é o hamiltoniano do *core* dado por,

$$h(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla^2_1 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{1A}}. \quad (2.13)$$

O método HF consiste em combinar o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema é descrita por meio do determinante de Slater. Assim, a melhor função de onda que descreve o sistema será aquela que leva o valor esperado da energia a um mínimo. Como nossa função de onda é escrita em termos de spin-orbitais, podemos escrever um funcional energia, de acordo com a equação 2.12, assim, dizemos que a energia é um funcional dos spin-orbitais moleculares

$$E[\chi] = \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (2.14)$$

Devemos minimizar $E[\chi]$, com a condição de que os spin-orbitais sejam ortonormais, $\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$. Para minimizar $E[\chi]$, considerando a ortonormalidade, utilizamos a técnica dos *multiplicadores indeterminados de Lagrange*. Iremos, então, minimizar o funcional $\mathcal{L}[\chi]$, o qual difere de $E[\chi]$ apenas pelo vínculo de que os spin-orbitais sejam ortonormais,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\chi] = & \sum_{a=1}^N \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} \{ \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab} \}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

em que ϵ_{ba} são coeficientes chamados de multiplicadores de Lagrange. Minimizando esse funcional chegamos à equação de HF,

$$f | \chi_a \rangle = \epsilon_a | \chi_a \rangle, \quad (2.16)$$

em que f é o operador de Fock definido da seguinte maneira:

$$f(\mathbf{x}_1) = h(\mathbf{x}_1) + \sum_{b=1}^N [\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) - \mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1)], \quad (2.17)$$

\mathcal{J} e \mathcal{K} são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, definidos da seguinte forma:

$$\mathcal{J}_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\mathbf{x}_2) \right] \chi_a(\mathbf{x}_1), \quad (2.18)$$

$$\mathcal{K}_b(\mathbf{x}_1) \chi_a(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\mathbf{x}_2) \right] \chi_b(\mathbf{x}_1), \quad (2.19)$$

e ϵ_a é o autovalor de energia para o orbital a .

O conjunto único de spin-orbitais obtidos como solução dessa equação são chamados de *spin-orbitais canônicos*. Existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Assim, estas equações devem ser resolvidas de forma acoplada e iterativa (através de aproximações sucessivas). Os χ 's obtidos como solução da equação de HF devem ser os mesmos χ 's que constituem o operador de Fock, isso caracteriza o método de HF como um método *autoconsistente*.

A equação de HF descreve um sistema do ponto de vista formal em termos de um conjunto de spin-orbitais geral $\{ \chi_i \mid i = 1, 2, \dots, N \}$. Porém, para obtermos soluções para ela, devemos ser mais específicos quanto à forma dos spin-orbitais. Temos dois tipos de spin-orbital: o spin-orbital restrito, onde consideramos que cada spin orbital tem a mesma função espacial para as funções de spin α e β , e o spin-orbital não restrito que possui diferentes funções espaciais para α e β . Aqui iremos considerar o método HF restrito para o caso em que o sistema possui camada fechada, ou seja, o sistema possui um número

par de elétrons e cada orbital está ocupado por dois elétrons: um com spin *up* e outro com spin *down*,

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.20)$$

Fazendo essas considerações para HF restrito, obtemos a equação de HF, que agora será espacial, e a equação para o valor da energia média do sistema como,

$$f(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p\phi_p(\mathbf{r}_1), \quad (2.21)$$

$$E = 2 \sum_{p=1}^{N/2} \langle p|h|p \rangle + \sum_{p,q=1}^{N/2} 2 \langle pq|pq \rangle - \langle pq|qp \rangle, \quad (2.22)$$

em que

$$f(\mathbf{r}_1) = h(r_1) + \sum_{q=1}^{N/2} 2\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1) - \mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1) \quad (2.23)$$

é o operador de Fock para camadas fechadas, e $\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1)$ e $\mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1)$ são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, para camadas fechadas, dados por:

$$\mathcal{J}_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_q(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_p(\mathbf{r}_1), \quad (2.24)$$

$$\mathcal{K}_q(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \int \phi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_p(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_q(\mathbf{r}_1). \quad (2.25)$$

Agora que eliminamos o spin, o problema passa a ser o de resolver uma equação diferencial espacial. Para sistemas pequenos, essa equação pode ser resolvida numericamente, porém para sistemas maiores, com muitos elétrons, a solução fica inviável. Uma possibilidade de solução da equação será expandir a parte espacial dos spin-orbitais em um conjunto formado por K funções base conhecidas $\{g_\nu(\mathbf{r}) \mid \nu = 1, 2, \dots, K\}$,

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

em que $C_{\nu p}$ são coeficientes da expansão linear dos orbitais espaciais. Substituindo 2.26 em 2.21, obtemos a equação de Hartree-Fock-Roothan,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.27)$$

no qual definimos a *matriz de superposição* \mathbf{S} e a *matriz de Fock* \mathbf{F} como matrizes formadas pelos seguintes elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1) \quad F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_\mu^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.28)$$

\mathbf{C} é a matriz dos coeficientes da expansão e ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais. Esta equação deve ser resolvida de maneira iterativa e pode ser utilizado o procedimento SCF (*Self Consistent Field*) [15] como algoritmo para solução da equação.

2.2 O Método DFT

O método DFT [16][17] também parte da ideia de que queremos resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para um sistema de N elétrons com a aproximação de Born-Oppenheimer, onde o operador Hamiltoniano é dado, em unidades atômicas, pela equação 2.3. O primeiro termo deste Hamiltoniano representa o operador energia cinética T , o segundo representa o operador potencial externo U , em que o potencial externo é definido como

$$v(\mathbf{r}_i) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|},$$

assim,

$$U = \sum_{i=1}^N v(r_i),$$

e o terceiro termo representa o operador de repulsão eletrônica V_e . Definimos a densidade eletrônica como,

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_N, \quad (2.29)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a função de onda do estado fundamental, tal que a energia total do sistema é dada por $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$. Podemos escrever a energia em termos dos operadores energia cinética, potencial externo e repulsão eletrônica da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | T + V_e + U | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | U | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) [v(\mathbf{r}_1) + v(\mathbf{r}_2) \dots v(\mathbf{r}_N)] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Assim, N e $v(\mathbf{r})$ definem completamente o Hamiltoniano.

O método DFT é baseado em dois teoremas, chamados de teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), enunciados da seguinte forma:

1º Teorema

O potencial externo é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ além de uma constante aditiva.

Assim, com a densidade eletrônica do sistema podemos determinar o potencial externo e o número de elétrons, e conseqüentemente, o hamiltoniano do sistema. Como, para

calcular a energia do sistema temos que resolver a equação de Schrödinger, e a energia é determinada pela densidade eletrônica, dizemos que a energia é um funcional da densidade eletrônica,

$$E_v[\rho] = E.$$

2º Teorema

Existe um funcional de energia $E_v[\rho]$ que possui seu mínimo para a densidade eletrônica exata do sistema, e seu valor corresponde à energia exata do sistema.

Em outras palavras, o segundo teorema nos diz que qualquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, com $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ nos fornece uma energia maior ou igual à energia exata do sistema,

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0.$$

De acordo com a seguinte equação,

$$E_0 = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

podemos definir o funcional universal

$$F[\rho] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle, \quad (2.30)$$

que é um funcional válido para todos sistemas eletrônicos e independe do potencial externo.

A aproximação $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ define seu próprio potencial externo \tilde{v} , hamiltoniano \tilde{H} e função de onda $\tilde{\Psi}$ que pode ser tomada como função de onda tentativa para o problema de interesse, com o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Dessa forma, temos que:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

O funcional $F[\rho]$ pode ser escrito, explicitando o termo de repulsão eletrônica de Coulomb, da seguinte forma:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.32)$$

em que $G[\rho]$, assim como $F[\rho]$, é um funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$. Assim, a equação para o funcional energia fica da seguinte forma:

$$E_v[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Devemos propor uma aproximação para $G[\rho]$, e uma maneira de escrever essa aproximação

é da seguinte forma:

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.34)$$

em que $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e possui a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema interagente e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de correlação e troca de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$, que além do termo de interação elétron-elétron não clássico, possui a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, onde $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem.

Estamos interessados, devido ao princípio variacional, em minimizar o funcional energia sujeito ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Fazemos isso utilizando o *método dos multiplicadores de Lagrange*,

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.35)$$

em que μ é um multiplicador de Lagrange. Utilizando as equações 2.33 e 2.34 podemos escrever

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.36)$$

de tal maneira que podemos chegar à seguinte equação:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \mu \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.37)$$

Escrevendo:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho], \quad (2.38)$$

onde $v_{xc}[\rho]$ é o termo de potencial de troca-correlação,

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = v_{xc}[\rho], \quad (2.39)$$

chegamos à seguinte equação:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + V_{KS}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.40)$$

que é uma equação que se obtém para um sistema de elétrons não interagentes na presença de um potencial externo, no caso V_{KS} .

É possível, de acordo com Kohn e Sham, utilizar um sistema de referência de elétrons que não interagem, no qual não há termos de repulsão elétron-elétron, e para o qual a densidade eletrônica do estado fundamental é exatamente ρ . O Hamiltoniano para esse sistema é

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Para esse sistema deve existir uma função de onda determinantal para o estado funda-

mental na forma de um determinante de Slater, dado por

$$\Phi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1^{KS}(\mathbf{x}_1) & \Phi_2^{KS}(\mathbf{x}_1) & \dots & \Phi_N^{KS}(\mathbf{x}_1) \\ \Phi_1^{KS}(\mathbf{x}_2) & \Phi_2^{KS}(\mathbf{x}_2) & \dots & \Phi_N^{KS}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_1^{KS}(\mathbf{x}_N) & \Phi_2^{KS}(\mathbf{x}_N) & \dots & \Phi_N^{KS}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.42)$$

em que os orbitais são obtidos da equação de Schödinger de um elétron.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right) \Phi_i^{KS} = \epsilon_i \Phi_i^{KS}, \quad (2.43)$$

e a energia cinética é dada por:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Phi_i \rangle. \quad (2.44)$$

Essas equações, chamadas de equações de Kohn-Sham, devem ser resolvidas de maneira autoconsistente. Uma primeira aproximação a se fazer é quanto ao termo de troca-correlação E_{xc} . Podemos considerar a aproximação da densidade local (LDA), a qual considera que a energia de troca-correlação por elétron, para um dado \mathbf{r} , em um gás de elétrons é igual à energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo que tem a mesma densidade que o gás no ponto \mathbf{r} . Outra aproximação que é usada em DFT é a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), a qual expressa o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. O procedimento, após uma escolha adequada para o termos de troca-correlação, é supor uma forma para $\rho(\mathbf{r})$, em seguida, constroi-se V_{KS} e resolvendo as equações de KS, obtém-se uma nova densidade. O processo é repetido até obter-se a convergência da energia dentro do critério pré-estabelecido.

2.3 O Método de Monte Carlo Quântico

A seguir apresentaremos o método de Monte Carlo quântico [18]. *Monte Carlo Quântico* (MCQ) é um conjunto de técnicas que aplicam o Método de *Monte Carlo* (MC) para calcular propriedades quânticas de sistemas de muitos corpos. Uma aplicação clássica do MC é a solução de integrais definidas multidimensionais com condições de contorno complicadas.

2.3.1 Integração de Monte Carlo

Uma maneira aproximada de determinar a integral

$$I = \int_a^b f(x)dx, \quad (2.45)$$

é por meio da fragmentação, em N retângulos de base Δx , da área abaixo da curva definida por $f(x)$. Assim, a integral definida será aproximadamente

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \sum_{i=1}^N f(x_i)\Delta x, \quad (2.46)$$

e Δx pode ser calculado em função dos limites da integração como: $\Delta x = (b - a)/N$. Assim, a equação 2.46 pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = \int_a^b f(x)dx \cong \frac{(b - a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) = (b - a) \cdot \langle f(x) \rangle. \quad (2.47)$$

O melhor resultado para a integral é obtido fazendo N tender ao infinito, assim, a integral é estimada como:

$$I = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{(b - a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i). \quad (2.48)$$

A integral estimada é uma média aritmética da função $f(x)$ para valores de x igualmente espaçados. Porém, para se determinar a média de $f(x)$ não necessariamente os valores de x devem ser igualmente espaçados. A ideia da *integração de MC* é utilizar números aleatórios entre a e b . Porém essa estratégia nem sempre é eficaz, uma vez que os números aleatórios gerados podem representar pontos que não são relevantes para a média, o que aumenta o tempo de cálculo e o erro associado. Utilizamos uma estratégia, chamada *amostragem preferencial* para contornar esse problema. A ideia é utilizar uma função distribuição de probabilidade $w(x)$, definida no domínio $[a, b]$, cujo comportamento é semelhante ao da função que será integrada, $f(x)$. Multiplicando e dividindo a equação 2.45 por $w(x)$ obtemos:

$$\begin{aligned} I &= \int_a^b \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx = \int_a^b g(x) w(x) dx \\ &= \frac{(b - a)}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i)_{w(x)} = (b - a) \cdot \langle g(x) \rangle_{w(x)}, \end{aligned} \quad (2.49)$$

em que o subscrito $w(x)$ indica que os pontos para $g(x)$ são escolhidos de acordo com a densidade de probabilidade $w(x)$. A vantagem é que como $w(x)$ tem um comportamento parecido com o de $f(x)$, o novo integrando $\frac{f(x)}{w(x)}$ passa a ser uma função mais suave que

o integrando original, o que reduz o erro estatístico na determinação da integral. Com a amostragem preferencial, os pontos são escolhidos de acordo com uma probabilidade $w(x_i)$, e a aleatoriedade está contida na geração dos pontos x e na aceitação desse ponto como representativo para a média.

A densidade de probabilidade $w(x)$ deve ser normalizada na região de interesse

$$\int_a^b w(x)dx = 1$$

Isso garante que a densidade de probabilidade gera uma probabilidade finita.

Uma das formas mais populares de mapear regiões significativas para a média a partir de uma distribuição é o algoritmo de Metropolis [19].

2.3.2 Amostragem de Metropolis

Em Monte Carlo, uma das ferramentas mais importante é o caminho aleatório, “*random walk*”, o qual é utilizado como um método para gerar funções densidade de probabilidade. Esse método foi originalmente introduzido por Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller e Teller [19], e desde então, esse algoritmo tem sido utilizado para gerar funções densidade de probabilidade em Mecânica Estatística, e atualmente tem sido muito utilizado em Monte Carlo Quântico.

Em um caminho aleatório, definimos uma entidade matemática chamada “*walker*”, a qual possui atributos que definem completamente o sistema. Esse caminhante, “*walker*”, move-se em um espaço de estados apropriado, através de uma combinação de deslocamentos randômicos a partir de sua posição anterior. Essas sequências de passos formam uma cadeia, “*chain*”.

Consideremos um sistema com N estados possíveis, denotados por S_1, S_2, \dots, S_N . Em um ponto discreto no tempo i temos o estado $x^{(i)}$, por exemplo: $x^{(i)} = S_j$, se o sistema está no estado S_j no tempo i . A sequência de $x^{(i)}$ do tempo zero até o final forma uma cadeia. No caso em que a probabilidade de transição do “*walker*” de estado para estado for independente do tempo e da história, ou seja, se a probabilidade depender somente do estado corrente do sistema e não do estado por onde o caminhante passou, chamamos essa cadeia de Cadeia de Markov, ou “*Markov Chain*”.

A probabilidade do sistema mudar do estado S_j para S_k em um “*time step*”, é definida como

$$P_{kj} \equiv P(x^{(i+1)} = S_k \leftarrow x^{(i)} = S_j). \quad (2.50)$$

A matriz \mathbf{P} deve ser normalizada, ou seja, a soma das linhas da matriz deve ser unitária, isso garante que em uma determinada transição o sistema estará em um dos N

estados permitidos.

$$\sum_{k=1}^N P_{kj} = 1. \quad (2.51)$$

Seja $p_k^{(i)}$ a probabilidade do sistema estar em S_k no tempo i . Podemos representar $\mathbf{p}^{(i)}$ como um vetor coluna

$$\mathbf{p}^{(i)} = \begin{bmatrix} p_1^{(i)} \\ p_2^{(i)} \\ \vdots \\ p_N^{(i)} \end{bmatrix},$$

Com normalização

$$\sum_k p_k^{(i)} = 1.$$

Então, para cada ponto no tempo, o sistema pode se mover de S_j para S_k com probabilidade P_{kj} , e a distribuição de probabilidade irá evoluir como

$$p_k^{(i+1)} = \sum_j P_{kj} p_j^{(i)}, \quad (2.52)$$

que pode se escrita, de forma matricial, como

$$\mathbf{p}^{(i+1)} = \mathbf{P}\mathbf{p}^{(i)}. \quad (2.53)$$

De acordo com essa notação, o sistema evolui a partir da distribuição inicial, da seguinte forma: $\mathbf{p}^{(1)} = \mathbf{P}\mathbf{p}^{(0)}$; o passo seguinte será $\mathbf{p}^{(2)} = \mathbf{P}\mathbf{p}^{(1)} = \mathbf{P}\mathbf{P}\mathbf{p}^{(0)}$, e assim por diante. Depois de m passos, $\mathbf{p}^{(m)}$ está relacionado com $\mathbf{p}^{(0)}$ por

$$\mathbf{p}^{(m)} = \mathbf{P}^m \mathbf{p}^{(0)}, \quad (2.54)$$

e para um tempo suficientemente grande M , $|\mathbf{p}^{(M+1)} - \mathbf{p}^{(M)}| \rightarrow 0$. O que implica na existência de uma distribuição de probabilidade de equilíbrio, \mathbf{p}^* , definida por:

$$\mathbf{p}^* = \mathbf{P}\mathbf{p}^*. \quad (2.55)$$

Uma condição necessária para que o processo atinja o equilíbrio é a ergodicidade. Para que um processo seja ergódico é necessário que todos os possíveis estados tenham uma probabilidade de ser visitado diferente de zero. Generalizando para variáveis contínuas, a probabilidade de mover do ponto x com tempo t para o ponto y e tempo $t + \Delta t$ é denotada por $G(y, x; \Delta t)$, que é a variável contínua análoga à P_{kj} , e a densidade de probabilidade da partícula estar em x com tempo t é $f(x, t)$. Dessa forma, as equações análogas ao caso

discreto são,

$$f(y, t + \Delta t) = \int f(x, t)G(y, x; \Delta t)dx, \quad (2.56)$$

onde no equilíbrio a função distribuição $f^*(y)$ é independente do tempo,

$$f^*(y) = \int f^*(x)G(y, x; t)dx. \quad (2.57)$$

2.3.3 O Método de Metropolis

Consideremos novamente um sistema discreto de N estados e probabilidade de equilíbrio \mathbf{p}^* e que o estado de maior probabilidade seja S_i , então $p_i^* = \max(\mathbf{p}^*)$. A probabilidade do movimento do estado mais provável S_i para qualquer outro estado, por exemplo S_k , é escolhida como sendo: $A_{ki} = p_k^*/p_i^*$, da mesma forma, escolhendo S_j como o segundo estado mais provável, a probabilidade de movimento de S_j para S_k ($k \neq i$) será: $A_{kj} = p_k^*/p_j^*$. Essas probabilidades de transição obedecem a relação $A_{kj} \cdot A_{ji} = A_{ki}$, o que mostra que a probabilidade de mover de i para k é a mesma, independente do caminho. Vamos considerar, para um ensemble muito grande, que ν_i e ν_j sejam as populações correntes dos estados S_i e S_j respectivamente, e que $p_i^* > p_j^*$, assim, a população de walkers ν_j em S_j movem-se para S_i até que seja estabelecido o equilíbrio e $A_{ij} = p_i^*/p_j^* = 1$. Ainda existe um número médio de walkers que podem se mover no caminho contrário, de S_i para S_j , essa quantidade pode ser expressa da seguinte forma: $\nu_i \cdot p_j^*/p_i^* = \nu_i \cdot A_{ji}$. Então, a mudança total na população entre S_i e S_j é,

$$\delta\nu_j = \nu_i \frac{p_j^*}{p_i^*} - \nu_j. \quad (2.58)$$

No caso em que a população do ensemble for tal que $\nu_i/\nu_j = p_i^*/p_j^*$ então $\delta\nu_j = 0$ e o sistema está em equilíbrio. Se $\nu_i/\nu_j > p_i^*/p_j^*$ então $\delta\nu_j > 0$ e a população de S_j aumenta, até que o equilíbrio seja estabelecido, da mesma forma se $\nu_i/\nu_j < p_i^*/p_j^*$, $\delta\nu_j < 0$ e a população em S_j diminui, caminhando também para o equilíbrio. Então, essa escolha para a probabilidade de movimento ($A_{ij} = p_i^*/p_j^*$) conduz corretamente o ensemble para uma distribuição de equilíbrio estável.

Generalizando para o caso contínuo, explicitando o tempo e com as variáveis espaciais \mathbf{x} e \mathbf{y} o algoritmo de Metropolis escolhe a probabilidade de transição tal que:

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \Delta t) = \min\left(\frac{p^*(\mathbf{y}, t + \Delta t)}{p^*(\mathbf{x}, t + \Delta t)}, 1\right), \quad (2.59)$$

ou seja, se o ensemble sai de uma configuração em \mathbf{x} e for para uma em \mathbf{y} o algoritmo de Metropolis aceitará o movimento se $p^*(\mathbf{x}, t + \Delta t) < p^*(\mathbf{y}, t + \Delta t)$.

2.3.4 O Método de Metropolis Generalizado

No método de Metropolis discutido anteriormente cada “walker” se movia de um estado para outro com probabilidade uniforme, já no método de Metropolis Generalizado cada movimento tem uma probabilidade de ser aceito. Agora temos uma probabilidade de tentativa do movimento do estado i para o j , a qual será denotada por T_{ji} , esse movimento tem associado a ele uma probabilidade B_{ji} de ser aceito, o qual deve ser escolhido de tal forma que leve o sistema ao equilíbrio, produzindo \mathbf{p}^* .

Considerando novamente um ensemble grande de walkers com populações ν_i e ν_j dos estados S_i e S_j respectivamente, se $p_j^* < p_i^*$ o número médio de walkers que se movem de j para i é $\nu_j \cdot T_{ij}$, esses movimentos são tentativas e possuem uma probabilidade B_{ij} de serem aceitos, então, o número médio de walkers que se movem de j para i é $\nu_j \cdot T_{ij} \cdot B_{ij}$. Similarmente, o número médio de walkers que se movem no sentido contrário, $i \rightarrow j$, é $\nu_i \cdot T_{ji} \cdot B_{ji}$, de tal forma que o aumento total da população no estado S_j é dado por:

$$\delta\nu_j = T_{ji}B_{ji}\nu_i - T_{ij}B_{ij}\nu_j. \quad (2.60)$$

Quando o sistema equilibra a mudança de população deve ser zero, $\delta\nu_j = 0$, e a equação 2.60 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\nu_j}{\nu_i} = \frac{T_{ji} B_{ji}}{T_{ij} B_{ij}}. \quad (2.61)$$

Sabemos que no equilíbrio $\nu_j/\nu_i = p_j^*/p_i^*$, então, dada a matriz \mathbf{T} , a matriz \mathbf{B} deve satisfazer a seguinte relação:

$$\frac{B_{ji}}{B_{ij}} = \frac{p_j^* T_{ij}}{p_i^* T_{ji}}. \quad (2.62)$$

A equação 2.62 é conhecida como *condição de balanceamento detalhado*.

Uma boa escolha de B_{ij} , que satisfaz 2.62 é a seguinte,

$$B_{ji} = \min\left(1, \frac{T_{ij}p_j^*}{T_{ji}p_i^*}\right), \quad (2.63)$$

e para o caso contínuo a equação 2.63 se torna

$$B(\mathbf{y}, \mathbf{x}; \Delta t) = \min\left(1, \frac{G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; \Delta t)\mathbf{p}^*(\mathbf{y})}{G(\mathbf{y}, \mathbf{x}; \Delta t)\mathbf{p}^*(\mathbf{x})}\right). \quad (2.64)$$

Uma dificuldade encontrada no método é saber a função de transição, $G(\mathbf{y}, \mathbf{x}; \Delta t)$, que gera uma função densidade de probabilidade próxima à \mathbf{p}^* .

2.3.5 Monte Carlo Quântico Variacional

Estamos interessados em resolver a equação 2.1, e o ponto de partida para o cálculo VMC é a escolha de uma função de onda tentativa $|\Psi_T[\eta]\rangle$, que depende de um conjunto de parâmetros $[\eta]$, os quais são variados para se encontrar um mínimo para a energia total do sistema.

O valor esperado do Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\langle H \rangle = \frac{\int \Psi_T^*([\eta], \mathbf{R}) H \Psi_T([\eta], \mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T^*([\eta], \mathbf{R}) \Psi_T([\eta], \mathbf{R}) d\mathbf{R}}, \quad (2.65)$$

multiplicando e dividindo por $\Psi_T([\eta], \mathbf{R})$ podemos escrever o valor esperado da seguinte maneira

$$\langle H \rangle = \frac{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 E_L([\eta], \mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}, \quad (2.66)$$

em que \mathbf{R} representa o conjunto de todas as posições eletrônicas no espaço das coordenadas, e $E_L([\eta], \mathbf{R})$ é definido como a “*Energia Local*” e é dada por:

$$E_L([\eta], \mathbf{R}) = \frac{H \Psi_T([\eta], \mathbf{R})}{\Psi_T([\eta], \mathbf{R})}. \quad (2.67)$$

Essa forma de escrever o valor esperado é conveniente pois agora temos uma integral que é uma média ponderada, onde o peso é a função densidade de probabilidade normalizada dos elétrons $\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}$,

$$E[\Psi_T(\eta, \mathbf{R})] = \frac{\int E_L([\eta], \mathbf{R}) |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} = \langle E_L \rangle_{\Psi^2}, \quad (2.68)$$

que de acordo com a notação utilizada, $\langle E_L \rangle_{\Psi^2}$ significa que está sendo feita uma média de E_L com respeito a $|\Psi|^2$. Outro propósito de se escrever o valor médio do Hamiltoniano em função da energia local é que E_L tem a propriedade de ser uma constante caso $\Psi_T(\eta, \mathbf{R})$ seja uma autofunção de H ,

$$E_L = \frac{H \Psi_T}{\Psi_T} = \frac{E_T}{\Psi_T} \Psi_T = E_T. \quad (2.69)$$

Isso é relevante, pois a energia local pode ter variância zero. Raramente a função de onda tentativa será uma autofunção do Hamiltoniano, mas quanto mais Ψ_T se aproximar da função de onda exata do sistema menor será a variância de E_L . Dessa maneira, podemos claramente perceber que a integral pode ser calculada pelo método de MC, incluindo a técnica de amostragem preferencial,

$$\langle H \rangle = E[\Psi] = \int \left(\frac{H \Psi_T([\eta], \mathbf{R})}{\Psi_T([\eta], \mathbf{R})} \right) \left(\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \right) d\mathbf{R}. \quad (2.70)$$

Comparando com as equações 2.48 e 2.49 vemos que o valor estimado da energia será:

$$E[\Psi] = \langle E_L \rangle_{\Psi^2} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}_i), \quad (2.71)$$

e a variância pode ser calculada como:

$$\sigma^2(E[\Psi]) = \frac{\langle E_L^2 \rangle_{\Psi^2} - \langle E_L \rangle_{\Psi^2}^2}{M - 1}. \quad (2.72)$$

O processo de mapeamento do espaço de coordenadas é controlado pela densidade de probabilidade, e um algoritmo eficiente para mapear as regiões do espaço de coordenadas de forma significativa para a solução da integral, utilizando MC e a amostragem preferencial é o *algoritmo de Metropolis*, discutido nas seções anteriores. O algoritmo de Metropolis decide se o sistema aceitará ou rejeitará uma transição de uma configuração \mathbf{R} para \mathbf{R}' de acordo com a seguinte probabilidade,

$$P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min \left(1, \frac{w(\mathbf{R}')}{w(\mathbf{R})} \right), \quad (2.73)$$

em que $w(\mathbf{R})$ é a densidade de probabilidade dada por:

$$\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}. \quad (2.74)$$

A precisão do Método de MCQV dependerá de quão próximo a função de onda tentativa é da função de onda verdadeira do estado fundamental do sistema. Como estamos trabalhando com um sistema fermiônico, podemos escrever nossa função de onda como uma combinação linear de determinantes de Slater multiplicado por um fator de correlação eletrônica. No método de MCQV a função de onda tentativa é do tipo Slater-Jastrow:

$$\Phi_T(\mathbf{R}) = D_{\uparrow}(\mathbf{R}) D_{\downarrow}(\mathbf{R}) e^{J(\mathbf{R})}, \quad (2.75)$$

onde o primeiro determinante D_{\uparrow} é um determinante de spins pra cima, e o segundo determinante D_{\downarrow} é um determinante de spins para baixo, e o termo $J(\mathbf{R})$ é um fator de correlação eletrônica chamado fator de Jastrow. O fator de Jastrow é dado por uma soma de termos ($u(r_{ij})$) homogêneos e isotrópicos que tratam da correlação elétron-elétron, termos isotrópicos ($\chi_I(r_{iI})$), que tratam da correlação elétron-núcleo, e o termos ($f_I(r_{Ii}, r_{Ij}, r_{ij})$), isotrópicos que correlacionam elétron-núcleo-elétron, onde os termos χ e f estão centrados no núcleo,

$$J(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{r}_I\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}) + \sum_{I=1}^{N_{ions}} \sum_{i=1}^N \chi_I(r_{iI}) + \sum_{I=1}^{N_{ions}} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_I(r_{Ii}, r_{Ij}, r_{ij}). \quad (2.76)$$

A energia de correlação representa uma pequena parte da energia total, porém ela é uma parte extremamente significativa na energia de ligação química, sendo assim, o termo de Jastrow é importante na correção da função de onda. Neste trabalho, as funções de onda tentativa foram extraídas do método DFT.

2.3.5.1 Os termos u , χ e f no fator de Jastrow

Apresentamos a seguir a forma da expansão dos termos u , χ e f [20][21] utilizados na construção do fator de Jastrow. O termo u consiste em uma expansão de potências em r_{ij} até ordem $r_{ij}^{C+N_u}$ e satisfaz a condição de cuspide de Kato [22][23] em $r_{ij} = 0$. A condição de cuspide de Kato determina o comportamento da função de onda de muitos corpos quando dois elétrons, ou um núcleo e um elétron, coincidem no espaço. O termo u possui $C - 1$ derivadas contínuas em L_u (comprimento de corte da função u) e é nulo quando $L_u = r_{ij}$.

$$u(r_{ij}) = (r_{ij} - L_u)^C \times \Theta(L_u - r_{ij}) \times \left(\alpha_0 + \left[\frac{\Gamma_{ij}}{(-L_u)^C} + \frac{\alpha_0 C}{L_u} \right] r_{ij} + \sum_{l=2}^{N_u} \alpha_l r_{ij}^l \right), \quad (2.77)$$

em que Θ é a função de Heaviside, $\Gamma_{ij} = 1/2$ se os elétrons i e j possuem spins opostos e $\Gamma_{ij} = 1/4$ se possuem mesmos spins. Nessa expressão, C determina o comportamento do comprimento de corte. Para $C = 2$, o gradiente de u é contínuo porém a segunda derivada, e por consequência a energia local, são descontínuas. Para $C = 3$ tanto o gradiente de u e a energia local são contínuas.

O termo χ é da seguinte forma:

$$\chi_I(r_{iI}) = (r_{iI} - L_{\chi I})^C \times \Theta(L_{\chi I} - r_{iI}) \times \left(\beta_{0I} + \left[\frac{-Z_I}{(-L_{\chi I})^C} + \frac{\beta_{0I} C}{L_{\chi I}} \right] r_{iI} + \sum_{m=2}^{N_{\chi}} \beta_{mI} r_{iI}^m \right). \quad (2.78)$$

Assumimos que $\beta_{mI} = \beta_{mJ}$ em que I e J são íons equivalentes. O termo envolvendo Z_I , a carga iônica, impõe a condição de cuspide elétron-núcleo para o termo χ . $L_{\chi I}$ é o comprimento de corte para χ .

O termo f é uma expansão para as funções r_{ij} , r_{iI} e r_{jI} que vai para zero quando r_{iI} ou r_{jI} atingem o valor do comprimento de corte:

$$f_I(r_{iI}, r_{iJ}, r_{ij}) = (r_{iI} - L_{fI})^C (r_{jI} - L_{fJ})^C \Theta(L_{fI} - r_{iI}) \Theta(L_{fI} - r_{jI}) \sum_{l=0}^{N_{fI}^{eN}} \sum_{m=0}^{N_{fI}^{eN}} \sum_{n=0}^{N_{fI}^{ee}} \gamma_{lmnI} r_{iI}^l r_{jI}^m r_{ij}^n. \quad (2.79)$$

Para garantir que o fator de Jastrow seja simétrico perante uma troca de elétrons exige-se que $\gamma_{lmnI} = \gamma_{mlnI}$ para quaisquer I, m, l, n , e caso os íons I e J sejam equivalentes tem-se que, $\gamma_{lmnI} = \gamma_{lmnJ}$. O termo f não possui elétron-elétron e elétron-núcleo cúspides, essas

condições levam a:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r_{ij}} \right)_{\substack{r_{ij}=0 \\ r_{iI}=r_{jI}}} = 0 \quad (2.80)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r_{ij}} \right)_{\substack{r_{iI}=0 \\ r_{ij}=r_{jI}}} = 0 \quad (2.81)$$

Os termos α , β e γ que aparecem, respectivamente, nas equações 2.77, 2.78 e 2.79, são parâmetros variacionais que são ajustados durante a simulação de Monte Carlo variacional de tal modo a levar a função de onda, e conseqüentemente a energia, para o estado fundamental.

2.3.6 Monte Carlo Quântico por Difusão

O método de MCQD resolve a equação de Schrödinger dependente do tempo, escrita em tempo imaginário, trocando $\tau \rightarrow it$. A ideia é explorar as semelhanças entre a equação de Schrödinger para tempo imaginário com uma equação de difusão generalizada. A equação de Schrödinger dependente do tempo em unidades atômicas é dada por:

$$i \frac{\partial |\Psi, t\rangle}{\partial t} = H |\Psi, t\rangle. \quad (2.82)$$

Podemos escrever a solução da equação 2.82 como um produto da solução da equação independente do tempo 2.1 e a parte dependente do tempo,

$$|\Psi, t\rangle = e^{iHt} |\Psi, 0\rangle. \quad (2.83)$$

Com a mudança de variável $it \rightarrow \tau$, e escrevendo na representação de coordenadas, temos:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = H \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.84)$$

em que o operador Hamiltoniano do sistema, H , é dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{R}). \quad (2.85)$$

A equação 2.84 é semelhante a uma equação de difusão do tipo:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + kC, \quad (2.86)$$

e utilizando essa analogia, podemos escrever a equação de Schrödinger dependente do tempo com o Hamiltoniano explícito como uma equação de difusão:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) - V(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.87)$$

em que $D = \frac{1}{2}$ é a constante de difusão. Neste trabalho, a função de onda $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ foi primeiramente otimizada usando VMC, depois evoluída em tempo imaginário de acordo com a equação acima.

Uma modificação importante a ser feita em DMC é a troca $V(\mathbf{R}) \rightarrow (V(\mathbf{R}) - E_T)$, assim, a equação 2.87 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) - (V(\mathbf{R}) - E_T) \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.88)$$

com solução

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = e^{-\tau(H-E_T)} \Psi(\mathbf{R}, 0). \quad (2.89)$$

Como o método de MC é um método que resolve integrais, para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo devemos transformá-la em uma equação integral, que é o que faremos na próxima seção apresentando o formalismo da função de Green.

2.3.6.1 Função de Green para a equação de Schrödinger

Para transformar a equação 2.1 para o estado fundamental em uma equação integral, multiplicamos ambos os lados pelo operador que é o inverso do operador Hamiltoniano (H), assim temos:

$$|\Psi_0\rangle = E_0 H^{-1} |\Psi_0\rangle. \quad (2.90)$$

Como o operador H é um operador diferencial, seu inverso será um operador integral.

Introduzindo um conjunto completo $\int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}| d\mathbf{R}$ entre H^{-1} e $|\Psi_0\rangle$ e multiplicando à esquerda por $\langle \mathbf{R}'|$ obtemos a seguinte equação

$$\langle \mathbf{R}' | \Psi_0 \rangle = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{R}' | H^{-1} | \mathbf{R} \rangle \langle \mathbf{R} | \Psi_0 \rangle d\mathbf{R}, \quad (2.91)$$

em que definimos a função de Green associada ao Hamiltoniano como

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \equiv \langle \mathbf{R}' | H^{-1} | \mathbf{R} \rangle, \quad (2.92)$$

de tal forma que temos a seguinte equação integral, no espaço das coordenadas

$$\Psi_0(\mathbf{R}') = E_0 \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \Psi_0(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (2.93)$$

Como não conhecemos a forma exata da função de Green, a solução é resolvê-la numericamente de forma iterativa a partir de um estado inicial $\Psi^{(0)}$ e uma energia tentativa E_T , que se aproximam de Ψ_0 e E_0 respectivamente, através da série de n passos,

$$\Psi^{n+1}(\mathbf{R}') = E_T \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \Psi^{(n)}(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (2.94)$$

Não sabemos a forma explícita da função $G(\mathbf{R}', \mathbf{R})$, mas podemos destacar algumas propriedades interessantes para o Monte Carlo. Uma propriedade é que a função de Green para um operador Hermitiano é simétrica, e como o operador que estamos trabalhando é o Hamiltoniano, nossa função de Green será simétrica $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}) = G(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$. Além disso a função de Green deve ser positiva em todo o espaço e normalizável, isso nos leva a interpretar $G(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ como a probabilidade de transição de \mathbf{R} para \mathbf{R}' no processo de caminho aleatório. Assim a equação 2.94 recebe a seguinte interpretação: Para cada ponto \mathbf{R}' a função de onda é normalizada por E_0 e composta por uma soma sobre todos os outros pontos \mathbf{R} pesados pela probabilidade da partícula se mover de \mathbf{R} para \mathbf{R}' .

A análise que fizemos foi para a equação de Schrödinger independente do tempo, assim, obtemos uma função de Green que também é independente do tempo. Vamos agora explorar a função de Green para a equação de Schrödinger dependente do tempo. Podemos expressar a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, 2.89, como uma expansão em termos das autofunções e dos autovalores do Hamiltoniano, $H\psi_k = E_k\psi_k$,

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \psi_k(\mathbf{R}) e^{-(E_k - E_T)\tau}. \quad (2.95)$$

Para um tempo imaginário τ suficientemente longo, somente o estado fundamental ψ_0 irá contribuir para a função de onda, assim a dependência temporal pode ser removida escolhendo $E_T = E_0$.

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = C_0 \psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k \psi_k(\mathbf{R}) e^{-(E_k - E_0)\tau}, \quad (2.96)$$

então, $\Psi(\mathbf{R}, \tau \rightarrow \infty) \rightarrow C_0 \psi_0$.

Da mesma forma que escrevemos a equação de Schrödinger independente do tempo, na forma integral, podemos escrever uma equação na forma integral para a equação de Schrödinger dependente do tempo imaginário,

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau_2) = \int G(\mathbf{R}', \tau_2; \mathbf{R}, \tau_1) \Psi(\mathbf{R}, \tau_1) d\mathbf{R}. \quad (2.97)$$

Essa função de Green obedece a equação de Schrödinger, assim como a função Ψ ,

$$-\frac{\partial G(\mathbf{R}', \tau_2; \mathbf{R}, \tau_1)}{\partial \tau_2} = (H - E_T)G(\mathbf{R}', \tau_2; \mathbf{R}, \tau_1). \quad (2.98)$$

Para encontrarmos uma expressão para a função de Green dependente do tempo imaginário escrevemos a solução da equação 2.88 envolvendo os tempos τ_1 e τ_2 como:

$$|\Psi(\tau_2)\rangle = e^{-(H - E_T)(\tau_2 - \tau_1)} |\Psi(\tau_1)\rangle, \quad (2.99)$$

em que $e^{-(H - E_T)(\tau_2 - \tau_1)}$ é o operador de propagação temporal. Uma forma de verificar

a validade da solução é substituindo-a em 2.88. Assim, inserindo um conjunto completo $\int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{R}\rangle\langle\mathbf{R}|d\mathbf{R}$ entre o operador de propagação temporal e o estado $|\Psi(\tau_1)\rangle$ e multiplicando os dois lados à esquerda por $\langle\mathbf{R}'|$ obtemos a seguinte expressão:

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau_2) = \int \langle\mathbf{R}'|e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)}|\mathbf{R}\rangle\Psi(\mathbf{R}, \tau_1)d\mathbf{R}. \quad (2.100)$$

Comparando 2.97 com 2.100 temos a seguinte expressão para a função de Green,

$$G(\mathbf{R}', \tau_2; \mathbf{R}, \tau_1) = \langle\mathbf{R}'|e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)}|\mathbf{R}\rangle. \quad (2.101)$$

Como a expressão para a função de Green só depende da diferença entre os tempos imaginários ($\tau_2 - \tau_1 \equiv \delta\tau$), podemos escrever:

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau + \delta\tau) = \int G(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \delta\tau)\Psi(\mathbf{R}, \tau)d\mathbf{R}. \quad (2.102)$$

Essa equação nos mostra que para um tempo τ , o sistema tem uma probabilidade de transição $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \delta\tau)$ de passar de uma configuração em \mathbf{R} para \mathbf{R}' . Deve-se resolver essa equação através de um processo iterativo, porém o fato de não ter uma forma analítica para a função de Green nos impossibilita de resolvê-la, o que faremos a seguir é apresentar a aproximação para tempo curto, “*Short time approximation*”, ela nos possibilita obter uma forma analítica aproximada para a função de Green.

2.3.7 Monte Carlo por Difusão Simples

Desenvolvido o ferramental matemático necessário, vamos centrar a discussão em como resolver a equação proposta inicialmente, a equação de Schrödinger dependente do tempo imaginário, 2.88. Caso o segundo termo do lado direito dessa equação não existisse, teríamos uma equação de difusão. Por outro lado, se o primeiro termo do lado direito não existisse, chegaríamos a uma equação de taxa, ou “*branching*”, com constante de taxa $(V(\mathbf{R}) - E_T)$. Ambas equações podem ser resolvidas separadamente utilizando o método de Monte Carlo, porém elas estão acopladas. A aproximação para tempo curto resolve esse problema, separando a função de Green em duas partes, uma parte de difusão e outra de “*branching*”, ou taxa, as quais são resolvidas independente. A ideia é fatorar o propagador temporal $e^{-(H-E_T)\tau}$ em duas funções de Green, uma para energia cinética e outra para energia potencial,

$$e^{-(T+V-E_T)\tau} \approx e^{-T\tau}e^{-(V-E_T)\tau} \equiv G_{diff}G_B. \quad (2.103)$$

Essa fatorização só é válida para $\tau \rightarrow 0$ pois o operador T não comuta com V . Assim, identificamos G_{diff} como a função de Green de uma equação clássica de difusão e G_B como a função de Green para uma equação de taxa.

A função de Green de difusão satisfaz uma equação de difusão:

$$-\frac{\partial G_{diff}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 G_{diff}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau), \quad (2.104)$$

onde a solução para essa equação é uma distribuição gaussiana,

$$G_{diff}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} e^{-(\mathbf{R}'-\mathbf{R})^2/4D\tau}. \quad (2.105)$$

E a função G_B satisfaz uma equação de taxa:

$$-\frac{\partial G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = (E_T - V)G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau), \quad (2.106)$$

Com solução:

$$G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = e^{-(\frac{1}{2}[V(\mathbf{R})+V(\mathbf{R}')]-E_T)\tau}. \quad (2.107)$$

A equação 2.96 nos diz que uma distribuição inicial de “walkers” irá convergir para o estado fundamental quando $\tau \rightarrow \infty$, por outro lado, para obtermos uma função de Green analítica, com boa precisão, devemos utilizar uma aproximação em que $\tau \rightarrow 0$. Em Monte Carlo por Difusão, para satisfazer essas duas condições dividimos o tempo τ em um número grande de pequenos “time steps”, $\delta\tau$, em cada passo da iteração,

$$\begin{aligned} e^{-(H-E_T)\tau} &= e^{-(H-E_T)n\delta\tau} \\ &= e^{-(H-E_T)\delta\tau} e^{-(H-E_T)\delta\tau} e^{-(H-E_T)\delta\tau} \dots \end{aligned} \quad (2.108)$$

Mesmo com a aproximação para tempo curto, o resultado para as simulações são muito instáveis, podendo divergir ou apresentar desvios padrões consideravelmente elevados. Um modo de conseguir uma maior estabilidade é fazendo o uso do *importance sampling* para o MCQD, assim, escrevemos uma função de onda aproximada que possibilita mapear o espaço de configurações nas regiões de maior probabilidade e substituímos a função potencial na equação 2.107 pela energia local da configuração. Escrevemos uma função densidade do tipo $f(\mathbf{R}, \tau) = \Phi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \tau)$, onde $\Phi(\mathbf{R})$ é uma função de onda associada cuja única função é auxiliar a simulação.

Escrevendo a equação 2.88 em termos da função densidade e trocando a função potencial pela energia local encontra-se,

$$\frac{\partial f(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f(\mathbf{R}, \tau) - D\nabla(f(\mathbf{R}, \tau)\mathbf{F}_Q(\mathbf{R})) + (E_T - E_L)f(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.109)$$

onde $F_Q(\mathbf{R}) = 2\nabla\Phi/\Phi$ é um campo vetorial conhecido como força quântica.

O *importance sampling* altera a forma das funções de Green, assim, as novas

funções de Green ficam escritas da seguinte forma:

$$\tilde{G}_{diff}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3N/2} e^{-(\mathbf{R}-\mathbf{R}'-D\delta\tau\mathbf{F}_Q(\mathbf{R}'))^2/4D\delta\tau}, \quad (2.110)$$

$$\tilde{G}_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = e^{-(\frac{1}{2}[E_L(\mathbf{R})+E_L(\mathbf{R}')] - E_T)\delta\tau}. \quad (2.111)$$

A aceitação do movimento de \mathbf{R} para \mathbf{R}' com a probabilidade de Metropolis, será:

$$A(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \delta\tau) = \min\left(1, \frac{|\Psi(\mathbf{R}')|^2 \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \delta\tau)}{|\Psi(\mathbf{R})|^2 \tilde{G}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau)}\right). \quad (2.112)$$

Além da aproximação para tempo curto, o Método de Monte Carlo Quântico faz o uso de outra aproximação importante para sistemas fermiônicos, que é a aproximação dos nós fixos, “*fixed-node approximation*”. Como $f(\mathbf{R}, \tau)$ é uma função densidade temos uma condição de contorno implícita, $\Phi(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \tau) \geq 0$, então $f(\mathbf{R}, \tau)$ pode ser representado por uma densidade de walkers somente se Φ e Ψ mudem de sinal juntos, tendo os mesmos nós. A aproximação dos nós fixos é feita forçando os nós de $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ a serem os mesmos de Φ , e rejeitando o movimento de walkers que tentam cruzar o nó de Φ .

RESULTADOS

Nesta seção discutiremos os resultados obtidos utilizando os métodos HF, DFT e MCQ, bem como os detalhes teóricos e computacionais utilizados no trabalho. Analisaremos a aromaticidade a partir dos valores obtidos para os indicadores de aromaticidade (energia, dureza e “*electrophilicity*”) para cada método empregado. Por final faremos uma discussão a respeito da contribuição da correlação eletrônica na aromaticidade dos *clusters* estudados. Para a análise da aromaticidade, utilizaremos o princípio de máxima dureza, mínima energia e mínima eletrofilicidade[13], o qual será discutido com mais detalhes na seção seguinte.

3.1 Princípio de máxima dureza, mínima energia e mínima eletrofilicidade.

Na equação 2.35 o multiplicador de Lagrange μ é interpretado como o potencial químico do sistema estudado [16], o qual é a derivada parcial da energia em relação ao número de elétrons para um potencial externo constante, e a eletronegatividade (χ) é definida como menos o potencial químico [24],

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}, \quad (3.1)$$

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (3.2)$$

Definimos a grandeza dureza, “hardness”, (η) como sendo a segunda derivada da energia em relação ao número de elétrons a potencial constante:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (3.3)$$

Parr *et al.* [25] estabeleceram uma relação para a “electrophilicity” (ω), a qual mede a estabilidade da energia do sistema quando o mesmo adquire uma carga eletrônica adicional, ΔN , como:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}. \quad (3.4)$$

Usando a aproximação das diferenças finitas para as equações 3.2 e 3.3, obtém-se as seguinte aproximações para o cálculo da eletronegatividade e da dureza

$$\chi \approx \frac{IP + EA}{2}, \quad (3.5)$$

$$\eta \approx \frac{IP - EA}{2}. \quad (3.6)$$

Desta forma, podemos calcular ω como

$$\omega = \frac{(IP + EA)^2}{4(IP - EA)}, \quad (3.7)$$

em que IP é o potencial de ionização dado pela diferença entre a estrutura com $(N - 1)$ elétrons e a estrutura com (N) elétrons, e representa a energia necessária para remover um elétron da camada de valência de uma determinada estrutura

$$IP = E(N - 1) - E(N). \quad (3.8)$$

A eletroafinidade EA é dada pela diferença entre a energia da estrutura com (N) elétrons e a da estrutura com $(N+1)$ elétrons, e representa a energia envolvida no processo em que uma determinada estrutura recebe um elétron

$$EA = E(N) - E(N + 1). \quad (3.9)$$

Para quantificar a aromaticidade do nosso sistema, utilizamos um método baseado na diferença de energia entre dois sistemas: num dos sistemas, os elétrons estão não localizados podendo realizar trocas cíclicas e será denotado por sistema $A_{sistema}$, no outro sistema, os elétrons estão numa estrutura linear aberta e será denotado por $A_{referência}$. A energia total E , a dureza η , e a “electrophilicity” ω serão indicadores da aromaticidade do sistema, e a diferença entre os dois sistemas $A_a = A_{sistema} - A_{referência}$, em que $(A \equiv E, \eta, \omega)$, indicará a aromaticidade do sistema. Espera-se que para sistemas aromáticos $E_a < 0$, $\omega_a < 0$ e $\eta_a > 0$, e para sistemas antiaromáticos $E_a > 0$, $\omega_a > 0$ e $\eta_a < 0$ [13].

3.2 Detalhes computacionais e análise dos resultados.

Realizamos simulações pelo método de Monte Carlo Quântico de difusão na aproximação dos nós fixos (FN-DMC)[26, 27] usando o pacote computacional CASINO [28]. Os nós fermiônicos são determinados pela função de onda antissimétrica tentativa do tipo Slater-Jastrow na forma

$$\Phi_T(\mathbf{R}) = D_{\uparrow}(\mathbf{R})D_{\downarrow}(\mathbf{R})e^{J(\mathbf{R})}. \quad (3.10)$$

Aqui D_{\uparrow} e D_{\downarrow} são os determinantes de Slater formados por orbitais de um único elétron para spin “up” e “down” respectivamente, e o termo e^J , onde J é o fator de Jastrow, que descreve a correlação entre os elétrons.

Os orbitais de um único elétron, utilizados para construir o determinante de Slater, foram extraídos de um cálculo DFT com a aproximação do gradiente generalizado (GGA) híbrido. As funções de onda tentativas, extraídas do DFT, serviram de guia para mais baixa energia no cálculo FN-DMC. O termo de Jastrow utilizado, que leva em conta termos variacionais de correlação elétron-elétron, elétron-núcleo e elétron-núcleo-elétron, dados pela equação 2.76, foi desenvolvido por Drummond-Towler-Needs e implementado no pacote computacional CASINO [21]. A otimização dos parâmetros variacionais foi feita utilizando-se o método da minimização da energia variacional [29, 30], foram otimizados um total de 74 parâmetros variacionais, 16 parâmetros do tipo $u(r_{ij})$, 6 do tipo $\chi_I(r_{iI})$ e 52 do tipo $f_I(r_{Ii}, r_{Ij}, r_{ij})$. Para o DMC, em geral utilizou-se um passo de tempo (*time step*) de 0.005 a.u., porém para estruturas que tiveram problema de explosão da população de “walkers” durante o processo de cálculo o *time step* foi reduzido até 0.000001 a.u., o que produziu, em ambos os casos, uma taxa de aceitação acima de 99%. Foram utilizados 20000 passos para equilíbrio do sistema e 40000 passos para acúmulo de estatística. Para a determinação da quantidade de passos para o equilíbrio do sistema foi feito um estudo do valor da energia em função da quantidade de passos e chegou-se a conclusão de que 20000 passos são suficientes para o sistema estudado entrar em equilíbrio, e a partir desse estágio pode-se acumular dados para fazer a média da energia.

O cálculo DFT para a estrutura de mais baixa energia foi feito utilizando-se o pacote computacional GAUSSIAN 03 [31]. Neste cálculo, utilizamos o funcional B3LYP, que é um funcional híbrido e dá conta do termo de troca e correlação, que utiliza três parâmetros de Becke para o termo de troca [32] e o funcional de Lee, Yang e Parr para o termo de correlação [33]. Os orbitais da base foram expandidos em um conjunto de funções gaussianas 6-311+G*, obtidas a partir do banco de bases EMSL (*basis set exchange*) [34, 35]. As estruturas utilizadas em nossos cálculos foram obtidas a partir da otimização de estruturas previamente publicadas na literatura [3]. Primeiramente fizemos a otimização da estrutura aniônica (B_3^- e B_4^-). Esta otimização nos levou à uma

configuração de menor energia do *cluster*, que concorda com os melhores resultados para a energia total verificada na literatura. Com a estrutura do *cluster* aniônico fixa, retiramos um elétron e calculamos a energia “*single point*”, que é a energia calculada sem otimização do sistema, de tal forma que obtemos a energia do *cluster* neutro com a estrutura do cluster aniônico, ou seja, sem relaxação, (B_3 e B_4). Da mesma forma fazemos para os *clusters* com dois elétrons a mais (B_3^{-2} e B_4^{-2}), adicionamos um elétron ao *cluster* aniônico e calculamos a energia sem relaxação. Este procedimento foi feito tanto para estruturas aromáticas, que são estruturas cíclicas, quanto para estruturas lineares.

Uma vez obtida a estrutura otimizada por DFT, a utilizamos para o método HF e calculamos a energia “*single point*” para cada estrutura com diferentes funções bases. Para o método HF foi feito um estudo da energia em função do aumento do tamanho do conjunto de funções base com o intuito de estudar o efeito da correlação eletrônica nesses *clusters*. Calculamos a energia total de cada estrutura para quatro conjuntos de funções base e extrapolamos o valor da energia para o caso de um conjunto de funções base completa (infinitamente grande), “*complete basis set*” (CBS). Os conjuntos de funções base utilizados foram do tipo aug-cc-pVXX, onde o termo “aug” significa que o conjunto de funções é composto por funções difusas, o termo “cc-p” refere-se a “correlation-consistent polarized”, “V” indica que as funções bases são aplicadas à camada de valência e XX pode ser DZ (*double zeta*), TZ (*triple zeta*), QZ (*quadruple zeta*) ou 5Z (*quintuple zeta*). Estas funções base também foram obtidas a partir do banco de bases EMSL [34, 35].

Para se obter os resultados de energia extrapolada para um conjunto de funções base infinito, ajustamos os resultados da energia total para cada função base de acordo com uma função exponencial do tipo: $Y(i) = Y_{CBS} + Ae^{-Bi}$, com $i = 1, 2, 3, 4$ para DZ, TZ, QZ e 5Z. De tal forma que no caso limite de uma função base infinita o valor da energia será o valor extrapolado Y_{CBS} . A figura 3.3 exemplifica o ajuste exponencial feito para o *cluster* B_4^{2-} , onde o ajuste vermelho representa a estrutura linear e o ajuste verde representa a estrutura aromática; o valor de Y_{CBS} é apresentado para cada um desses ajustes.

As figuras a seguir mostram as estruturas (cíclica e linear) de mais baixa energia para B_3^- e B_4^- , obtidas em DFT.

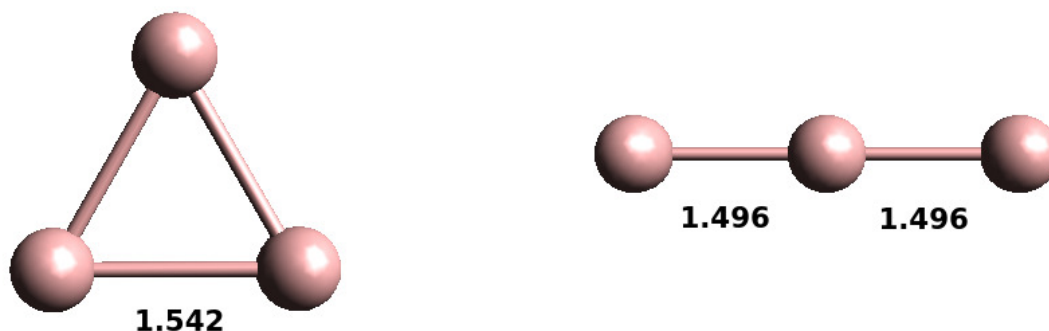


Figura 3.1: Estruturas de mais baixa energia para o *cluster* B_3^- , cíclico (esquerda) e linear (direita). A distância das ligações estão em Å.

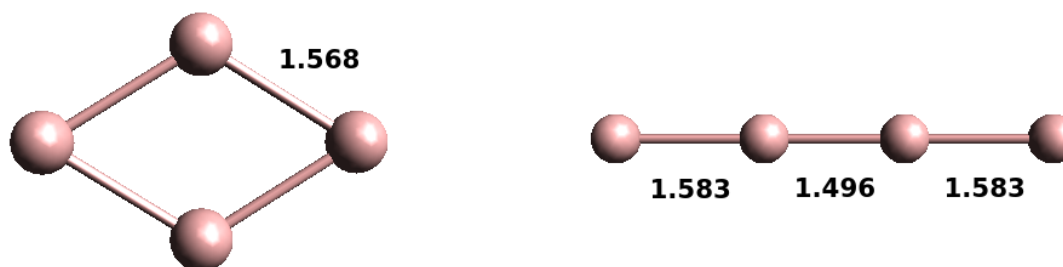


Figura 3.2: Estruturas de mais baixa energia para o *cluster* B_4^- , cíclico (esquerda) e linear (direita). A distância das ligações estão em Å.

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os valores da energia total de cada estrutura cíclica e linear para cada função base utilizada e também o valor da energia extrapolada e o respectivo valor do χ^2 referente ao ajuste exponencial do gráfico, no nível HF.

Tabela 3.1: Energia total para diferentes conjuntos de funções base, energia total extrapolada para o conjunto de funções base infinito Y_{CBS} e o respectivo χ^2 para as estruturas cíclicas.

Estruturas Cíclicas						
HF basis set	B_3	B_3^-	B_3^{2-}	B_4	B_4^-	B_4^{2-}
aug-cc-PVDZ	-73.7791	-73.8201	-73.6610	-98.4203	-98.5275	-98.3342
aug-cc-PVTZ	-73.7952	-73.8344	-73.6799	-98.4381	98.5467	-98.3550
aug-cc-PVQZ	-73.7993	-73.8381	-73.7198	-98.4430	-98.5516	-98.3620
aug-cc-PV5Z	-73.7996	-73.8384	-73.7322	-98.4439	-98.5526	-98.3660
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
Y_{CBS}	-73.8001	-73.8388	-73.9317	-98.4444	-98.5531	-98.3676
χ^2	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Tabela 3.2: Energia total para diferentes conjuntos de funções base, energia total extrapolada para o conjunto de funções base infinito Y_{CBS} e o respectivo χ^2 para as estruturas lineares.

Estruturas Lineares						
HF basis set	B_3	B_3^-	B_3^{2-}	B_4	B_4^-	B_4^{2-}
aug-cc-PVDZ	-73.6205	-73.6712	-73.6518	-98.1849	-98.3758	-98.3240
aug-cc-PVTZ	-73.6317	-73.6812	-73.6771	-98.1984	-98.3906	-98.3394
aug-cc-PVQZ	-73.6346	-73.6841	-73.6853	-98.2023	-98.3947	-98.3436
aug-cc-PV5Z	-73.6352	-73.6846	-73.6971	-98.2030	-98.3955	-98.3445
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
Y_{CBS}	-73.6355	-73.6850	-73.7057	-98.2035	-98.3959	-98.3450
χ^2	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$

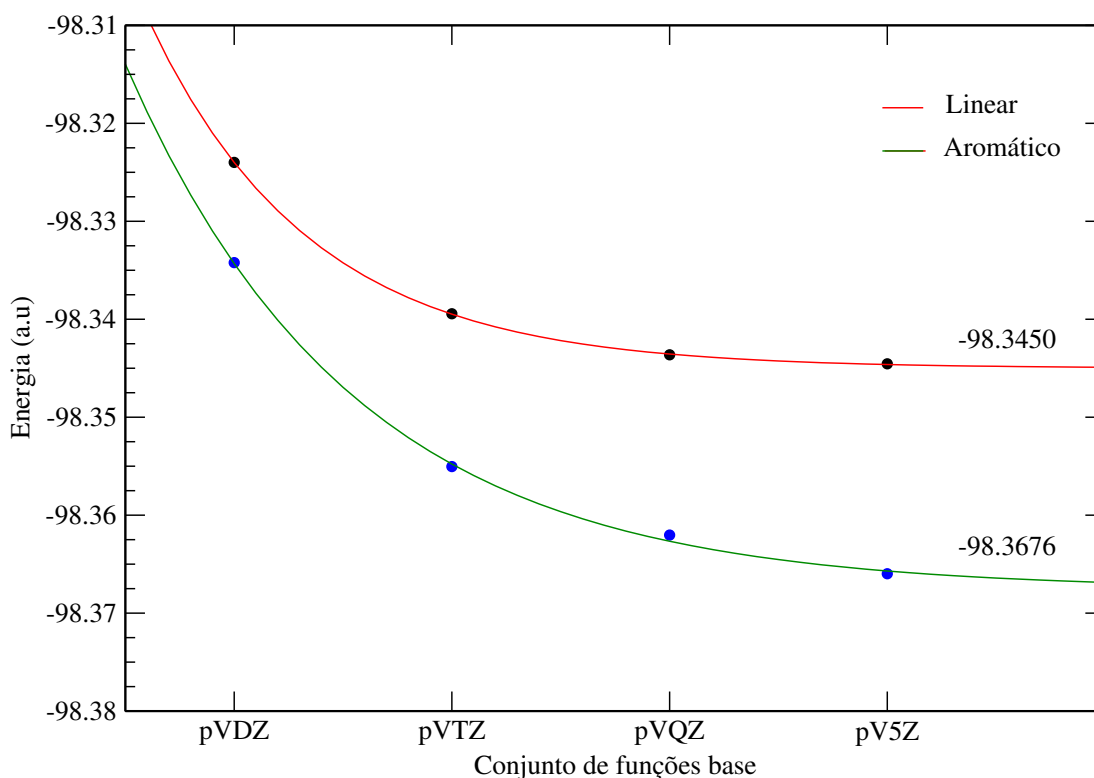


Figura 3.3: Energia total HF em função do conjunto de funções base do tipo aug-cc para o *cluster* B_4^{2-} , aromático e linear.

Na tabela 3.3, apresentamos os resultados para energia total obtidos, usando-se os métodos HF, DFT e DMC, para os *cluster* B_3 e B_4 tanto para as estruturas cíclicas quanto para as estruturas lineares, com seus respectivos valores de potencial de ionização (IP) e eletroafinidade (EA).

Tabela 3.3: Energia do estado fundamental (em a.u) dos *clusters* B_3 e B_4 com HF_{CBS} , B3LYP/6-311+G* e DMC, e os respectivos valores do potencial de ionização (IP) e eletroafinidade (EA). Os dígitos entre parênteses são valores estimados do erro padrão de DMC nas últimas casas decimais.

	HF_{CBS}		DFT		DMC	
	Cíclico	Linear	Cíclico	Linear	Cíclico	Linear
B_3	-73.8001	-73.6355	-74.29823	-74.23773	-74.24703(23)	-74.16251(20)
B_3^-	-73.8388	-73.6850	-74.39706	-74.31909	-74.34932(26)	-74.25341(37)
B_3^{-2}	-73.9317	-73.7057	-74.24876	-74.21615	-74.25110(351)	-74.16728(48)
IP	0.0387	0.0495	0.09884	0.08136	0.10229(35)	0.09090(42)
EA	0.0929	0.0207	-0.14831	-0.10294	-0.09822(351)	-0.08613(60)
B_4	-98.4444	-98.2035	-99.14515	-99.07600	-99.08430(52)	-99.10844(34)
B_4^-	-98.5531	-98.3959	-99.22697	-99.13929	-99.15927(54)	-99.016709(95)
B_4^{-2}	-98.3676	-98.3450	-99.10019	-99.01991	-99.054049(61)	-98.99306(60)
IP	0.1087	0.1924	0.08182	0.08848	0.07496(75)	-0.09173(35)
EA	-0.1855	-0.0509	-0.12678	-0.11939	-0.10522(54)	-0.02365(60)

Vemos que em ambos os *clusters* (B_3 e B_4) a estrutura com um elétron a menos ao receber mais um elétron sofre um aumento em sua energia. Isso acontece para os três métodos utilizados, exceto para o *cluster* B_3 em HF. Esse acréscimo de energia é devido à contribuição energética do orbital (virtual) do elétron adicionado ser positiva, ou seja, esse elétron adicionado não está ligado ao “core” do *cluster*.

Para o cálculo de IP e EA na tabela 3.3 utilizamos as equações 3.8 e 3.9 respectivamente. Os valores experimentais [3] para o potencial de ionização dos *clusters* cíclicos B_3^- e B_4^- são 2.82 ± 0.02 eV e 1.99 ± 0.05 eV, respectivamente. Os valores obtidos para o potencial de ionização em DFT foram, em eV, 2.69 para B_3^- e 2.23 para B_4^- , o que representa uma discrepância de 4.7% e 12% em relação ao valor experimental, respectivamente. Para DMC, os valores obtidos foram, em eV, 2.78 para B_3^- e 2.04 para B_4^- , representando uma discrepância de 1.42% e 2.51% respectivamente.

Nos três métodos utilizados, as estruturas B_3 , B_3^- e B_3^{-2} cíclicas apresentaram-se energeticamente mais estáveis que a sua respectiva estrutura linear, a diferença energética é de 4.5, 4.2, 6.1 para HF, 1.6, 2.1, 0.9, para DFT, e 2.3, 2.6, 2.3 para DMC, em eV respectivamente.

As estruturas B_4 , B_4^- e B_4^{-2} aromáticas apresentaram-se mais estáveis (com exceção da estrutura neutra B_4 para DMC, onde a estrutura linear é energeticamente mais estável) com diferença de energia de 6.5, 4.3, 0.6 para HF e 2.6, 2.4, 0.7 para DFT, e 0.6, 3.9, 1.6 para DMC, em eV respectivamente.

A tabela 3.4 apresenta os valores dos índices de aromaticidade para os *cluster* aromáticos B_3^- e B_4^- , onde, para o cálculo dos índices de aromaticidade η e ω , utilizamos as equações 3.6 e 3.4 respectivamente. Apresentamos também a contribuição da correlação eletrônica dada por:

$$\Delta_{cor} = A_{DMC} - A_{HF_{CBS}}. \quad (3.11)$$

Tabela 3.4: Índices aromáticos (em a.u) para a energia do estado fundamental E, dureza η e “*electrophilicity*” η para os *clusters* B_3^- e B_4^- com HF_{CBS} , B3LYP/6-311+G* e DMC. E contribuição da correlação eletrônica Δ_{cor} .

B_3^-	A	Cíclico	Linear	$A_a = A_c - A_l$
HF_{CBS}	E	-73.8388	-73.6850	-0.1538
	η	-0.0271	0.0144	-0.0415
	ω	-0.0799	0.0428	-0.1227
DFT	E	-74.39707	-74.31909	-0.07798
	η	0.12357	0.09215	0.03142
	ω	0.00248	0.00063	0.00185
DMC	E	-74.34932(26)	-74.25341(37)	-0.09591(45)
	η	0.10026(177)	0.08852(37)	0.01174(181)
	ω	0.000021(36)	0.00003(9)	-0.00001(4)
Δ_{cor}	E	-0.51052(26)	-0.56841(37)	0.05789(45)
	η	0.12736(177)	0.07412(37)	0.05324(18)
	ω	0.079921(36)	-0.04277(9)	0.12269(9)
<hr/>				
B_4^-				
HF_{CBS}	E	-98.5531	-98.3959	-0.1572
	η	0.1471	0.1216	0.0255
	ω	0.00501	0.02057	-0.01556
DFT	E	-99.22697	-99.13929	-0.08767
	η	0.10429	0.10393	0.00036
	ω	0.00242	0.00115	0.00127
DMC	E	-99.15926(54)	-99.016709(95)	-0.14255(55)
	η	0.09009(46)	-0.03404(35)	0.12413(58)
	ω	0.001270(78)	-0.04888(78)	0.05015(78)
Δ_{cor}	E	-0.60616(54)	-0.620809(95)	0.01465(55)
	η	-0.05701(46)	-0.15564(35)	0.09863(58)
	ω	-0.003740(78)	-0.06945(78)	0.06571(78)

em que A representa um dos índices aromáticos.

O cálculo DFT apresenta $E_a < 0$, $\eta_a > 0$ e $\omega_a > 0$, tanto para B_3^- como para B_4^- e de acordo com o método utilizado neste trabalho para a análise da aromaticidade [13], o cálculo DFT não confirma a aromaticidade de tais *clusters*. Porém, para o cálculo DMC, temos, para B_3^- $E_a < 0$, $\eta_a > 0$ e $\omega_a < 0$, o que confere que o *cluster* cíclico é aromático. Para o *cluster* B_4^- , o DMC forneceu $E_a < 0$, $\eta_a > 0$ e $\omega_a > 0$ o que não confirma que B_4^- é aromático nem antiaromático.

Para observarmos melhor a contribuição da correlação eletrônica na aromaticidade dos *clusters* B_3^- e B_4^- , vamos analisar a contribuição da correlação eletrônica no potencial

de ionização (IP) e na eletroafinidade (EA), que são quantidades fundamentais para o cálculo dos índices aromáticos. A contribuição de correlação eletrônica pode ser calculada como $IP_{corr} = IP_{DMC} - IP_{HF}$, e da mesma forma, a contribuição da eletroafinidade pode ser calculada como $EA_{corr} = EA_{DMC} - EA_{HF}$. Os valores obtidos de IP_{corr} foram, em eV, 1.7304(95) para B_3^- e 0.918(20) para B_4^- , o que representa, respectivamente, 38.3% e 31.0% de contribuição da correlação eletrônica no valor do potencial de ionização. Os valores obtidos para EA_{corr} foram, em eV, 5.201(95) para B_3^- e 2.184(14) para B_4^- , representando, respectivamente, 66.0% e 43.3% de contribuição da correlação eletrônica no valor da eletroafinidade.

Também podemos analisar a contribuição da correlação eletrônica para os índices aromáticos obtidos pela diferença do cálculo DMC e HF, dados pela equação 3.11. Observa-se que a contribuição da correlação eletrônica tem maior impacto para as estruturas cíclicas. Para as estruturas cíclicas, B_3^- e B_4^- , a contribuição eletrônica é de aproximadamente -14.12 eV e -16.49 eV para a energia do estado fundamental, -0.16 eV e 1.55 eV para a dureza e -0.49 eV e 0.10 eV para a “*electrophilicity*”, respectivamente. Se compararmos esses valores de contribuição eletrônica com os resultados de DMC, vemos que eles representam cerca de 0.7% e 0.6% da energia do estado fundamental, 82.4% e 27.9% da dureza e para a “*electrophilicity*” cerca de 50% e 42.7%, respectivamente para B_3^- e B_4^- . Isto mostra claramente que a contribuição eletrônica afeta de forma relevante os resultados, uma vez que a contribuição eletrônica representa uma parte significativa do potencial de ionização e da eletroafinidade, as quais são grandezas fundamentais utilizadas para a análise da aromaticidade de cada *cluster*.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho combinamos vários métodos: HF, DFT e MCQ para estudar o efeito da correlação eletrônica na estabilidade e na aromaticidade de *clusters* de boro, B_3^- e B_4^- . Os resultados para a energia total usando DFT e DMC confirmaram a tendência das estruturas cíclicas serem mais estáveis que sua respectiva estrutura linear para B_3 , B_4 (somente para DFT, para DMC a estrutura linear apresentou-se mais estável), B_3^- , B_4^- , B_3^{-2} e B_4^{-2} . Essas energias totais nos permitiram calcular o potencial de ionização vertical e a eletroafinidade. Com essas duas quantidades fundamentais, fomos capazes de calcular os índices aromáticos E , η e ω , e através da diferença entre a estrutura cíclica e linear desses três indicadores, fomos capazes de analisar se as estruturas B_3^- e B_4^- são aromáticas através do princípio de mínima energia, mínima “*electrophilicity*” e máxima dureza.

Os resultados obtidos usando DMC confirmaram que o *cluster* B_3^- é aromático. Já o método *DFT/B3LYP* falha na descrição da aromaticidade do *cluster* B_3^- devido à falta de precisão no tratamento da correlação eletrônica, porém não descartamos a possibilidade do método DFT descrever corretamente a aromaticidade de B_3^- com um outro funcional. Para o *cluster* B_4^- , tanto *DFT/B3LYP* quanto DMC não confirmaram a aromaticidade de tal *cluster*, embora, na literatura esse *cluster* é relatado como aromático[3], um possível argumento para os resultados de DMC não confirmarem a aromaticidade de B_4^- pode ser devido às estruturas lineares, uma vez que as estruturas cíclicas levaram a um resultado para o potencial de ionização que concorda com o valor experimental (com discrepância de 2.51%). As estruturas lineares do *cluster* B_4^- apresentaram, durante o processo de cálculo DMC, certas instabilidades, como por exemplo, explosão da população de “*walkers*” o que pode ter levado a um valor da energia total subestimado.

Como perspectiva no prosseguimento do trabalho com *clusters* de boro, pretendemos realizar cálculos “*Coupled Cluster*” para estruturas pequenas como B_3 e B_4 , uma vez que os resultados obtidos para esse método é considerado praticamente exato (para sistemas pequenos) e servirá para validar os resultados de MCQ. Outra possibilidade de estudo para esses *cluster* é a análise da aromaticidade de *clusters* de boro submetidos a

dopagem com um único átomo alcalino. Pretendemos dopar o *cluster* B_4^- com um átomo alcalino para analisar se após a dopagem tal *cluster* se tornará aromático.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BOYLE, R. **The Sceptical Chymist**. [S.l.]: London, 1661. Citado na página 10.
- [2] JOHNSTON, R. **Atomic and Molecular cluster**. [S.l.]: New York, 2002. Citado na página 10.
- [3] ZHAI, H.-J. et al. Photoelectron spectroscopy and ab initio study of b3- and b4-anions and their neutrals. **J. Phys. Chem**, v. 107, p. 9319–9328, 2003. Citado 4 vezes nas páginas 11, 39, 43 e 46.
- [4] LI, X.-W.; PENNINGTON., W. T.; ROBINSON, G. H. A mettalic system with aromatic character. synthesis and molecular structure: The first cyclogallane. **J. Am. Chem.Soc.**, v. 117, p. 7578–7579, 1995. Citado na página 11.
- [5] LI, X.-W. et al. Cyclogallanes and metalloaromaticity. synthesis and molecular structure of dipotassium :a structural and theoretical examination. **Organometallics**, v. 15, p. 3798–3803, 1996. Citado na página 11.
- [6] XIE, Y. et al. Are cyclogallenes [m2(gah)3] (m = li, na, k) aromatic? **J. Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 10635–10639, 1996. Citado na página 11.
- [7] ALEXANDROVA, A. N. et al. All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, p. 2811–2866, 2006. Citado na página 11.
- [8] ZHAI, H.-J. et al. Hydrocarbon analogues of boron cluster- planarity, aromaticity and antiaromaticity. **Nature Publishing Group**, v. 2, p. 827–833, 2003. Citado na página 11.
- [9] KUZNETSOV, A. E.; BOLDYREV, A. I. Theoretical evidence of aromaticityin x-(x=b,al,ga) species. **Structural Chemistry**, v. 13, p. 141–148, 2002. Citado na página 11.
- [10] ZUBAREV, D. Y.; BOLDYREV, A. I. Comprehensive analysis of chemical bonding in boron clusters. **J. Comp. Chem**, v. 28, p. 251–268, 2007. Citado na página 11.
- [11] SERGEEVA, A. P. et al. Understanding boron through size-selected clusters: Structure, chemical bonding, and fluxionality. **Acc. Chem. Res.**, v. 47, p. 1349–1358, 2014. Citado na página 11.
- [12] ROMANESCU, C. et al. Transition-metal-centered monocyclic boron wheel clusters: A new class of aromatic borometallic compounds. **Acc. Chem. Res.**, v. 46, p. 350–359, 2012. Citado na página 11.

- [13] CHATTARAJ, P. et al. Stability and reactivity of all-metal aromatic and antiaromatic systems in light of the principles of maximum hardness and minimum polarizability. **Phys. Chem. A**, v. 109, p. 9590, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 11, 37, 38 e 44.
- [14] LI, X. et al. Observation of all-metal aromatic molecules. **Science**, v. 291, p. 859, 2001. Citado na página 11.
- [15] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced Electronic Structure Theory**. [S.l.]: Dover Publications, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 13, 16 e 19.
- [16] PARR, R. G.; YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. [S.l.]: Oxford University Press, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 37.
- [17] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. [S.l.]: WILEY-VCH, 2001. Citado na página 19.
- [18] HAMMOND W.A. LESTER, P. J. R. B. **Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry**. [S.l.]: World Scientific, 1994. Citado na página 22.
- [19] N., M. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 1087–1092, 1953. Citado na página 24.
- [20] NEEDS MIKE TOWLER, N. D. R.; RÍOS, P. L. **CASINO User's Guide Version 2.13 (2014)**. [S.l.: s.n.], 2014. Citado na página 30.
- [21] DRUMMOND, N.; TOWLER, M.; NEEDS., R. Jastrow correlation factor for atoms, molecules, and solids. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 70, p. 235119, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 39.
- [22] PACK, R. T.; BROWN, W. B. **J. Chem. Phys.**, v. 45, p. 556, 1966. Citado na página 30.
- [23] KATO, T. **Commun. Pure. Appl. Math**, v. 10, p. 151, 1957. Citado na página 30.
- [24] PARR, R. G. et al. Electronegativity: The density functional viewpoint. **J. Chem. Phys.**, v. 68, p. 3801, 1978. Citado na página 37.
- [25] PARR, R. G.; SZENTPALY, L. v.; LIU, S. Electrophilicity index. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 121, p. 1922–1924, 1999. Citado na página 38.
- [26] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 566, 1980. Citado na página 39.
- [27] FOULKES, W. M. C. et al. **Rev. Mod. Phys.**, v. 73, p. 33, 2001. Citado na página 39.
- [28] NEEDS, R. et al. Continuum variational and diffusion quantum monte carlo calculations. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 22, p. 023201, 2010. Citado na página 39.
- [29] DRUMMOND, N.; NEEDS, R. Variance-minimization scheme for optimizing jastrow factors. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085124, 2005. Citado na página 39.

- [30] UMRIGAR, C.; WILSON, K.; WILKINS, J. Optimized trial wave functions for quantum monte carlo calculations. **Phys. Rev. Lett.**, v. 60, p. 1719, 1988. Citado na página 39.
- [31] FRISH, M. **Gaussian03**. [S.l.]: Gaussian. Inc, 2004. Citado na página 39.
- [32] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, p. 3098, 1988. Citado na página 39.
- [33] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into of the electron density. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 785, 1988. Citado na página 39.
- [34] FELLER, D. **J. Comp. Chem**, v. 17, p. 1571, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- [35] SCHUCHARDT, K. et al. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 47, p. 1045, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.