



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

**O Emprego de Metodologias Monte Carlo
Quântico para o Estudo de Sistemas Quânticos
Confinados e Agregados Moleculares**

Thiago Nascimento Barbosa

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**O Emprego de Metodologias Monte Carlo
Quântico para o Estudo de Sistemas Quânticos
Confinados e Agregados Moleculares**

Thiago Nascimento Barbosa

Orientador: Prof. Frederico Vasconcellos Prudente

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Salvador - 2014

O Emprego de Metodologias Monte Carlo Quântico para o Estudo de
Sistemas Quânticos Confinados e Agregados Moleculares

Copyright 2014

by

Thiago Nascimento Barbosa

Resumo

Um aspecto importante dentro da Física Atômica e Molecular é o desenvolvimento de metodologias computacionais eficientes para resolver a equação de Schrödinger. Um procedimento que tem apresentado bons resultados para a determinação de estados estacionários de sistemas moleculares é o emprego de métodos estocásticos para calcular as integrais multidimensionais que aparecem no problema quântico independente do tempo. Uma proeminente classe de tais métodos é conhecida com a denominação geral de Monte Carlo Quântico (MCQ). Esses métodos, nas suas variadas versões, têm sido utilizados com sucesso no estudo de vários processos que envolvem elétrons, átomos e moléculas na fase gasosa e/ou confinados espacialmente. A presente tese objetiva avançar na utilização e aperfeiçoamento de uma particular metodologia Monte Carlo conhecida como Monte Carlo quântico com funções correlacionadas (MCQFC) para o estudo de problemas que estão na fronteira da área. Como um trabalho essencialmente científico, nós pretendemos contribuir para um melhor entendimento dos processos dinâmicos envolvendo elétrons, átomos e moléculas livres e confinados. Em particular, estaremos interessados no estudo tanto de sistemas quânticos confinados, mais precisamente os sistemas eletrônicos confinados de um de dois elétrons, com o intuito de entender os fenômenos que ocorrem na escala mesoscópica, como de agregados moleculares de gás nobre fracamente ligados. Para os sistemas confinados, calculamos as energias dos estados fundamentais e excitados para diferentes raios de confinamento, dos sistemas com um elétron, como o átomo de hidrogênio, o hélio ionizado e o lítio duplamente ionizado. E para os sistemas confinados com dois elétrons, como os sistema $2e^-$, o átomo de hélio, além dos íons H^- , Li^+ , Be^{2+} e B^{3+} . Já para os Agregados Moleculares, calculamos os níveis vibracionais para os sistemas: HeH^- , He_2 , Li^+Ar e Li^+Ar_2 .

Abstract

An important aspect in the Atomic and Molecular Physics is the development of efficient computational methods for solving the Schrödinger equation. A procedure that has produced good results for the determination of the stationary states of molecular systems is the use of stochastic methods for calculating the multidimensional integrals that appear in the time independent problem. A prominent class of such methods is known by the general name of Quantum Monte Carlo (MCQ). These methods, in their various versions, have been used successfully to study several processes involving electrons, atoms and molecules in the gas phase and/or spatially confined. This thesis aims to advance the use and improvement of a particular Monte Carlo method known as correlation function quantum Monte Carlo (MCQFC) for the study of actual problems of the area. As an essentially scientific work, we intend to contribute to a better understanding confined and free of dynamic processes involving electrons, atoms and molecules. In particular, we are interested in studying so confined quantum systems, more specifically quantum dots of one or two electrons, in order to understand phenomena occurring in mesoscopic range, as molecular aggregates of noble gas weakly bound. For the confined systems, we calculate the energies of the ground and excited states to different radii of confinement, for systems with one electron, such as hydrogen, ionized helium and lithium doubly ionized, and for two electrons confined systems with , as $2e^-$, helium atom, in addition to atoms of H^- , Li^+ , Be^{2+} and B^{3+} . For the Molecular aggregates, we have calculated vibrational levels for systems; HeH^- , He_2 , Li^+Ar , and Li^+Ar_2 .

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter possibilitado a existência de uma família e amigos maravilhosos, que me auxiliam e apoiam e todos os momentos de necessidades e de felicidades. E que os meus títulos sejam sempre passos de sabedoria e não de vaidade.

As minhas mães, Jeane e Maria José, por toda educação, paciência, saúde e apoio em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa, Roberta, pela compreensão, companheirismo e por ter me mostrado a razão de viver através de minha filha Nicole.

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor Frederico Vasconcellos Prudente, pela eficiente e contínua orientação, além da grande paciência.

Aos meus irmãos Walter Jr., Karine e Débora pelo companheirismo. Aos meus sobrinhos queridos Marcelo, Marcela, Camila, Luana, Letícia e Artur. Aos meus avós Rita (in memoriam) e Elzo, meu pai Walter, meu padastro Adriano, minhas tias Silvana Janara, Marielza, Carlinha, e a todos os outros familiares que não citei mais que fizeram parte desta obra. À minha segunda família, Cíntia, Agripino, Angelí, e todos que não citei.

Aos amigos de *casa* Amaralina, Erick, Marivaldo, Ricardo Martinho. À todos os amigos de UFBA em especial; Leandro, João, Manuela, Tiago Silveira, Edward, João Paulo e Tanaka.

Aos amigos e colegas de IFBA que sempre estiveram presentes, em particular, José André, Leonardo Thompson, Vinicius Casais, Christian Ricardo, Regilan, Fabrício, Tiago Prates e Danilo.

Aos amigos de toda hora, Tiago Mota, Tony, Gustavo, Cássio Almeida, e Danilo Barbosa que sempre foram muito mais que amigos.

A todos os professores da Universidade Federal da Bahia (UFBA), em especial ao professor José David pelo convite.

Aos funcionários e amigos do Instituto de Física da UFBA.

Ao Instituto Federal da Bahia campus Ilhéus e campus Porto Seguro, pelo apoio e liberação quando necessário, em particular a reitora professora Aurina.

Enfim, a todos que de alguma forma bem contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta obra.

*À minha filha Nicole
Barbosa*

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Lista de Figuras | vii |
| Lista de Tabelas | viii |
| Introdução | 1 |
| 1 Sistemas Eletrônicos Confinados | 6 |
| 1.1 Pontos Quânticos | 7 |
| 1.2 Átomos Confinados | 10 |
| 1.3 Formalização do Problema | 11 |
| 2 Agregados Moleculares | 17 |
| 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer | 17 |
| 2.2 Superfície de Energia Potencial | 22 |
| 2.3 Movimento dos Núcleos | 24 |
| 2.3.1 Dois Corpos | 25 |
| 2.3.2 Três Corpos | 28 |
| 3 Monte Carlo Quântico | 31 |
| 3.1 Monte Carlo Quântico Variacional | 35 |
| 3.2 Monte Carlo Quântico Difusão | 38 |
| 3.3 Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas | 42 |
| 3.3.1 MCQFC Variacional | 42 |
| 3.3.2 MCQFC Difusão | 45 |
| 3.3.3 Funções de Base | 49 |
| 4 Aplicações a Sistemas Confinados de Um e Dois Elétrons | 51 |
| 4.1 Ponto Quântico com um elétron | 51 |
| 4.2 Ponto Quântico com dois elétrons | 62 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Aplicações a Agregados Moleculares Fracamente Ligados | 71 |
| 5.1 | Agregados de HeH^- e de He_2 | 72 |
| 5.2 | Agregados de Li^+Ar_n | 76 |
| 5.2.1 | Superfície de Energia Potencial | 77 |
| 5.2.2 | Agregados de Li^+Ar | 79 |
| 5.2.3 | Agregados de Li^+Ar_2 | 85 |
| 6 | Conclusões | 91 |
| A | O problema rotacional para sistemas com 3 corpos | 93 |
| B | Tabelas de Energias de Sistemas de dois elétrons | 96 |
| | Referências Bibliográficas | 100 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Confinamento e densidade de estados em estruturas de baixa dimensionalidade. | 8 |
| 1.2 | Análise da contribuição dos termos do hamiltoniano. | 12 |
| 1.3 | Arranjo geométrico para o sistema com dois elétrons. | 14 |
| 1.4 | Sistema de dois elétrons com o núcleo aprisionado na origem. | 15 |
| 2.1 | Vetores de Jacobi para molécula triatômica. | 29 |
| 4.1 | Energia (em hartree) do estado $1s$ do átomo de hidrogênio confinado ($r_c = 10.0$ bohr) em função do parâmetro α | 53 |
| 4.2 | Funções de onda para os três sistemas eletrônicos com um corpo, para o estado no estados $1s$, com raio de confinamento $2,0$ bohr | 62 |
| 5.1 | Potencial de interação para He_2 e para HeH^- | 72 |
| 5.2 | Função de onda para o agregado de He_2 | 74 |
| 5.3 | Autovalores (em cm^{-1}) do HeH^- para diferentes número de passos (M) e diferentes número de bases (N_B). | 75 |
| 5.4 | Curva de energia potencial Li^+Ar | 77 |
| 5.5 | Orientação da superfície de Energia potencial do Li^+Ar_2 | 79 |
| 5.6 | Funções de onda testes para o Li^+Ar | 80 |
| 5.7 | Forma das funções de base (5.15), para diferentes valores de i , ou seja, para diferentes níveis vibracionais. | 80 |
| 5.8 | Forma das funções 5.15, para diferentes valores de α para $i = 0$ | 81 |
| 5.9 | Diferentes valores de energia em hartree para diferentes valores de α , para as funções base (5.15) do estado fundamental ($i = 0$). | 83 |
| 5.10 | Diferentes valores de energia em Hartree para diferentes percentuais de aceitação do número de passos, para as funções (5.17) do estado fundamental ($i = 0$). | 84 |
| A.1 | Sistema de vetores de Jacobi para moléculas triatômicas. | 95 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|--|----|
| 4.1 | Energia (em hartree) para o estado $1s$ do átomo de H para um raio de confinamento de $10,0$ bohr e diferentes números de passos, onde $N_B = 1$, e $N_C = 10$, número de bases e número de caminhos, respectivamente. O número entre parêntesis é a incerteza na última casa e o parâmetro α foi de $0,9 \text{ a}_0^{-1}$ | 52 |
| 4.2 | Energia (em hartree) para os três primeiros estados com $l = 0$ do átomo de hidrogênio para um raio de confinamento de $10,0$ bohr e diferentes números de bases, para um número de passos $M = 500000000$, e um valor de $\alpha = 0,90 \text{ a}_0^{-1}$. O número entre parêntesis é a incerteza na última casa. | 52 |
| 4.3 | Parâmetros α e tamanho do passo τ , para diferentes raios de confinamento para os estados s , p e d do átomo de hidrogênio. | 54 |
| 4.4 | Energia (em hartree), para diferentes raios de confinamento, em bohr, para o estado $1s$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$ | 54 |
| 4.5 | Energia (em hartree), para diferentes raios de confinamento, em bohr, para o estado $2p$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$ | 55 |
| 4.6 | Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, para o estado $3d$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$ | 55 |
| 4.7 | Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do átomo de hidrogênio. Os resultados do método do elemento finito (FEM) são apresentados para comparação. | 57 |
| 4.8 | Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do íon de hélio com um confinamento esférico usando o método MCQFC. | 58 |
| 4.9 | Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do lítio duplamente ionizado com um confinamento esférico usando o método MCQFC. | 60 |
| 4.10 | Energia (em hartree) do estado fundamental (singleto) do átomo de hélio para diferentes número de passos (M) e diferentes número de funções (N_T), para $r_c = 2.0$ bohrs. | 63 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.11 | Energia (em hartree) do estado fundamental singlete (1S), do átomo de hélio para diferentes confinamentos esféricos, em bohrs, usando o método MCQFC. | 64 |
| 4.12 | Energia (em hartree) do estado fundamental tripleto (3S), do átomo de hélio para diferentes confinamentos esféricos, em bohr, usando o método MCQFC. | 65 |
| 4.13 | Energia (em hartree) do estado 1S , do íon de hidrogênio para diferentes confinamentos esféricos, em bohr, usando o método MCQFC. | 66 |
| 4.14 | Energia (em hartree) dos estados fundamentais de singlete e tripleto do sistema $2e^-$ para um confinamento esférico, em bohr, usando o método MCQFC. | 67 |
| 4.15 | Energia (em hartree) para o sistema com dois elétrons ($Z = 3, 4, 5$) confinados em uma barreira esférica impenetrável de raio r_c (em bohr). | 68 |
| 5.1 | Energia vibracional (em cm^{-1}) e desvio para diferentes números de bases, obtidos pelo MCQFC variacional, para o sistema HeH^- | 75 |
| 5.2 | Energia (em cm^{-1}) e desvio para a molécula de He_2 para diferentes número de passos. | 76 |
| 5.3 | Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de passos para as funções F_1 (5.15) e F_2 | 81 |
| 5.4 | Energia (em hartree) para os estados vibracionais e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 2000000$, utilizando o MCQFC variacional. | 84 |
| 5.5 | Energia (em hartree) para os estados vibracionais e desvio, obtidos pelo MCQFC variacional e de difusão. | 85 |
| 5.6 | Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 20000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ | 86 |
| 5.7 | Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 2000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ | 87 |
| 5.8 | Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passo $M = 2000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ | 89 |
| B.1 | Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 0, 1$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC. | 97 |
| B.2 | Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 2, 3$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC. | 98 |
| B.3 | Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 4, 5$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC. | 99 |

Introdução

A teoria na qual se baseia o estudo de átomos e moléculas é a teoria quântica, que se fundamenta em um conjunto de postulados estabelecidos teoricamente e testados por meio de fatos experimentais. O atomismo como entendido pela ciência moderna foi descoberto pela primeira vez para a matéria, então, para eletricidade e, finalmente, para a energia. E dentre os fenômenos que envolvem átomos e moléculas, e suas interações com a radiação podemos citar, por exemplo, os espectros eletrônico, vibracional e rotacional de sistemas moleculares. Por outro lado, com a possibilidade de interpretação destes dados e com o avanço em nanociência e nanotecnologia, vem-se possibilitando a construção de dispositivos ou a redução de objetos até uma escala de dezenas de nanômetros; esses dispositivos e objetos nanométricos apresentam novas e incomuns propriedades físico-químicas e têm atraído cada vez mais a atenção dos cientistas.

Os princípios fundamentais da teoria quântica foram independentemente desenvolvidos por Erwin Schrödinger e por Werner Heisenberg em trabalhos publicados em 1926. Pouco tempo depois destes trabalhos serem publicados, Dirac [65] demonstrou que as duas teorias, a apresentada por Heisenberg formulada por matrizes, e a apresentada por Schrödinger elaborada em termos de propriedades das ondas de matéria, eram matematicamente equivalentes. A formulação ondulatória nos diz, dentre outras coisas, que o movimento de partículas como elétrons e prótons está associado a uma função de onda que é obtida de uma equação de onda conhecida como equação de Schrödinger. Podemos, a partir do conhecimento dessa função de onda, obter uma descrição detalhada da estrutura do sistema em estudo. Assim, a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas

atômicos e moleculares torna-se, por exemplo, o objetivo central da química quântica [62].

Vale ressaltar que as classes de problemas estudados diferem fundamentalmente na sua formulação teórica. Por exemplo, em sistemas confinados a função de onda que rege o movimento das partículas está fortemente restrita em uma região do espaço. Neste caso busca-se determinar as autofunções estacionárias e os autovalores de energia do sistema que assumem valores discretos [25, 62, 69, 151]. No caso da dinâmica molecular, estuda-se dentre outras coisas, os movimentos vibracional e rotacional, e processos de reações químicas. Neste contexto a interação entre os núcleos é geralmente descrita pela superfície de energia potencial, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer ou adiabática. Neste caso, o estudo teórico consiste na resolução da equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo para a movimentação dos núcleos.

Como citado anteriormente, a dinâmica molecular consiste tradicionalmente em duas etapas: a obtenção de superfícies de energia potencial (SEP) a partir do movimento dos elétrons e a utilização ou desenvolvimento de métodos numéricos eficientes para se resolver a equação de Schrödinger dependente ou independente do tempo para os núcleos. As superfícies de energia potencial são normalmente funções analíticas multidimensionais com vários parâmetros ajustáveis considerando os resultados teóricos de primeiros princípios da solução da equação de Schrödinger do movimento dos elétrons. Por essas razões, é de fundamental importância na física molecular a busca pelo desenvolvimento de modelos e métodos teóricos e computacionais eficientes para a descrição da dinâmica de sistemas físicos [79, 113, 151].

Os estudos que utilizam a equação de Schrödinger dependente do tempo [79, 154], se baseiam na evolução temporal do pacote de ondas que é calculado, em geral, em uma grade de pontos que expande o espaço das configurações. Conceitualmente, este procedimento se torna mais simples para muitos processos, tratando sistemas ligados e não ligados de forma semelhante. Ele também possui uma relação intuitiva com a mecânica clássica, podendo ser um ponto de partida para aproximações semiclássicas. Por outro lado, a equação de Schrödinger independente do tempo é o tratamento mais tradicional, principalmente na química quântica [141]. Em processos de coli-

são, esse tratamento nos permite a realização direta de estudos no nível estado para estado. Porém o acoplamento entre estados vibracionais e rotacionais conduz a um grande conjunto de equações diferenciais acopladas ocasionando um grande esforço computacional.

Dentre as classes de métodos computacionais que podem ser usados tanto para o problema eletrônico como da estrutura molecular (posição nucleares) destaca-se o conjunto de métodos estocásticos, dentre os quais o método de Monte Carlo (MC). Métodos estocásticos têm sido frequentemente utilizados para a solução dos mais diversos problemas microscópicos ou macroscópicos da matéria, dentre os quais o método de MC é usualmente lembrado. Esses métodos promovem as simulações de átomos, moléculas, aglomerados, e outros, empregando números aleatórios e têm sido frequentemente utilizados no estudo de líquidos, soluções, sistemas amorfos, etc.[13, 94].

O termo Monte Carlo faz referência aos cassinos localizados na cidade de Monte Carlo, devido a seu caráter aleatório proveniente dos jogos de roleta desta cidade. O marco histórico no desenvolvimento dessa técnica é o trabalho de Metrópolis em 1953 [48, 81, 105]. Sua característica estocástica é devido à geração de um passeio aleatório do algoritmo de Metropolis, podendo inclusive ser multidimensionais com condições de contorno complicadas. Suas aplicações vão desde mecânica estatística à física de partículas elementares.

No início da década de 80 do século passado, o método MC passou a ser empregado na resolução da equação de Schrödinger na forma integral, tanto para o estudo de propriedades eletrônicas como vibracionais de átomos e moléculas [81], passando a ser denominado para estas aplicações de Monte Carlo Quântico (MCQ).

Dentre as diferentes alternativas de realização de cálculos MCQ, duas das versões mais utilizadas são: o Monte Carlo Quântico Variacional [7, 9, 20, 25, 27, 31] e o Monte Carlo Quântico de Difusão [10, 11, 12, 14, 15, 16, 34, 37, 38, 39]. Para o cálculo das propriedades atômicas e moleculares, o método do Monte Carlo quântico variacional (MCQV) é o mais simples dentre os métodos MCQ. Como sugerido pelo seu nome, está baseado no método variacional para a determinação das energias, podendo também ser aplicado para qualquer propriedade definida por um operador

quântico. Por outro lado, temos o Monte Carlo quântico de difusão (MCQD) sendo provavelmente o método de MCQ mais utilizado em cálculos de estrutura eletrônica [13]. Produz em princípio, resultados exatos, mas exige uma série de aproximações para que sua utilização prática seja possível. Sua idealização consiste na associação fenomenológica da equação de Schrödinger com uma equação de difusão, onde a diferença inicial mais significativa dentre as duas está no fato da presença de uma componente imaginária na equação de Schrödinger. Sendo este problema contornado considerando-se a transformação do tempo real (t) para um tempo imaginário (τ), ou seja, pode-se considerar uma unidade de tempo definida como [81, 62]:

$$\tau = it$$

Tendo em vista que a aplicação do MCQ no cálculo de estados excitados ser um pouco restrita, Bernu e colaboradores [49, 30] desenvolveram uma metodologia que permite calcular estados vibracionais mais excitados, denominadas por eles de Monte Carlo quântico com funções correlacionadas (MCQFC). O MCQFC foi originalmente desenvolvido para calcular os estados vibracionais excitados de sistemas triatômicos e tetratômicos, sendo estendido para determinar estados rovibracionais por Prudente e Acioli [115, 116]. Esta metodologia pode ser empregada tanto na versão vibracional como na versão de difusão.

Levando-se em consideração que o estudo de sistemas moleculares normalmente é dividido em duas subáreas: a estrutura eletrônica que estuda o movimento dos elétrons mantendo as posições dos núcleos fixas, e a dinâmica dos núcleos que estuda o movimento vibracional e rotacional dos núcleos governado pela SEP obtida do problema eletrônico. O objetivo central desta tese é desenvolver e implementar computacionalmente um procedimento numérico eficiente tanto para o estudo de sistemas eletrônicos confinados como para o estudo de agregados moleculares, a divisão dos capítulos é feita da seguinte forma: No Capítulo 1 são apresentados os sistemas eletrônicos confinados. Um deles é o sistema com um elétron como, por exemplo, o átomo de hidrogênio confinado espacialmente por uma barreira potencial esférica infinita. Este sistema pode ser resolvido analiticamente de modo a permitir a com-

paração com resultados exatos. E o outro sistema é com dois elétrons confinados, o que tem atraído bastante atenção de pesquisadores devido às suas promissoras aplicações tecnológicas, como no caso do ponto quântico com dois elétrons e o átomo de hélio. Em ambos os casos foi aplicado o MCQFC na versão Variacional, tendo em vista que na versão Difusão a função de onda se torna mal condicionada ao redor do confinamento [122].

No capítulo 2, é apresentada a aproximação de Born-Oppenheimer, de modo a conduzir ao conceito de superfície de energia potencial. Esta aproximação possibilita a separação dos movimentos eletrônicos e nucleares devido a grande diferença de massa entre elétrons e núcleos. Já no capítulo 3, é apresentada a metodologia computacional a ser empregada, o Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas, podendo ser Variacional ou de Difusão. Esta metodologia é empregada tanto nos sistemas confinados quanto para o movimento dos núcleos, apresentados respectivamente nos capítulos 1 e 2. Em seguida, serão apresentados nos capítulos 4 e 5 os resultados, separados em duas partes, como citado anteriormente. Para os sistemas eletrônicos confinados será utilizado o MCQFC Variacional, enquanto para o estudo dos movimentos nucleares, especificamente para agregados nucleares fracamente ligados, será aplicado o método tanto na forma variacional como na forma de difusão. Por fim, no capítulo 6, serão feitas as conclusões pertinentes desta tese e as perspectivas de extensões da presente metodologia para outras aplicações.

Capítulo 1

Sistemas Eletrônicos Confinados

Sistemas quânticos confinados são estruturas que possuem elétrons, átomos ou moléculas presos em regiões por barreira física ou potenciais, podendo encontrar-se em diversas formas geométricas, por exemplo, esférica [56, 73, 144], cilíndrica [21], disco [128, 120], piramidal [108] e anéis [80]. Estes podem ser encontrados em diversos materiais como, por exemplo, semicondutores, metais, cavidades microscópicas, aglomerados de moléculas e átomos sob pressão.

O interesse em sistemas quânticos confinados começou logo no início da mecânica quântica para explicar alguns efeitos importantes no oscilador harmônico [64, 72] e no átomo de hidrogênio [106, 134, 137] como, por exemplo, a mudança dos níveis de energia devido ao confinamento e à pressão sobre um átomo [45, 74, 87]. O estudo destes sistemas tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas, principalmente pelos recentes avanços das técnicas experimentais utilizadas em estruturas em escala mesoscópica semicondutores [86, 157]. Esses avanços permitiram a construção de novos sistemas quânticos como moléculas e átomos artificiais [19, 67, 83, 92], pontos quânticos (quantum dots (QD)) [89, 146], em que o número de elétrons confinados pode ser controlado. A importância dos QD é tanto na nanoeletrônica como um potencial dispositivo e também na investigação básica onde os QD são “átomos gigantes” com parâmetros controláveis. Estes estudos são estimulados pela possibilidade de utilização de pontos quânticos como um *qubit* na computação quântica [88, 149], entre outros.

Além disso, o interesse dos sistemas quânticos confinados não está circunscrito no estudo de nanoestruturas. Por exemplo, esses sistemas também são importantes em catálise, quando os fenômenos de adsorção são investigados [73], na incorporação de átomos e moléculas no interior de cavidades como zeólitas (peneiras moleculares) [144], fulerenos [21, 56], ou em ambientes com solvente [120]; em bolhas formadas em torno de átomos e moléculas no hélio líquido ou plasma neutro [108, 128], entre outros. Também se pode estudar fônons confinados [80], polaritons e plasmons [22] e gases bosônicos confinados [126].

O confinamento eletrônico não pode ser considerado um problema recente na Física Atômica e Molecular. Entretanto o interesse por este tem aumentado consideravelmente nos últimos anos (veja por exemplo, as referências [45, 59, 66, 87] e suas citações). Muitos fenômenos podem ocorrer em ambientes que são considerados cavidades, por exemplo, a existência de átomos e moléculas sob alta pressão ou de impurezas em sólidos [79], dentre outras citadas acima.

1.1 Pontos Quânticos

Pontos quânticos são nanoestruturas, obtidas pela deposição de camadas semicondutoras uma sobre a outra, cada uma delas possuindo diferentes gaps e parâmetros de rede. Como consequência da tensão existente na interface, formam-se regiões de dimensões reduzidas, que podem confinar elétrons nas três dimensões. O tamanho dos PQs depende de seu processo de crescimento, mas variando entre dezena e centena de nanômetros [68], mais precisamente da ordem de 100 nm.

Como se pode observar na Figura 1.1 [136], os pontos quânticos são estruturas que apresentam portadores confinados nas três dimensões espaciais devido à atuação de um poço de potencial tridimensional, podendo ser dito como estruturas zero dimensionais [36]. Apesar da palavra *ponto* indicar uma porção muito pequena do espaço, os pontos quânticos podem possuir até alguns milhares de átomos reais com elétrons associados. Tipicamente, um PQ semiconductor é constituído por um número da ordem de 10^3 átomos e um número equivalente de elétrons, estando esses elétrons fortemente ligados aos átomos. Por outro lado, um pequeno número de elétrons pode

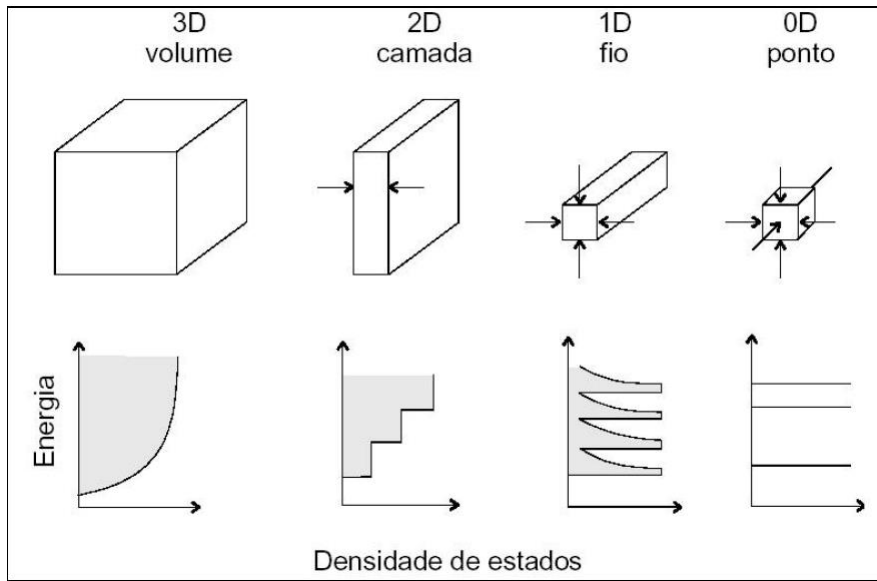


Figura 1.1: Confinamento e densidade de estados em estruturas de baixa dimensionalidade[136].

se encontrar livres dentro do PQ; geralmente esse número varia de 1 à algumas centenas. Esses elétrons se comportam com se estivessem dentro de uma caixa pois o comprimento de onda de de Broglie deles é da ordem do tamanho do próprio PQ, podendo assim ocupar níveis discretos de energia [139].

Como citado anteriormente, a maior parte dos elétrons que compõem os PQs estão fortemente ligados aos átomos que formam sua estrutura e apenas alguns podem ser considerados elétrons livres. Assim, analogamente ao que acontece nos átomos reais, é preciso uma quantidade de energia discreta para excitar o sistema. Da mesma forma, para se remover um elétron do ponto quântico é necessário adicionar uma energia finita, assemelhando-se à energia de ionização de um átomo real. Desta forma, levando-se em consideração estas analogias com átomos livres, os PQs são geralmente considerados como sendo átomos artificiais.

Muitas vezes os pontos quânticos são tratados como átomos artificiais gigantes. A grande vantagem destes é a possibilidade de controle de suas dimensões pela atuação nos parâmetros de crescimento da estrutura podendo, assim, a forma do potencial de confinamento e o número de elétrons livres serem controlados e, conseqüentemente,

as propriedades dos estados discretos. Ou seja, os níveis de energia do PQ podem ser controlados mudando seu tamanho, profundidade, forma e número de elétrons. Com relação aos fenômenos de condução de portadores de carga, os PQs comportam-se como impurezas do material, pois ocasionam deformações no potencial da rede, mas apresentam dimensões muito maiores que as das impurezas convencionais.

A compreensão dos fenômenos físicos relacionados aos PQs é importante na fabricação e otimização de novos dispositivos. Por exemplo, a presença de estados discretos torna os pontos quânticos bons candidatos à fabricação de portas ("*gates*") quânticas para experimentos de computação quântica. Na fabricação de dispositivos óticos apresentam também grande potencialidade. As pesquisas mais recentes nesta área estão bastante concentradas na compreensão da dinâmica dos portadores e no modelamento dos níveis eletrônicos, sendo este último a motivação a ser explorada neste trabalho.

Os PQs podem ser divididos segundo a sua construção em pontos quânticos artificiais [53] e pontos quânticos auto-gerados [98]. Os pontos quânticos artificiais têm como principal aspecto deste tipo de construção a vantajosa uniformidade no tamanho, que são construídos por meio de recursos de nanotecnologia de modo a permitir a formação de estruturas com material semicondutor confinado em uma pequena região da amostra. Estes são construídos a partir da deposição do material semicondutor em regiões com pequenos buracos que irá formar o ponto quântico. Já os pontos quânticos auto-gerados, forma mais utilizada para fabricação, os átomos das camadas recém depositadas na construção tendem a se deslocar e formar aglomerados tridimensionais, pequenas ilhas. Essas pequenas *ilhas* são os chamados pontos quânticos auto-gerados. Na presente tese estamos mais interessados em pontos quânticos artificiais.

Dentre os motivos do interesse nas propriedades eletrônicas e de transporte dos PQs encontra-se: a capacidade que se tem de manipulação, através de voltagens externas, a existência nessas estruturas de espectros de energia discretos como de um átomo real; além da busca do entendimento de como o confinamento espacial influencia nas propriedades de transporte.

Para descrever os fenômenos observados no confinamento dos PQ's, vários méto-

dos teóricos computacionais são encontrados na literatura. Alguns destes métodos utilizam a metodologia empregada na descrição dos sistemas atômicos livres, com suas devidas modificações. Dentre estes, o método variacional [26, 142], o método perturbativo [43], diagonalização de matrizes [5, 147], o algoritmo genético [129], método dos potenciais (este modifica o hamiltoniano dos sistemas livres) [35], o método das funções-base gerais [76], o método das funções-base que incluem as condições de contorno do confinamento [99], e o método Monte Carlo Quântico [111], podem ser citados. No presente trabalho estamos interessados em expandir o emprego de métodos Monte Carlo Quântico, especificamente com o uso do Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas, que exploraremos no capítulo 4.

1.2 Átomos Confinados

Um dos únicos problemas em Física atômica com solução analítica é o átomo de hidrogênio. O átomo de hidrogênio em uma cavidade esférica com barreira de potencial infinita [8] foi primeiramente introduzido como modelo de átomo comprimido, em 1937 por Michels, de Boer e Bijl [106], com finalidade de estudar o efeito da pressão efetiva sobre os níveis de energia e a polarizabilidade de átomos e moléculas [8, 61]. Já Sommerfeld e Welker [137] realizaram cálculos do estado fundamental e reconheceram a importância do confinamento do hidrogênio em astrofísica. Mais ainda, diversos artigos têm dado sequência a estes estudos, incluindo o uso no entendimento do interior de planetas gigantes [77, 78] e de átomos embebidos em meio neutro [79, 127, 143].

Escrevendo o hamiltoniano para um sistema de N elétrons em unidades atômicas, temos:

$$\widehat{H} = \sum_i^N \widehat{h}_k + \sum_{k<l}^N \frac{1}{\mathbf{r}_{kl}}, \quad (1.1)$$

em que \widehat{h}_k é o Hamiltoniano de um elétron composto pela energia cinética, energia potencial elétron-núcleo (no caso de átomos confinados) e pela energia potencial de confinamento. Para elétrons confinados temos

$$\widehat{h}_k = -\frac{1}{2}\nabla_k^2 + \widehat{v}(\mathbf{r}_k), \quad (1.2)$$

e para átomos confinados temos

$$\hat{h}_k = -\frac{1}{2}\nabla_k^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{kA}|} + \hat{v}(\mathbf{r}_k), \quad (1.3)$$

onde $\hat{v}(\mathbf{r}_k)$ é o potencial de confinamento

De modo mais geral e simplificado podemos escrever a equação de Schrödinger para um sistema com N elétrons confinados

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1.4)$$

onde

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r}) + \hat{G}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

de modo que o termo de energia cinética ($\hat{T}(\mathbf{r})$), o potencial de atração nuclear ($\hat{V}(\mathbf{r})$), e o potencial de interação eletrônico ($\hat{G}(\mathbf{r})$), além do potencial de confinamento ($\hat{W}(\mathbf{r})$), podem ter suas contribuições no hamiltoniano analisadas na Figura 1.2. [35]

1.3 Formalização do Problema

De um modo geral torna-se bastante útil a busca de uma solução exata ou aproximada para o entendimento das propriedades de um sistema confinado. Um aspecto central é a forma de impor o confinamento espacial em sistemas quânticos [61, 79, 86]. Tem-se o exemplo da introdução de um potencial modelo que simule o confinamento, onde se substitui do potencial físico por um potencial modelo, podendo este ser de dois tipos: o confinamento por uma barreira de potencial repulsiva, que pode ser penetrável ou aproximadamente impenetrável; ou o confinamento por um invólucro atrativo, que é sempre penetrável. A outra maneira de se propor o confinamento e utilizada no presente trabalho é a imposição de condições de contorno sobre a função de onda nas bordas de confinamento.

Os sistemas quânticos confinados a serem utilizados são os com um elétron (por exemplo, o átomo de hidrogênio confinado ou um ponto quântico com uma impureza) e com dois elétrons (átomo de hélio, sistema $2e^-$ artificial, por exemplo). A resolução

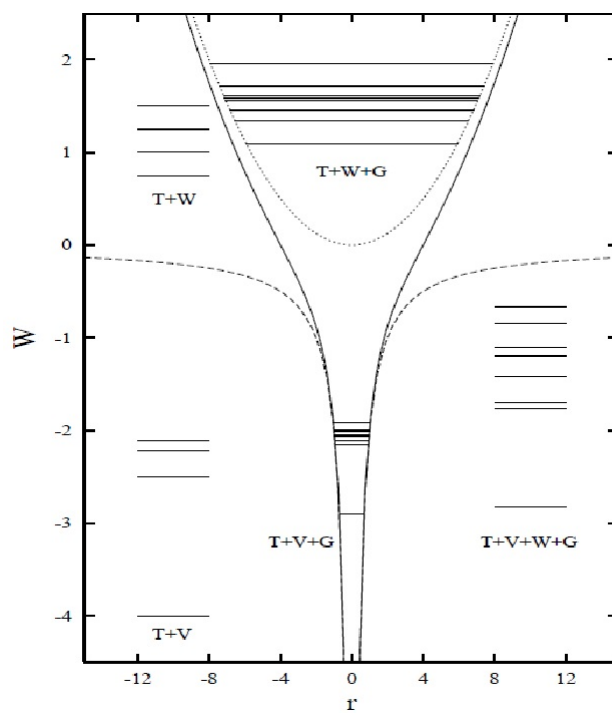


Figura 1.2: Análise da contribuição dos termos do hamiltoniano[35].

do problema consiste em resolver a equação de Schrödinger via formalismo variacional para estados ligados, o que é equivalente a resolver um problema variacional cujas soluções pertencem a um espaço vetorial F' mais restrito que o espaço F das soluções verdadeiras [79, 103]; o sucesso deste método depende da escolha das funções de base no espaço F' .

Para átomos monoelétrônicos, a formulação do problema físico consiste em um sistema composto por duas partículas, um núcleo carregado positivamente e um elétron, de massa m_1 confinado espacialmente. A formulação consiste em impor ao elétron do átomo, de massa m_2 , uma barreira potencial esférica infinita a partir do centro de massa do sistema, cujo hamiltoniano pode ser escrito como segue

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + \widehat{V}_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \widehat{V}_{conf}(\mathbf{r}_1) \quad (1.6)$$

O primeiro e segundo termos são os operadores energia cinética da partícula 1 e 2, com massa m_1 e m_2 , e coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , respectivamente; $V_{conf}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é um potencial confinante das duas partículas; $V_{int}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ é o potencial coulombiano de interação entre elas, que só dependerá da distância relativa entre as duas partículas.

Definem-se as coordenadas relativas entre as duas partículas,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (1.7)$$

e as coordenadas do centro de massa,

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (1.8)$$

Para este sistema de coordenadas (ver Figura 1.3), o hamiltoniano (1.6) torna-se:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_R + \widehat{H}_r + \widehat{V}_{conf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.9)$$

onde

$$\widehat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 \quad (1.10)$$

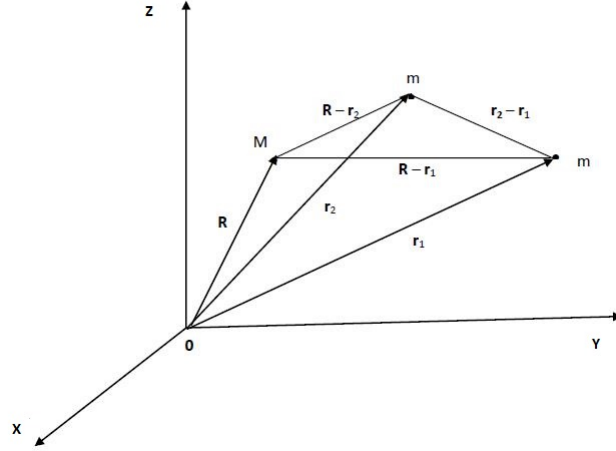


Figura 1.3: Arranjo geométrico para o sistema com dois elétrons.

é o termo correspondente ao movimento do centro de massa, sendo $M = m_1 + m_2$ a massa total, e

$$\widehat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{int}(r) \quad (1.11)$$

é o termo correspondente ao movimento relativo do átomo, sendo $1/\mu = (m_1 + m_2)/(m_1 m_2)$, onde μ é a massa reduzida do sistema, e $r = |\mathbf{r}|$ é a distância entre as duas partículas.

Para sistemas livres, $V_{conf}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0$, ou seja, o movimento do centro de massa pode ser separado exatamente do movimento relativo. Levando em consideração o confinamento, onde o sistema está enclausurado em uma esfera de raio r_c por uma barreira de potencial infinita, e assumindo uma massa infinita para o núcleo atômico localizado no centro da esfera, o termo do hamiltoniano do centro de massa (1.10) se anula e o hamiltoniano do sistema confinado fica com simetria esférica tornando-se a soma do hamiltoniano relativo (1.11) com o potencial confinante. Assim, o problema é reduzido ao de uma partícula de massa μ em um potencial central $V(r)$ dado por

$$V(r) = \begin{cases} V_{int}(r) & \text{se } r < r_c \\ \infty & \text{se } r \geq r_c, \end{cases} \quad (1.12)$$

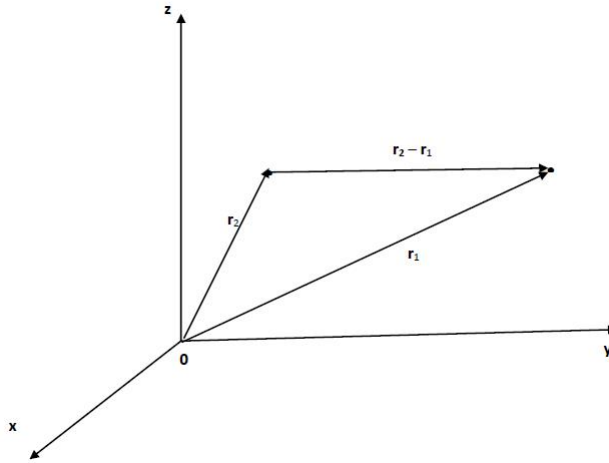


Figura 1.4: Sistema de dois elétrons com o núcleo aprisionado na origem.

Para uma descrição precisa de sistemas com dois elétrons ligados a um núcleo com carga Ze , confinados ou não, que é de grande interesse desde o início da mecânica quântica [108, 125, 128, 138], considera-se o seguinte Hamiltoniano eletrônico não relativístico:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \quad (1.13)$$

onde \mathbf{R} representa a coordenada do núcleo com carga Ze e massa M , e \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são as coordenadas dos dois elétrons, que tem carga $-e$ e massa m_e . Os operadores ∇^2 , ∇_1^2 , ∇_2^2 são escritos em termos das coordenadas do núcleo e dos dois elétrons. Na Figura 1.3 é apresentado um arranjo para o sistema com dois elétrons.

Considerando o núcleo com massa infinita, podemos considerá-lo em repouso na origem (ver Figura 1.4), e o hamiltoniano desse sistema pode ser escrito como segue,

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{\mathbf{r}_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.14)$$

onde $w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é o potencial de confinamento.

Desta forma, com estes Hamiltonianos resolvemos a equação de Schrödinger independente do tempo usando o método MCQFC variacional, com o intuito de obtermos o espectro de energia e as respectivas funções de onda, para os Hamiltonianos das

equações (1.11) e (1.14). Mais especificamente, os sistemas com um elétron tratados foram: o átomo de hidrogênio (H), o cátion hélio (He^+) e o dicátion lítio (Li^{++}). Já os sistemas com dois elétrons foram: o átomo de hélio (He), o sistema $2e^-$, o ânion hidrogênio (H^-), o cátion lítio (Li^+), o dicátion berílio (Be^{2+}), e o tricátion boro (B^{3+}).

Capítulo 2

Agregados Moleculares

As informações completas sobre os estados de qualquer sistema físico de N partículas dar-se a partir da solução da equação de Schrödinger, de modo que esta descreve as propriedades que os caracterizam. Tais propriedades podem ser obtidas procedendo-se a substituição de uma descrição completa da equação de Schrödinger por outras mais simplificadas. Isto se dá através da aceitação de aproximações razoáveis e justificadas pela própria estrutura do sistema físico.

Dentre todas as aproximações usualmente aceitas destaca-se, a aproximação de Born-Oppenheimer, na descrição das propriedades moleculares, uma vez que conduz ao conceito de superfície¹ de energia potencial, que é a energia de interação entre os núcleos de um sistema molecular obtido a partir do problema eletrônico.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

De um modo geral, a aceitação de uma determinada descrição simplificada deve-se principalmente ao interesse de se direcionar mais para interações globais entre sistemas moleculares ou atômicos, do que para interações detalhadas de cada elétron e cada núcleo. No caso da aproximação de Born-Oppenheimer, ela possibilita a separação entre os movimentos eletrônicos e os nucleares. Uma importante justificativa

¹Superfície será utilizada em substituição à Hipersuperfície, embora a última seja, em geral, matematicamente mais correta

é dada pela grande diferença existente entre a massa de um elétron e de um núcleo atômico. Esta diferença entre massa proporciona aos elétrons a execução de vários ciclos do seu movimento para um mesmo intervalo de tempo no qual as posições dos núcleos não se alteram significativamente. Para alguns autores [62, 113] esta diferença de movimentos assemelha-se ao movimento de uma nuvem de moscas seguindo o movimento de um animal lento, de modo que a sua distribuição se parecerá como estando sempre em equilíbrio.

Considerando uma molécula poliatômica composta por N elétrons e M núcleos, suas propriedades podem ser obtidas a partir da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\widehat{H}_M \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

onde \widehat{H}_M é o operador hamiltoniano molecular total não relativístico, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de estado do sistema, \mathbf{r} representa o conjunto de todas coordenadas eletrônicas e \mathbf{R} de todas coordenadas dos núcleos do sistema. Especificamente, o hamiltoniano molecular total é descrito como:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_M = & - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}} \\ & + \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}} + \sum_{A=1}^M \sum_{L>A}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo r_{jL} a distância entre o j -ésimo elétron e L -ésimo núcleo, r_{jk} a distância entre os j -ésimo e k -ésimo elétrons, R_{LA} a distância entre os L -ésimo e A -ésimo núcleos, m_e a massa do elétron e $-e$ a sua carga, M_L a massa do núcleo L , e Z_{Le} a sua carga.

Temos ainda que os primeiros e segundo termos da equação (2.2) correspondem ao operador energia cinética eletrônico \widehat{T}_{ele} e nuclear \widehat{T}_{nuc} , respectivamente. O operador energia potencial da interação repulsiva núcleo-núcleo é dado por

$$\widehat{V}_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{L>A}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}}, \quad (2.3)$$

o operador energia potencial de interação repulsiva elétron-elétron tem a seguinte forma

$$\widehat{V}_{ele} = \sum_{j=1}^N \sum_{j>k}^N \frac{e^2}{r_{jk}}, \quad (2.4)$$

e o operador energia potencial de interação atrativa elétron-núcleo é

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^M \frac{e^2 Z_L}{r_{jL}}. \quad (2.5)$$

Ou seja, o hamiltoniano molecular total, dentro da mecânica quântica não relativística, é expresso sinteticamente por

$$\hat{H}_M = \hat{T}_{nuc} + \hat{T}_{ele} + \hat{V}_{ele} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nuc} \quad (2.6)$$

Ainda dentro da consideração sobre a razão entre as massas dos elétrons e dos núcleos, tem-se que o termo de energia cinética dos núcleos deve ser pequena, comparada a dos elétrons, de modo que este pode ser desprezado em uma primeira aproximação para massas nucleares muito grandes. Neste caso, o Hamiltoniano (2.6) do sistema molecular pode ser escrito aproximadamente como,

$$\hat{H}_M = \hat{T}_{ele} + \hat{V}_{ele} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nuc} \quad (2.7)$$

Este Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma

$$\hat{H}_M = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{nuc} \quad (2.8)$$

sendo \hat{H}_{ele} o Hamiltoniano eletrônico, que descreve o movimento de N elétrons em um campo de M cargas positivas pontuais, escrito como:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_{ele} + \hat{V}_{ele} + \hat{V}_{ne}. \quad (2.9)$$

Uma das propriedades do operador \hat{H}_{ele} é que ele pode ser diagonalizado simultaneamente com o operador das coordenadas dos núcleos \mathbf{R} , ou seja,

$$[\hat{H}_{ele}, \mathbf{R}] = 0 \quad (2.10)$$

A comutação entre esses operadores implica que os autovalores de \hat{H}_{ele} podem ser determinados para particulares posições nucleares \mathbf{R} , ou seja,

$$\hat{H}_{ele} \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_m^{ele}(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica e $\varepsilon_m^{ele}(\mathbf{R})$ é a respectiva energia eletrônica do sistema. Note que $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\varepsilon_m^{ele}(\mathbf{R})$ dependem parametricamente de \mathbf{R} .

A expansão da função de onda para o sistema completo pode ser feita a partir das soluções da parte eletrônica,

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.12)$$

onde $\chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são as soluções da equação (2.11), quadrado integráveis e ortonormais entre si e que descrevem o movimento eletrônico, e $\phi_m(\mathbf{R})$ são os “coeficientes” da expansão que representam a função de onda nuclear.

Substituindo a equação (2.12) e o hamiltoniano da equação (2.2) na equação de Schrödinger independente do tempo (2.1), tem-se

$$\left(- \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + \widehat{H}_{ele} + \sum_{L=1}^M \sum_{A>L}^M \frac{e^2 Z_L Z_A}{R_{LA}} \right) \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_m \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.13)$$

Adicionando-se a energia de repulsão nuclear ao autovalor do Hamiltoniano eletrônico \widehat{H}_{ele} , encontramos

$$V_m(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_m^{ele}(\mathbf{R}) + V_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

que é denominada de superfície de energia potencial para o estado eletrônico m . Utilizando a relação (2.11) na equação (2.13) e considerando $V_m(\mathbf{R})$ expresso na equação (2.14), tem-se que

$$\sum_m \left(- \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + (V_m(\mathbf{R}) - E) \right) \phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0 \quad (2.15)$$

Observando o fato de que

$$\begin{aligned} \sum_m \nabla_A^2 [\phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})] &= \sum_m [\nabla_A^2 (\phi_m(\mathbf{R}) \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})) \\ &+ 2(\nabla_A \phi_m(\mathbf{R})) (\nabla_A \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R})) + \phi_m(\mathbf{R}) (\nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}))] \end{aligned} \quad (2.16)$$

segue, da equação (2.15), após multiplicá-la por $\chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, integrá-la em todas as coordenadas eletrônicas e usando a ortogonalidade dessas funções [113], que

$$\begin{aligned} & - \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_n(\mathbf{R}) + (V_n(\mathbf{R}) - E) \phi_n(\mathbf{R}) = \\ & \sum_m \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \left\{ 2 \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} \nabla_L + \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3 \mathbf{r} \right\} \phi_m(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

Podemos definir

$$C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_{\mathbf{R}}) = \sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{M_L} (\mathbf{X}_{nm}^L(\mathbf{R}) \nabla_L + Y_{nm}^L(\mathbf{R})) \quad (2.18)$$

onde $\mathbf{X}_{nm}^L(\mathbf{R})$ e $Y_{nm}^L(\mathbf{R})$, são respectivamente

$$\mathbf{X}_{nm}^L(\mathbf{R}) = \int \chi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L \chi_m(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3\mathbf{r} \quad (2.19)$$

e

$$Y_{nm}^L(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \int \chi_m^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_L^2 \chi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Assim a equação (2.17) torna-se

$$-\sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 \phi_n(\mathbf{R}) + (V_n(\mathbf{R}) - E) \phi_n(\mathbf{R}) = \sum_m C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_{\mathbf{R}}) \phi_m(\mathbf{R}) \quad (2.21)$$

As funções $\mathbf{X}_{nm}^L(\mathbf{R})$ são denominadas de termos não-adiabáticos de primeira ordem, $Y_{nm}^L(\mathbf{R})$, $m \neq n$ são os termos adiabáticos de segunda ordem e $Y_{nn}^L(\mathbf{R})$, são denominados termos adiabáticos. Se todos os C_{nm} forem desprezíveis, nós obtemos a equação de Schrodinger independente do tempo para o movimento dos núcleos da molécula, ou seja;

$$\left(-\sum_{L=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_L^2 + V_n(\mathbf{R}) \right) \phi_n(\mathbf{R}) = E \phi_n(\mathbf{R}) \quad (2.22)$$

onde o termo entre parênteses é denominado de Hamiltoniano nuclear, e seus autovalores de energia E são correspondentes à energia total do sistema, estando incluso as energias eletrônica, vibracional, rotacional e translacional do sistema molecular. A imposição que os termos $C_{nm}(\mathbf{R}, \nabla_{\mathbf{R}})$ sejam todos nulos é que consiste na aproximação de Born-Oppenheimer. Se o termo $C_{mm}(\mathbf{R}, \nabla_{\mathbf{R}})$ for incluído teremos então a denominada aproximação adiabática.

Estudos de sistemas moleculares além da aproximação de BO podem ser encontradas nas Refs. [37, 63], e uma discussão sobre o erro na aproximação de BO pode ser encontrada na Ref. [114]. Tal discussão não será apresentada aqui, pois está fora do escopo da presente tese.

2.2 Superfície de Energia Potencial

O conceito de Superfície de Energia Potencial (SEP) é fundamental no estudo de processos de dinâmica molecular. Este conceito surge quando consideramos de fato a aproximação de Born-Oppenheimer, que é validado quando da separação dos movimentos eletrônicos e nucleares, de modo a proporcionar a única justificativa plausível para a aceitação do conceito de superfície de energia potencial.

A superfície de energia potencial da molécula, nada mais é que o potencial efetivo (2.14), que é a soma da repulsão nuclear $V_{nuc}(\mathbf{R})$ e de um campo médio devido aos elétrons $\mathcal{E}_m^{ele}(\mathbf{R})$. E para determinar $\mathcal{E}_m^{ele}(\mathbf{R})$, a fim da construção de uma SEP se faz necessário resolver a equação de Schrödinger eletrônica para um certo conjunto de configurações nucleares.

Tanto o cálculo de estados vibracionais e rotacionais (rovibracionais) de moléculas como o estudo do processo de espalhamento elástico, inelástico e reativo de átomos ou moléculas por moléculas são realizados resolvendo-se a equação de Schrödinger nuclear. A acurácia destes estudos de dinâmica molecular depende enormemente da qualidade da SEP [113]. A sua construção (*ab initio*) é feita em duas etapas: i) a solução da equação de Schrödinger eletrônica do sistema para um conjunto de configurações nucleares; ii) o ajuste destes pontos para definir a SEP em todo espaço das configurações nucleares.

Para a solução da equação de Schrödinger eletrônica, aspectos gerais de procedimento devem ser levados em consideração, de modo que as energias eletrônicas para cada uma destas configurações nucleares devem ser bastante precisas e que a SEP a ser construída descreva bem o sistema molecular. O método *ab initio* a ser utilizado baseia-se em três princípios: i) as características físicas do sistema a ser estudado; ii) a precisão que se deseja dos resultados em cada região específica da SEP; iii) o tempo computacional disponível para se realizar o cálculo. Diversos métodos conhecidos como pós-Hartree-Fock têm sido empregados para este cálculo e, dentre eles, o método Monte Carlo Quântico [13, 113].

Três problemas básicos que determinam o esforço computacional têm de ser levados em conta quando for realizado o cálculo de estrutura eletrônica: i) o número

de configurações nucleares para os quais se deve calcular a energia eletrônica para descrever detalhadamente a SEP, desde as regiões de forte interação até os canais assintóticos, é muito grande, podendo chegar à ordem de centenas ou milhares de pontos; ii) o sistema apresenta diferentes características físicas para diferentes posicionamentos dos núcleos e isto acarreta que as funções de onda obtidas da solução da equação de Schrödinger eletrônica sejam bastante distintas para diferentes configurações nucleares. Desta forma, é necessário empregar funções de base atômicas que sejam poderosas o suficiente para poderem contornar este problema, inclusive com a inclusão de funções de polarização e difusas; iii) é necessário empregar métodos *ab initio* bastante precisos para realizar o cálculo de estrutura eletrônica. São estes três itens que determinam o grande esforço computacional exigido para se obter a energia eletrônica para diversas geometrias de um sistema molecular.

Para o ajuste dos pontos para definir a SEP em todo espaço das configurações nucleares, faz-se necessário satisfazer às seguintes propriedades [113, 153]:

1. Caracterizar com precisão os canais assintóticos do sistema;
2. Conter as propriedades de simetria do sistema;
3. Representar o potencial com exatidão nas regiões onde se têm informações teóricas ou experimentais;;
4. Comportar-se de maneira fisicamente aceitável nas regiões de interação onde não se dispõe de informações;
5. Conectar suavemente as regiões assintóticas e as regiões de forte interação do potencial;
6. A forma algébrica das funções usadas para o ajuste da SEP deve ser o mais simples possível;
7. Requerer um número de dados teóricos e/ou experimentais tão pequenos quanto seja possível para alcançar um ajuste preciso;
8. Convergir para a superfície verdadeira à medida que se disponha de mais dados teóricos ou experimentais;
9. Indicar qual é a zona mais significativa da SEP para se calcular novos dados;
10. Ter uma quantidade mínima de correções ou modificações úteis unicamente à sistemas moleculares específicos.

Estes requisitos devem ser satisfeitos tanto para SEP de sistemas reativos como para a SEP de sistemas estáveis ou ligados, sendo que a importância de cada um desses itens varia para cada um dos casos. Para o ajuste dos pontos da energia eletrônica previamente calculados, existem métodos que são utilizados para fazer estes ajustes, e suas classificações podem ser encontradas nas Refs. [32, 113].

2.3 Movimento dos Núcleos

A equação de Schrödinger para os núcleos está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracionais e rotacionais, o processo de meio espalhamento como a fotodissociação e a predissociação molecular, os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de átomos e moléculas, entre outros.

Como citado anteriormente, Born e Oppenheimer [42] mostraram que o movimento dos núcleos pode ser separado do movimento dos elétrons. E, devido à diferença na ordem de grandeza entre os termos de energia cinética de ambos, podemos, em uma primeira aproximação, desconsiderar o primeiro e resolver o problema para um hamiltoniano molecular dado por

$$H_{mol} \approx H_{ele} \quad (2.23)$$

Para a resolução do movimento nuclear, são considerados os autovalores do hamiltoniano eletrônico (as superfícies de energia potencial), que dependerão parametricamente da configuração dos núcleos, de modo a se considerar potenciais efetivos sobre os quais os núcleos se movimentam. Para uma molécula diatômica este potencial é denominado curva de energia de potencial (CEP), por depender somente da distância entre os dois átomos.

A separação de BO é experimentalmente evidenciada pelo fato do espectro molecular poder ser dividido em três regiões dependentes da frequência da radiação ou energia dos fótons [85]: microondas a radiofrequência, infravermelho e visível a ultravioleta. Tais regiões são investigadas por técnicas espectroscópicas onde abrangem as transições rotacional, vibracional e eletrônica, como se segue:

1. Microondas e radiofrequência - espectroscopia rotacional
2. Infravermelho - espectroscopia vibracional
3. Visível e Ultravioleta - espectroscopia eletrônica

A razão é que, devido às massas dos núcleos serem maiores que as dos elétrons cerca de três a quatro ordens de grandeza, os níveis de energia referentes ao movimento dos núcleos possuem ordens de grandeza menores do que os níveis eletrônicos [103], de modo que quanto maior o tamanho dos núcleos, melhor será a aproximação. Para uma relação semi-clássica, pode-se escrever que

$$\varepsilon_{rot} \cong \chi^2 \varepsilon_{vib} \cong \chi^4 \varepsilon_{ele}. \quad (2.24)$$

Onde o parâmetro χ é da ordem de 10^{-1} , e é a raiz quarta da razão entre m_e , a massa do elétron, e M , uma massa nuclear típica. Note que ε_{rot} , ε_{vib} e ε_{ele} são, respectivamente, as ordens de magnitude de separação dos níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos. Como consequência, pode-se escrever a energia molecular aproximadamente como uma soma destas quantidades.

$$\varepsilon_{mol} = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{ele}. \quad (2.25)$$

Ou seja, a energia de um estado molecular pode ser escrita aproximadamente como uma soma de uma parte eletrônica e outras duas nucleares. Onde a energia dos núcleos é separada em duas parcelas: a vibração dos núcleos e a rotação do sistema molecular em relação ao laboratório.

Nas duas próximas subseções trataremos dos casos específicos de moléculas diatômicas e triatômicas.

2.3.1 Dois Corpos

A descrição eficiente do movimento nuclear envolve a escolha de coordenadas adequadas. Conseqüentemente, o uso de coordenadas apropriadas auxilia realizar o cálculo com uma boa precisão. As coordenadas mais apropriadas para descrever o movimento dos núcleos de um modo geral são as coordenadas internas. O uso destas reduz o problema de $3M$ coordenadas ($M =$ número de corpos) para $3(M - 1)$. Por

exemplo, no caso de uma molécula diatômica o problema inicial de seis dimensões é reduzido a três dimensões [151].

Para um sistema composto de dois núcleos, utiliza-se do procedimento similiar ao utilizado no confinamento eletrônico de dois corpos, ou seja, no sistema diatômico, o hamiltoniano é escrito como:

$$\widehat{H}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2 + V(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|), \quad (2.26)$$

onde o primeiro e segundo termos são os operadores energia cinética do núcleo 1 e do núcleo 2, de massa M_1 e M_2 , e coordenadas \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 , respectivamente; $V(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|)$ é a curva de energia potencial livre da influência de qualquer campo externo para um determinado estado eletrônico da molécula. A CEP só depende da distância relativa entre os dois átomos, e é invariante pela translação e pela rotação do sistema.

A fim de explorar a invariância por translação, novamente definem-se as coordenadas relativas entre os dois núcleos,

$$\mathbf{x} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \quad (2.27)$$

e as coordenadas do centro de massa,

$$\mathbf{X} = \frac{M_1\mathbf{R}_1 + M_2\mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}. \quad (2.28)$$

Para este sistema de coordenadas, o hamiltoniano da equação (2.26) para uma molécula diatômica é reescrito da seguinte forma:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{X}}^2 + \widehat{H}_{\mathbf{x}}, \quad (2.29)$$

o primeiro termo da equação acima representa o termo correspondente à energia cinética do centro de massa da molécula de massa total $M = M_1 + M_2$. O segundo termo, $\widehat{H}_{\mathbf{x}}$, representa o termo do hamiltoniano referente ao movimento relativo da molécula:

$$\widehat{H}_{\mathbf{x}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{x}}^2 + V(\mathbf{x}), \quad (2.30)$$

onde μ é a massa reduzida do sistema dada por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{M_1 + M_2}{M_1M_2}. \quad (2.31)$$

O termo de energia cinética relativo ao movimento do centro de massa é um operador para partícula livre, e pode ser considerado um termo constante na ausência de campos externos. Assim, a equação de Schrödinger resultante para o movimento relativo da molécula é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{x})\right)\Psi(\mathbf{x}) = E\Psi(\mathbf{x}). \quad (2.32)$$

Esta equação pode ser vista como sendo a de uma partícula de massa μ sofrendo ação de um potencial central $V(|\mathbf{x}|)$. A análise da equação (2.32) mostra que, para uma molécula com dois corpos sem campo externo, o problema tem simetria esférica, de forma que ele pode ser descrito por coordenadas esféricas.

Para o cálculo do problema dos núcleos empregando o Método monte Carlo quântico com funções correlacionadas utiliza-se em geral as coordenadas cartesianas. Como a função de base é melhor descrita em termos das coordenadas esféricas (ver discussão no próximo capítulo), então devemos obter (r, θ, φ) em função de (x, y, z) , ou seja;

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (2.33)$$

$$\theta = \arccos \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (2.34)$$

$$\varphi = \arctan \frac{y}{x}. \quad (2.35)$$

O único aspecto não abordado concerne à forma funcional das funções de base, que permita calcular o espectro rovibracional de moléculas poliatômicas, sendo estas discutidas nos resultados. Na literatura existem as formulações para estados vibracionais [116] e para estados rovibracionais. Dentre as funções a serem utilizadas estão as funções girantes que nos permitem calcular os autovalores de energia para os estados rovibracionais excitados usando o método MCQFC [1, 61, 113, 115], que por sua vez serão discutidas no próximo capítulo.

2.3.2 Três Corpos

Para um sistema com três núcleos, ou seja, um sistema triatômico, o hamiltoniano é escrito como

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla_B^2 - \frac{\hbar^2}{2M_C}\nabla_C^2 + V(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_C), \quad (2.36)$$

onde os três primeiros são respectivamente os operadores de energia cinética dos núcleos A , B e C , \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , \mathbf{R}_C são as coordenadas unidimensionais dos núcleos de massa M_A , M_B , M_C , respectivamente, e $V(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_C)$ é a superfície de energia potencial livre da influência de campo externo, para um determinado estado eletrônico da molécula.

No caso de uma molécula triatômica, pode-se procurar diferentes formas de se separar o movimento do centro de massa do movimento interno (ver, por exemplo, [80]). Uma dessas escolhas é o sistema de coordenadas de Jacobi.

Por definição, os vetores de Jacobi são o vetor que liga dois átomos (BC), o vetor que liga o centro de massa desses dois átomos ao átomo A , e o vetor centro de massa, como se segue

$$\mathbf{r}'_\alpha = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_C, \quad (2.37)$$

$$\mathbf{R}'_\alpha = \mathbf{R}_{BA} + \frac{\mu_{BC}}{M_B}\mathbf{R}_{CB}, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{X}_\alpha = \frac{M_A\mathbf{R}_A + M_B\mathbf{R}_B + M_C\mathbf{R}_C}{M_A + M_B + M_C}, \quad (2.39)$$

onde \mathbf{R}_{BA} e \mathbf{R}_{CB} são os vetores entre os átomos A e B , e C e B , respectivamente, e $\mu_{BC} = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C}$ é a massa reduzida do diátomo BC . Tais vetores podem ser vistos na Figura 2.1). Para esta formulação o hamiltoniano é escrito como:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{\mathbf{X}} + \widehat{H}_\alpha, \quad (2.40)$$

onde $\widehat{H}_{\mathbf{X}}$ é o termo do hamiltoniano correspondente ao movimento do centro de massa do sistema,

$$\widehat{H}_{\mathbf{X}} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{X}}^2 \quad (2.41)$$

e \widehat{H}_α é o termo do hamiltoniano referente ao movimento interno do sistema no canal assintótico α ,

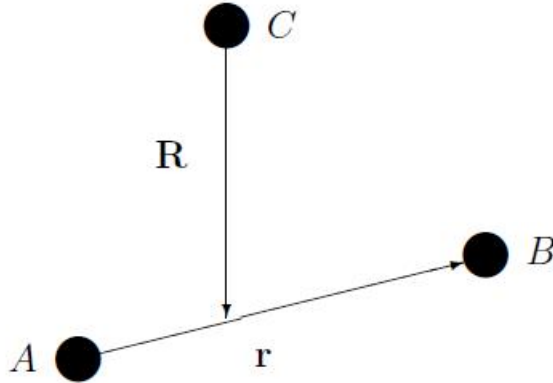


Figura 2.1: Vetores de Jacobi para molécula triatômica.

$$\widehat{H}_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_{\mathbf{r}_\alpha}^2 + V(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha) \quad (2.42)$$

onde $M = M_A + M_B + M_C$ é a massa total do sistema, $\mu_{BC} = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C}$ é a massa reduzida do diátomo BC e $\mu_{A,BC} = \frac{M_A(M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}$, a massa reduzida do sistema $A + BC$.

De forma análoga ao problema anterior (molécula diatômica), pode-se separar o movimento do centro de massa do movimento relativo do sistema, desde que não haja campo externo. Para este sistema de coordenadas, o operador hamiltoniano, removido o termo relativo ao movimento do centro de massa, é dado por [93, 113]:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB,C}} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}_{AB}, \mathbf{r}_{BC}, \mathbf{r}_{CA}) \quad (2.43)$$

onde $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ e $\nabla_{\mathbf{r}}^2$ são os laplacianos em coordenadas cartesianas tridimensionais. Note que a superfície de energia potencial (SEP) só depende de três coordenadas internas, como, por exemplo, de R_{AB} , R_{CA} e R_{BC} , que são as distâncias interatômicas entre os átomos A e B , C e A , e B e C , respectivamente.

No Apêndice A é apresentada uma descrição do problema rotacional tendo em vista cálculos futuros para um sistema com 3 corpos, uma vez que nesta tese não realizaremos o problema rotacional da molécula triatômica. Já no capítulo 5 serão apresentados os resultados para os Agregados Moleculares fracamente ligados com

dois e três corpos. Para os sistemas com três corpos, mais precisamente para o sistema Li^+Ar_2 utilizaremos os hamiltonianos descritos nessa seção.

Capítulo 3

Monte Carlo Quântico

Monte Carlo é um termo que denota um conjunto de métodos estocásticos, devido a seu caráter aleatório, fazendo referência aos jogos de roleta localizado na cidade de Monte Carlo. Segundo Hammersley (1964) [82], o método recebeu o nome *Monte Carlo*, durante o projeto Manhattan, na segunda guerra mundial, durante a construção da bomba atômica, em projeto de difusão de nêutrons em certos materiais, liderado pelo físico Enrico Fermi. Apesar de ter despertado a atenção desses cientistas por volta de 1944, existe registro que, em um dos seus artigos, Lord Kelvin já utilizava as técnicas de Monte Carlo em uma discussão das equações de Boltzmann.

Em síntese, o termo Monte Carlo se refere a qualquer método computacional que faça uso extensivo de sequências de números aleatórios para simular algum fenômeno ou processo. Especificamente para o presente problema, uma importante característica é a geração de um passeio aleatório devido ao algoritmo de Metropolis para avaliar as integrais relacionadas, podendo inclusive serem multidimensionais com condições de contorno complicadas. Uma das grandes vantagens do método Monte Carlo é que a taxa de queda do erro estimado de uma integração com o aumento de pontos não varia com o número de dimensões desta, ou seja, o erro estimado de uma integração feita é proporcional a $N^{-1/2}$, em que N é o número de pontos usados na integração. Já para os métodos de quadraturas, por exemplo, o número de pontos requeridos para fazer a integração cresce exponencialmente com a dimensionalidade do problema; o erro estimado de uma integração feita usando tais métodos é geralmente proporcional

à $N^{-2/d}$ [112], onde d é a dimensão da integral e N o número total de pontos da quadratura, tornando assim tais métodos inviáveis para tratar sistemas com muitas dimensões.

Como dito anteriormente, o método Monte Carlo é uma forma numérica de estimar valores de integrais. Numericamente estas são calculadas como um somatório. No caso de integrais unidimensionais, podemos escrever como sendo:

$$I = \int_a^b f(x)dx = \sum_{i=1}^N f(x_i)\Delta x, \quad (3.1)$$

onde o termo Δx na equação (3.1) é determinado a partir dos limites de integração a e b , e o número N de divisões consideradas, sendo $\Delta x = \frac{b-a}{N-1}$, se $N \gg 0$, caso contrário $\Delta x = \frac{b-a}{N}$. Desta forma, a equação (3.1) torna-se:

$$\langle I_N \rangle = \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) = (b-a) \frac{\sum_{i=1}^N f(x_i)}{N} = (b-a)\bar{f}, \quad (3.2)$$

De acordo com a equação (3.2), a solução da integral é determinada por uma média aritmética, sendo \bar{f} o valor esperado de $f(x_i)$ dos pontos amostrados. A determinação da equação (3.2) via método Monte Carlo é dada por uma amostragem aleatória de pontos x_i no intervalo $[a, b]$. E a estimativa da integral segundo a equação (3.2) está associada a uma variância dada por

$$\sigma^2(I_N) = \langle I_N^2 \rangle - \langle I_N \rangle^2, \quad (3.3)$$

de tal forma que quando o número de pontos é muito grande, ou seja, $N \rightarrow \infty$, a variância tende a zero e a estimativa I_N tende ao seu valor exato.

Quando a amostragem é feita com números aleatórios baseados em uma distribuição uniforme, todos os valores x apresentam a mesma probabilidade, independentemente da função $f(x)$. Entretanto, de forma a contornar essa deficiência e acelerar a convergência do método Monte Carlo com um esforço computacional significativamente inferior, utiliza-se uma técnica denominada de “Amostragem Preferencial” [91]. As amostragens anteriores apresentavam a mesma probabilidade, com o método de amostragem preferencial os pontos x_i contribuem mais significativamente para o valor esperado da integral.

Desta forma, considera-se que estes pontos x_i apresentem uma distribuição conforme uma densidade de probabilidade $g(x)$. Assim, pode-se escrever a equação (3.1) como:

$$I = \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} g(x) dx. \quad (3.4)$$

A função $g(x)$ direciona a escolha dos pontos que devam contribuir de maneira mais significativa para o valor esperado da integral de $f(x)$. Com isso, a média então pode ser determinada segundo a equação (3.4):

$$\langle I \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{f(x)}{g(x)} \right)_{g(x)} = \left\langle \frac{f}{g} \right\rangle_g. \quad (3.5)$$

Em caso de comparação entre as equações (3.2) e (3.5), percebe-se que o resultado final teoricamente é o mesmo. Por outro lado, a determinação dos valores de x_i é feita de forma diferente; na equação (3.2) os pontos amostrados apresentam mesma probabilidade, já na equação (3.5) essa probabilidade será definida segundo a função de distribuição $g(x)$. Para a validade do procedimento, é necessário que a densidade de probabilidade $g(x)$ seja normalizada, e que seja tão próxima de $f(x)$ quanto possível, mas que se tenha facilidade de cálculo. Assim a variância é minimizada, e a estimativa da integral se torna mais precisa e eficiente [91].

Para o caso de integrais multidimensionais a aplicação da técnica de amostragem preferencial se faz de forma análoga, onde a única diferença está no fato de que cada coordenada deve ter sua amostragem dentro dos respectivos limites de integração:

$$I = \int_a^b \int_{a'}^{b'} \dots \int_{a''}^{b''} f(x, y, \dots, z) dx dy \dots dz = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{k'} \dots \sum_{m=1}^{k''} f(x_i, y_j, \dots, z_m) \Delta x \Delta y \dots \Delta z, \quad (3.6)$$

ou

$$\begin{aligned} \langle I_{k+k'+\dots+k''} \rangle &= (b-a)(b'-a') \dots (b''-a'') \frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{k'} \dots \sum_{m=1}^{k''} f(x_i, y_j, \dots, z_m)}{k \cdot k' \dots k''} \\ &= (b-a)(b'-a') \dots (b''-a'') \bar{f} \end{aligned} \quad (3.7)$$

No caso do Monte Carlo, a integral multidimensional ainda é calculada através de uma única soma (ou caminho), diferentemente do método tradicional de quadraturas, onde

é feita uma discretização para cada dimensão. Deste modo, a eficiência dos métodos Monte Carlo tem a ver com a dimensionalidade da integração, ou seja, quanto maior for a dimensão da integração, maior será a eficiência, quando comparados com os métodos de quadratura.

Como visto anteriormente, para integrais definidas de baixa dimensão, técnicas de resolução, como as de quadratura, são mais eficientes que o método de Monte Carlo. Mas, por outro lado, sistemas multidimensionais como o da equação (3.6) o esforço computacional cresce rapidamente com a dimensão do sistema, de tal forma que o método Monte Carlo se torna o mais indicado, uma vez que o erro associado ao cálculo independe diretamente da dimensão do sistema [81].

Para a simulação de sistema molecular com um grande número de graus de liberdade como, por exemplo, líquidos, técnicas Monte Carlo começaram a ser empregadas. Metropolis e colaboradores [104] desenvolveram um método para este fim, abrindo caminho para as simulações Monte Carlo a problemas físicos.

O algoritmo de Metropolis é empregado no método Monte Carlo para gerar as diferentes configurações utilizadas na amostragem do espaço de coordenadas durante as simulações. Essas configurações, também chamadas *walkers*, são definidas por um conjunto de pontos \mathbf{R} com uma função de distribuição de probabilidade $g(\mathbf{R})$.

Posteriormente, as técnicas Monte Carlo começaram a ser utilizadas para simular sistemas quânticos, ou seja, para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo. A estas metodologias denominamos Monte Carlo Quântico. Os métodos de Monte Carlo Quântico (MCQ) são de dois tipos básicos [50]. Os métodos para temperatura finita como, por exemplo, o Monte Carlo de Integral da Trajetória (MCIT), que são baseados na matriz densidade térmica. E os métodos para sistemas na temperatura zero como, por exemplo, o Monte Carlo Variacional (MCV), o Monte Carlo de Difusão (MCD) e o Monte Carlo de Função de Green (MCFG). Esses métodos calculam as propriedades do sistema diretamente da função de onda [113].

Os métodos de Monte Carlo quântico foram inicialmente desenvolvidos para o cálculo de propriedades de estados fundamentais e de temperatura finita, principalmente para sistemas eletrônicos. Entretanto, Cerpeley e colaboradores [30, 49] desenvolveram uma metodologia que permite calcular estados vibracionais mais ex-

citados, designada por eles de Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas (MCQFC), podendo ser empregada tanto com o método MCV como com o método MCD. Diversos cálculos de estados vibracionais excitados de moléculas triatômicas e tetra-atômicas têm sido feitos utilizando o método MCQFC como, por exemplo, das moléculas de H_2O [2, 30], H_3^+ [2, 116], HCN [2], C_3 [44], H_2CO [30] e HCCH [2]. Prudente e colaboradores desenvolveram a extensão do método MCQFC para calcular também estados rotacionais excitados de moléculas diatômicas [115], moléculas triatômicas [1] e de N partículas [61]. Além destas aplicações este método permite o cálculo dos estados excitados de um dado sistema quântico. Por outro lado, também podemos encontrar na literatura outros métodos para a determinação de estados excitados, tais como o método de nó-fixo e o método de ortogonalização, dentre outros [116].

Diversas introduções, revisões e aplicações podem ser reportadas para uma discussão mais abrangente das técnicas de Monte Carlo quântico como, por exemplo, as referências [51, 81, 132, 133]. Na seção 3.1, será apresentado o método MCV, na seção 3.2 o método MCD, e na seção 3.3 o método MCQFC tanto variacional como difusão.

3.1 Monte Carlo Quântico Variacional

Dentre as metodologias de Monte Carlo Quântico a que apresenta maior simplicidade no seu uso é o Monte Carlo Variacional (MCV) [52]. Ela se baseia no método variacional [131] para a determinação de energias, embora podendo ser aplicado para qualquer propriedade limitada inferior ou superiormente definida por um operador quântico. A utilização do método MCV se deu no estudo do hélio líquido [101]. O MCV apresenta tanto a possibilidade de obtenção de soluções aproximadas do estado fundamental para a equação de Schrödinger como também fornece um critério para verificar a qualidade da função de onda, considerando o valor mínimo de energia.

O valor esperado da energia de um estado representado por uma função de onda Ψ de N partículas é definido como

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{R}) \widehat{H} \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi^*(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}, \quad (3.8)$$

onde a integral é, em princípio, em $3N$ dimensões.

O princípio variacional estabelece que $\langle E \rangle \geq E_0$, onde E_0 é a energia exata do estado fundamental, ou seja, para uma dada função de onda bem comportada (normalizável, contínua e com derivadas contínuas), admite-se que o valor esperado do operador Hamiltoniano para uma função de onda aproximada é sempre maior ou igual que a energia exata E_0 correspondente. E será mais próximo do valor exato quanto melhor for a função de onda teste.

Dentre os vários métodos que podem ser empregados na solução destas integrais, o MCV usa diretamente a amostragem preferencial de Metropolis [104], que possibilita a realização de simulações baseando-se na técnica de aceitar ou rejeitar alterações na configurações dos pontos distribuídos no espaço, onde a sequência de alterações nas configurações ou coordenadas é controlada por um processo de Markov [6].

Computacionalmente podemos sistematizar o método de Metropolis utilizando amostragem preferencial através do algoritmo a seguir[13]:

i) Criar um conjunto de pontos ou configurações $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)$ arbitrários e em seguida calcular o valor de $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)$. Tomando $g(\mathbf{r})$, função de distribuição de uma dimensão, calcula-se $(g(\mathbf{r}_1), g(\mathbf{r}_2), \dots, g(\mathbf{r}_M))$.

ii) Alterar o valor das coordenadas empregando um mecanismo qualquer gerando $(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_M)$ e calcular os valores de $g(\mathbf{r}')$ para as coordenadas modificadas.

iii) Efetuar a razão entre a densidade de probabilidade com as coordenadas novas por aquela obtida com as coordenadas antigas,

$$P = \frac{g(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_M)}{g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)} \quad (3.9)$$

iv) Comparar a probabilidade de transição P com um número aleatório com distribuição uniforme entre 0 e 1. Se P for maior que o número aleatório, então, as novas coordenadas devem ser aceitas e substituem as antigas. Se a razão P for menor que o número aleatório, as novas coordenadas devem ser descartadas e as coordenadas antigas devem ser preservadas.

v) Após realizar o teste, calcular o valor $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)/g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_M)$ para a determinação do valor médio e/ou de outras grandezas estatísticas.

vi) Se a média não tiver alcançado um valor constante dentro da precisão desejada, voltar à etapa *ii* e repetir o processo.

Retomando este processo para o método variacional e utilizando a equação (3.8), multiplicando e dividindo o lado esquerdo do operador \widehat{H} por $\Psi(\mathbf{R})$, chega-se a seguinte equação:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})\frac{\widehat{H}\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})}d\mathbf{R}}{\int \Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})d\mathbf{R}} = \int \rho(\mathbf{R})E_L(\mathbf{R})d\mathbf{R}, \quad (3.10)$$

onde E_L é definida como a energia local do sistema,

$$E_L(\mathbf{R}) = \frac{\widehat{H}\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})}, \quad (3.11)$$

e

$$\rho(\mathbf{R}) = \frac{\Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})}{\int \Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})d\mathbf{R}}, \quad (3.12)$$

é a densidade de probabilidade.

Como na equação (3.4), fazendo-se uso do teorema do valor médio, obtêm-se a média ponderada da energia na equação seguinte:

$$\langle E \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}) \right)_{\rho} = \langle E \rangle_{\rho}, \quad (3.13)$$

onde M é o número de pontos utilizados na distribuição, e ρ indica que esta média é obtida de uma amostragem de população de pontos distribuídos por uma função peso igual a densidade de probabilidade

Assim, a integral do valor esperado de energia é transformada em uma média aritmética simples, onde o valor médio da energia torna-se a média da energia local calculada a partir da densidade de probabilidade. E a partir do desvio padrão chega-se convencionalmente ao erro ou dispersão dos pontos deste cálculo:

$$\sigma(I_M) = \sqrt{\langle I_M^2 \rangle_{\rho} - \langle I_M \rangle_{\rho}^2}, \quad (3.14)$$

A obtenção de um desvio padrão pequeno para um valor médio da energia indicará a proximidade da função de onda Ψ teste da função de onda exata. Consequentemente

mais precisa será a estimativa para o estado desejado quanto menor for esse desvio. Pode-se afirmar que uma das causas do erro associado aos resultados é pela imprecisão da função de onda tentativa.

3.2 Monte Carlo Quântico Difusão

Diferentemente do MCV que depende de uma função de onda próxima da função de onda exata para a obtenção de uma melhor estimativa para o estado desejado, o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCD) não depende necessariamente da função de onda teste. Ambos foram desenvolvidos originalmente para tratar o estado fundamental de sistemas quânticos [113]. O MCD pode produzir resultados exatos, porém exige aproximações para que sua utilização prática seja possível. A primeira consiste em considerar da equação de Schrödinger dependente do tempo a semelhança matemática com uma equação de difusão. A equação de Schrödinger dependente do tempo para N partículas é escrita como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{R}, t) + V(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}, t) . \quad (3.15)$$

A equação de difusão é do tipo:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + kC , \quad (3.16)$$

em que D é a constante de difusão e C é a concentração do material a ser observado durante o processo de difusão.

Comparando as duas equações, notamos a semelhança de ter uma derivada segunda espacial e uma primeira temporal. Mas para a obtenção de soluções da equação de Schrödinger com os mesmos recursos numéricos da equação da difusão se faz necessário o uso de um tempo imaginário $\tau = it$, idéia sugerida por Fermi em 1945.

Como citado anteriormente o MCD foi desenvolvido originalmente para tratar o estado fundamental de sistemas quânticos. Para isto introduzimos um parâmetro arbitrário E_T para deslocar a energia de referência a um valor arbitrário, ou seja,

$V(q) \rightarrow V(q) - E_T$. Este parâmetro arbitrário E_T , chamado energia tentativa, não muda a forma funcional das autofunções, e sua introdução é importante para manter a população de caminhantes aproximadamente constante durante o processo. A equação (3.15) pode ser então reescrita, em unidades atômicas $\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{1}{2}$, como:

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 \psi(\mathbf{R}, \tau) - (V(\mathbf{R}) - E_T) \psi(\mathbf{R}, \tau). \quad (3.17)$$

Para resolver a equação de Schrödinger como uma equação de difusão, comparamos a equação (3.15) com a equação (3.16), onde esta última sem o termo $kC(\mathbf{R}, t)$, representará apenas o movimento browniano de partículas, com solução correspondente a uma função de distribuição gaussiana

$$C(\mathbf{R}, \delta t) = \sqrt{4\pi D \delta t} e^{-\frac{\mathbf{R}^2}{4\pi D \delta t}}, \quad (3.18)$$

para um intervalo de tempo δt . Já a segunda parte da equação (3.16) sem o termo browniano corresponde a uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, com solução analítica:

$$C(\mathbf{R}, \delta t) = e^{-k\delta t}, \quad (3.19)$$

onde $k = V(\mathbf{R}) - E_T$. Uma característica desta solução é a equivalência dela com a solução para uma reação química com cinética de primeira ordem. Em processos cinéticos substâncias são criadas e destruídas, e durante uma simulação MCD, atribuímos um processo probabilístico de criação e destruição de partículas [13].

Temos que o método de Monte Carlo não pode ser aplicado diretamente as equações diferenciais, de modo que se faz necessário representar a equação de Schrödinger na forma integral. Partindo da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{R}) = E_0\Psi(\mathbf{R}) \quad (3.20)$$

Aplicando o inverso do operador Hamiltoniano \widehat{H}^{-1} em ambos os lados da equação (3.20);

$$\widehat{H}^{-1}\widehat{H}\Psi(\mathbf{R}) = \widehat{H}^{-1}E_0\Psi(\mathbf{R}) \quad (3.21)$$

ou

$$\Psi(\mathbf{R}') = E_0 \widehat{H}^{-1} \Psi(\mathbf{R}) . \quad (3.22)$$

Tomamos \widehat{H}^{-1} como um operador integral uma vez que o operador Hamiltoniano \widehat{H} é um operador diferencial, de modo a reescrever a equação (3.22) na forma:

$$\Psi(\mathbf{R}') = E_0 \int_{+\infty}^{-\infty} G(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R} , \quad (3.23)$$

em que $G(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ é uma função de Green. Para processos dependentes do tempo, encontramos que:

$$\Psi(\mathbf{R}'; \tau) = E_0 \int_{+\infty}^{-\infty} G(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) \Psi(\mathbf{R}; \tau) d\mathbf{R} . \quad (3.24)$$

Esta última determina a chance de alterar-se uma configuração \mathbf{R} para uma configuração \mathbf{R}' em um tempo τ , através das características da função $G(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \tau)$. Devido a impossibilidade de definir uma forma analítica para a função $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau)$, faz-se necessário o uso de uma aproximação válida para o limite quando τ tende a zero. Desta forma, a função de Green pode ser fatorada em um termo de difusão (G_{dif}) e um termo cinético (G_B), como segue:

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) , \quad (3.25)$$

onde os termos G_{dif} e G_B estão diretamente associados com as equações (3.18) e (3.19), respectivamente. Isto permite definir o termo G_{dif} como sendo

$$G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-\frac{(\mathbf{R}'-\mathbf{R})^2}{2\tau}} , \quad (3.26)$$

e o termo cinético da seguinte forma:

$$G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = e^{-[\frac{1}{2}(V(\mathbf{R})+V(\mathbf{R}'))-E_T]\tau} . \quad (3.27)$$

O conceito de amostragem preferencial é inserido de forma que a função de onda seja representada por uma função de distribuição $f(\mathbf{R}, \tau) = \psi(\mathbf{R}, \tau)\varphi(\mathbf{R})$, em que $\varphi(\mathbf{R})$ é uma função de onda guia, tal que a equação (3.17) seja reescrita da forma

$$\frac{\partial f(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, \tau) F_Q(\mathbf{R}) - (E_L - E_T) f(\mathbf{R}, \tau) , \quad (3.28)$$

onde E_L é a energia local do sistema e F_Q é denominado “Força Quântica”, que é o vetor velocidade que direciona o movimento das partículas dado pela equação:

$$F_Q(\mathbf{R}) = 2 \frac{\nabla \varphi(\mathbf{R})}{\varphi(\mathbf{R})} . \quad (3.29)$$

A equação (3.28) assemelha-se com a equação (3.17) devido a inclusão da amostragem preferencial, resultando na modificação das funções de Green utilizadas na estratégia de Monte Carlo. O termo cinético da equação (3.27) é correspondente aos dois primeiros à direita do sinal de igualdade e o termo referente ao potencial como sendo o último termo à direita da equação (3.28). Substituindo-se simplesmente $V(\mathbf{R})$ e $V(\mathbf{R}')$ por E_L , a função de Green para a parte de difusão $G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau)$ assume a forma:

$$G_B(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = e^{-[\frac{1}{2}(E_L(\mathbf{R})+E_L(\mathbf{R}'))-E_T]\tau} ; \quad (3.30)$$

e a função de Green para a parte cinética fica:

$$G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\frac{(\mathbf{R}'-\mathbf{R}-\frac{F_Q(\mathbf{R})\tau}{2\tau})^2}{2\tau}} . \quad (3.31)$$

A probabilidade de transição do algoritmo de Metropolis é modificada por ser o operador de Green não hermitiano. Neste caso, é necessário a introdução de uma correção, de modo a permitir que os caminhos de ida e volta de uma partícula ou configuração sejam equivalentes, de acordo com a equação [13]:

$$A(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = \min(1, P(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau)) , \quad (3.32)$$

onde

$$P(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau) = \frac{G_{dif}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \tau)\varphi^2(\mathbf{R}')}{G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}; \tau)\varphi^2(\mathbf{R})} . \quad (3.33)$$

Todas adaptações determinam a energia média do sistema E através da média da energia local E_L que, para uma distribuição f de N configurações dada pelo algoritmo de *Metropolis*,

$$\langle E_L \rangle_f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\mathbf{R})_i . \quad (3.34)$$

O valor de E_L torna-se uma média ponderada, pois o número de configurações muda durante a simulação e a média deve considerar essa mudança de população [10, 13].

3.3 Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas

O uso de métodos MCQ a fim de calcular estados rovibracionais de sistemas moleculares tem se mostrado bastante eficiente e poderoso, mesmo que sua aplicação no cálculo de estados excitados seja um pouco restrita. Bernu e colaboradores [30, 49] desenvolveram uma metodologia que permite calcular estados vibracionais excitados, denominada por eles de Monte Carlo quântico com funções correlacionadas (MCQFC). Como já vimos, cálculos de estados vibracionais excitados de moléculas triatômicas e tetra-atômicas têm sido feitos utilizando o método MCQFC como, por exemplo, das moléculas de H_2O [2, 30], H_3^+ [2, 116], HCN [2], C_3 [44], H_2CO [30] e HCCH [2].

Uma extensão do método MCQFC para calcular estados vibracionais excitados de moléculas poliatômicas foi desenvolvido por Prudente e Acioli [115]. Para isso eles propuzeram a utilização de funções girantes como funções de base do método, permitindo o cálculo de estados rovibracionais excitados de moléculas diatômicas, moléculas triatômicas e de N partículas [113, 114, 115, 116, 117, 118].

O método do MCQFC pode ser empregado tanto com o método MCV como com o método MCD. Na sequência será apresentada a técnica de MCQFC tanto do ponto de vista de difusão quanto variacional.

3.3.1 MCQFC Variacional

Especificamente, o método MCQFC consiste em uma combinação do procedimento variacional baseado na expansão da função de onda por uma base finita definida juntamente com uma metodologia estocástica para calcular as integrais multidimensionais.

No formalismo variacional, o problema da determinação das autoenergias e autofunções de um sistema quântico consiste encontrar soluções estacionárias de um funcional de energia da seguinte forma

$$J[\Psi^*, \Psi] = \int_{\Omega} d\mathbf{R} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^* \nabla^2 \Psi + \Psi^* [V(\mathbf{R}) - E] \Psi \right), \quad (3.35)$$

onde Ω é o volume acessível do sistema, a condição de normalização do $\Psi(\mathbf{R})$ é adicionada pelo multiplicador Lagrange E , $\mathbf{R} = (x_1, \dots, x_n)$ é o vetor posição do sistema N -dimensional e $d\mathbf{R} = \prod_{i=1}^N dx_i$.

Expandindo $\Psi(\mathbf{R})$ em termos de funções bases conhecidas $\{f_j(\mathbf{R})\}$:

$$\Psi(\mathbf{R}) = \sum_j c_j f_j(\mathbf{R}), \quad (3.36)$$

sendo c_j os coeficientes de expansão, podemos reescrever a equação (3.35) em uma notação matricial da seguinte forma:

$$J[\mathbf{c}^\dagger, \mathbf{c}] = \mathbf{c}^\dagger [\mathbf{H} - E\mathbf{O}] \mathbf{c}, \quad (3.37)$$

onde \mathbf{c} é um vetor coluna com os coeficientes de expansão, e \mathbf{H} e \mathbf{O} são, respectivamente, as matrizes Hamiltoniano e sobreposição cujos elementos são dados por

$$\{\mathbf{H}\}_{ij} = H_{ij} = \int_{\Omega} d\mathbf{R} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} f_i^*(\mathbf{R}) \nabla^2 f_j(\mathbf{R}) + f_i^*(\mathbf{R}) V(\mathbf{R}) f_j(\mathbf{R}) \right), \quad (3.38)$$

e

$$\{\mathbf{O}\}_{ij} = O_{ij} = \int_{\Omega} d\mathbf{R} f_i^*(\mathbf{R}) f_j(\mathbf{R}), \quad (3.39)$$

Usando o princípio variacional do cálculo e tendo a variação funcional em \mathbf{c}^\dagger , a condição estacionária leva a

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{O}\mathbf{c} \quad (3.40)$$

que é um problema de autovalor-autovetor generalizado cujas soluções são as energias e as respectivas funções de onda do sistema. Tomando a variação funcional em \mathbf{c} , resultado equivalente porque \mathbf{H} e \mathbf{O} são matrizes hermitianas.

No método MCQFC, a avaliação das integrais multidimensionais [equações (3.38) e (3.39)] sobre o volume interno é feito empregando um procedimento de Monte Carlo variacional ou de difusão (ou uma combinação de ambos [32]). Para isso, é construído um passeio aleatório gerado pelo algoritmo de Metropolis que funciona como um caminho de integração. O método MCQFC difere das técnicas usuais MCQ [55], pois permite calcular diretamente vários estados excitados do sistema.

Para empregar o método Monte Carlo Variacional (MCV) é necessário introduzir nas equações (3.38) e (3.39) uma distribuição assistente de probabilidade $p(\mathbf{R}) = |\Psi_G(\mathbf{R})|^2$, sendo $\Psi_G(\mathbf{R})$ a função guia da amostragem, da seguinte forma:

$$H_{ij} = \int_{\Omega} d\mathbf{R} |\Psi_G(\mathbf{R})|^2 F_i^*(\mathbf{R}) F_j(\mathbf{R}) E_{L_j}(\mathbf{R}) \quad (3.41)$$

e

$$O_{ij} = \int_{\Omega} d\mathbf{R} |\Psi_G(\mathbf{R})|^2 F_i^*(\mathbf{R}) F_j(\mathbf{R}), \quad (3.42)$$

onde

$$F_i(\mathbf{R}) = \frac{f_i(\mathbf{R})}{\Psi_G(\mathbf{R})}, \quad (3.43)$$

e

$$E_{L_i}(\mathbf{R}) = \frac{H f_i(\mathbf{R})}{f_i(\mathbf{R})}, \quad (3.44)$$

é a energia do local associado à função de base f_i . O próximo passo é gerar uma sequência de passeio aleatório $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_p$ criado de acordo com o assistente de função de probabilidade $p(\mathbf{R})$ para calcular as integrais acima da seguinte forma

$$H_{ij} = \frac{1}{2p} \sum_{k=1}^p F_i^*(\mathbf{R}_k) F_j(\mathbf{R}_k) [E_{L_i}(\mathbf{R}_k) + E_{L_j}(\mathbf{R}_k)], \quad (3.45)$$

e

$$O_{ij} = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p F_i^*(\mathbf{R}_k) F_j(\mathbf{R}_k), \quad (3.46)$$

onde foi usado o fato de que o \mathbf{H} e \mathbf{O} são matrizes hermitianas.

A maneira mais simples e amplamente utilizada para gerar o passeio aleatório é o algoritmo de Metropolis [57], que é baseado em uma probabilidade de transição de um estado do sistema para outro. Aqui, um estado representa um ponto dentro do volume interno. O algoritmo de Metropolis pode ser entendido como:

(i) Toma-se \mathbf{R}_k como o estado inicial. Propõe-se um novo estado \mathbf{R}'_k de acordo com a probabilidade de transição $T(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}'_k)$ definida como

$$T(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}'_k) = \prod_{i=1}^{N-1} \left(\frac{1}{4\pi D_i \tau} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}'_k)^2}{4\pi D_i}}, \quad (3.47)$$

onde $D_i = \frac{\hbar}{2\mu_i}$ é a constante de difusão e μ_i é a massa reduzida do sistema.

(ii) Calcula-se, neste caso, a relação (ou aceitação) de probabilidade:

$$A(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}_{k'}) = \frac{p(\mathbf{R}_{k'})T(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}_{k'})}{p(\mathbf{R}_k)T(\mathbf{R}_{k'} \rightarrow \mathbf{R}_k)}. \quad (3.48)$$

(iii) Compara-se esta quantidade com uma probabilidade relativa u_k uniforme gerada aleatoriamente entre zero e um. Se $A(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}_{k'}) \geq u_k$ o novo estado será um $\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_{k'}$, caso contrário, $\mathbf{R}_{k+1} = \mathbf{R}_k$.

A sequência de passeio aleatório é gerada, repetindo os passos (i) para (iii) p vezes, a partir de uma configuração conhecida \mathbf{R}_1 .

O algoritmo de Metropolis tende para uma distribuição estacionária aos pontos de amostragem na geração de passeio aleatório, que é um processo favorável, fazendo as integrais (3.38) e (3.39) convergirem para seus verdadeiros valores quando p cresce. Esta distribuição estacionária é devido ao processo de amostragem de pontos ser um processo conhecido como cadeia de Markov caracterizado pela probabilidade de transição de um estado para outro que depende apenas do estado anterior e do novo estado [58, 60].

3.3.2 MCQFC Difusão

Como vimos anteriormente, o MCD utiliza operadores de projeção para projetar o estado fundamental exato do sistema a partir de uma função de onda teste. Em princípio, este método é exato, tendo apenas algumas limitações práticas. Por outro lado, existe o interesse de calcular estados rovibracionais excitados de moléculas poliatômicas, sugerindo assim o emprego do método MCD na estratégia MCQFC, conforme proposto por Bernu e colaboradores [30]. Ou seja, utilizar um conjunto de funções de base para expandir a função de onda e então resolver o problema de autovalor-autovetor generalizado[113].

A diferença do método MCV para o método MCD é que neste último projeta-se cada uma das funções de base utilizando o operador $C(\widehat{H}) = e^{-\frac{\tau\widehat{H}}{2}}$ como segue:

$$\tilde{f}_\alpha(\mathbf{R}) = C^m(\widehat{H})f_\alpha(\mathbf{R}) = \sum_i C(E_i)^m \phi_i(\mathbf{R}) \int \phi_i^*(\mathbf{R}) f_\alpha(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (3.49)$$

onde expandiu o operador $C(\widehat{H})$ empregando a relação de completeza $\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = 1$, sendo $|\phi_i\rangle$ são autoestados de \widehat{H} .

Assim o problema de autovalor-autovetor generalizado para o novo conjunto de funções de base \tilde{f}_α , se torna:

$$\mathbf{H}(t)\mathbf{c}(t) = \Lambda(t)\mathbf{O}(t)\mathbf{c}(t), \quad (3.50)$$

onde $t = m\tau$, e $\mathbf{c}(t)$ são os coeficientes da expansão da função de onda escrito na forma vetorial, e $\Lambda(t)$ são os autovalores da matriz hamiltoniana. Já os elementos das matrizes hamiltoniana e superposição são escritos como:

$$\{\mathbf{H}\}_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}(t) \equiv \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 f_\alpha(\mathbf{R}_2) e^{-t\widehat{H}} \widehat{H} f_\beta(\mathbf{R}_1), \quad (3.51)$$

e

$$\{\mathbf{O}\}_{\alpha\beta} = O_{\alpha\beta}(t) \equiv \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 f_\alpha(\mathbf{R}_2) e^{-t\widehat{H}} f_\beta(\mathbf{R}_1). \quad (3.52)$$

Quando $t = 0$ tem-se o problema de autovalor-autovetor generalizado para o MCV. E quando t tende a valores muito grandes, ou seja, $t \rightarrow \infty$, um autovalor $\Lambda_i(t)$ converge exponencialmente para a energia exata deste estado [49], de forma que quanto maior for o número de autovalores convergentes, maior será o conjunto de autofunções exatas do problema:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda_i(t) = E_i. \quad (3.53)$$

Conforme discutido anteriormente, para a utilização do método Monte Carlo é necessário introduzir uma função guia nas equações (3.51) e (3.52), obtendo:

$$H_{\alpha\beta}(t) = \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 f_\alpha(\mathbf{R}_2) G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, t) F_\beta(\mathbf{R}_1) E_{L_\beta}(\mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_1), \quad (3.54)$$

e

$$O_{\alpha\beta}(t) = \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 f_\alpha(\mathbf{R}_2) G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, t) F_\beta(\mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_1), \quad (3.55)$$

onde $P(\mathbf{R}_1) = |\Psi_G(\mathbf{R}_1)|^2$ é a distribuição de probabilidade, $F_\alpha(\mathbf{R})$ e $E_{L_\alpha}(\mathbf{R})$ são definidos como no caso variacional (equações (3.43) e (3.44), respectivamente), e a equação de Green do problema como sendo:

$$G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, t) = \Psi_G(\mathbf{R}_2) \langle \mathbf{R}_2 | e^{-t\widehat{H}} | \mathbf{R}_1 \rangle \frac{1}{\Psi_G(\mathbf{R}_1)}. \quad (3.56)$$

A equação de Schrödinger com o tempo imaginário, como analisado anteriormente, pode ser vista como uma equação de difusão com um termo de ramificação representado pela superfície de energia potencial, onde o procedimento de projeção das funções de base f_α pode ser visto como sua solução. Esta equação pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left(- \sum_{i=1}^{N-1} D_i \nabla^2 + V(\mathbf{R}) \right) \psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (3.57)$$

onde $D_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i}$ e $\psi(\mathbf{R}, \tau)$ é a função de onda do sistema para o tempo imaginário τ . Multiplicando a função guia $\Psi_G(\mathbf{R})$ à esquerda da equação (3.57) nós podemos reescrevê-la como [117]:

$$\frac{\partial g(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = - \sum_i D_i \nabla_i^2 g(\mathbf{R}, \tau) + (E_{L_\Psi}(\mathbf{R}) - E_T)g(\mathbf{R}, \tau) + \sum_i D_i \nabla_i (g(\mathbf{R}, \tau) \cdot G_i(\mathbf{R})) \quad (3.58)$$

onde

$$g(\mathbf{R}, t) = \Psi(\mathbf{R})\psi_G(\mathbf{R}, t), \quad (3.59)$$

o desvio da função guia é dado por

$$G_i(\mathbf{R}) = 2 \frac{\nabla_i \Psi_G(\mathbf{R})}{\Psi_G(\mathbf{R})}, \quad (3.60)$$

e a energia local da função guia é definida como:

$$E_{L_\Psi}(\mathbf{R}) = \frac{\widehat{H}\Psi_G(\mathbf{R})}{\Psi_G(\mathbf{R})}. \quad (3.61)$$

A função de Green (3.56) é a representação do operador evolução temporal da equação de difusão (3.58) na representação das coordenadas. Para uma correta definição do método MCD, faz-se necessário uma expressão analítica para a função de Green (3.56). Numa aproximação para τ pequeno, dada por [49], temos que

$$G(\mathbf{R}_{k'}, \mathbf{R}_k, \tau) = e^{-[\tau(E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_{k'}) + E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_k))]} * \prod_{i=1}^{N-1} \left(\frac{1}{4D_i\pi\tau} \right)^{3/2} e^{-\frac{(\mathbf{R}_{k'}^i - \mathbf{R}_k^i - D_i\tau G_i(\mathbf{R}_k))^2}{4D_i\tau}} \quad (3.62)$$

onde a primeira exponencial é o termo de difusão e a segunda exponencial é o termo da ramificação.

A função de Green $G(\mathbf{R}_k, \mathbf{R}_{k'}, t)$, pode ser interpretada como uma probabilidade de transição de uma configuração inicial \mathbf{R}_k para uma nova configuração $\mathbf{R}_{k'}$, em

um τ pequeno. Isto permite gerar um caminho aleatório utilizando o algoritmo de Metropolis e, com o intuito de avaliar os elementos das matrizes hamiltoniana e superposição faz-se necessário conhecer uma probabilidade de transição $T(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}_{k'})$. Neste caso esta probabilidade é dada por

$$T(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}_{k'}) = G(\mathbf{R}_{k'}, \mathbf{R}_k, \tau) \quad (3.63)$$

A nova configuração \mathbf{R}' , de acordo com a probabilidade de transição (3.63), será gerada da seguinte forma;

$$\mathbf{R}'^j = \mathbf{R}_i^j + \tau D_j \frac{\nabla_j \Psi(\mathbf{R}_i)}{\Psi(\mathbf{R}_i)} + (2\tau D_j)^{\frac{1}{2}} \vec{\chi}_i^j \quad (3.64)$$

onde $\vec{\chi}_i^j$ é um vetor tridimensional de números aleatórios normalmente distribuídos com média zero e variância um.

Tomando a probabilidade de transição obtida da expressão (3.63), têm-se a função de aceitação para o método MCD:

$$A(\mathbf{R}_k \rightarrow \mathbf{R}') = \frac{|\Psi(\mathbf{R}')|^2 G(\mathbf{R}', \mathbf{R}_k; \tau)}{|\Psi(\mathbf{R}_k)|^2 G(\mathbf{R}_k, \mathbf{R}'; \tau)}. \quad (3.65)$$

A estimativa dos elementos das matrizes hamiltoniana e superposição, após a geração do caminho aleatório $[\mathbf{R}_1; \mathbf{R}_2; \dots, \mathbf{R}_p]$, é feita fazendo-se a média sobre os pontos do caminho aleatório da seguinte forma:

$$h_{\alpha\beta}(k\tau) = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p F_\alpha(\mathbf{R}_i) W_{i,i+k} F_\beta(\mathbf{R}_{i+k}) E_{L_\beta}(\mathbf{R}_{i+k}) \quad (3.66)$$

e

$$s_{\alpha\beta}(k\tau) = \frac{1}{p} \sum_{k=1}^p F_\alpha(\mathbf{R}_i) W_{i,i+k} F_\beta(\mathbf{R}_{i+k}), \quad (3.67)$$

onde $W_{i,i+k}$ é o “peso” do caminho aleatório, e é definido como

$$W_{i,i+k} = \exp\left\{-\left[\frac{\tau}{2} \sum_{j=i}^{i+k-1} (E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_j) + E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_{j+1}))\right]\right\}. \quad (3.68)$$

Quando $p \rightarrow \infty$, os elementos $h_{\alpha\beta}(k\tau)$ e $s_{\alpha\beta}(k\tau)$ convergem para os elementos de matriz $H_{\alpha\beta}(k\tau)$ e $S_{\alpha\beta}(k\tau)$:

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}(k\tau) &= \frac{1}{4p} \sum_{i=1}^p [F_\alpha(\mathbf{R}_i) F_\beta(\mathbf{R}_{i+k}) E_{L_\beta}(\mathbf{R}_{i+k}) \\ &+ F_\alpha(\mathbf{R}_{i+k}) F_\beta(\mathbf{R}_i) E_{L_\beta}(\mathbf{R}_i) + E_{L_\alpha}(\mathbf{R}_i) F_\alpha(\mathbf{R}_i) F_\beta(\mathbf{R}_{i+k}) \\ &+ E_{L_\alpha}(\mathbf{R}_{i+k}) F_\alpha(\mathbf{R}_{i+k}) F_\beta(\mathbf{R}_i)] W_{i,i+k}, \end{aligned} \quad (3.69)$$

e

$$S_{\alpha\beta}(k\tau) = \frac{1}{2p} \sum_{k=1}^p [F_{\alpha}(\mathbf{R}_i)F_{\beta}(\mathbf{R}_{i+k}) + F_{\alpha}(\mathbf{R}_{i+k})F_{\beta}(\mathbf{R}_i)]W_{i,i+k}F_{\beta}(\mathbf{R}_{i+k}), \quad (3.70)$$

onde foi levado em consideração que as matrizes \mathbf{S} e \mathbf{H} são hermitianas.

Conhecidas as matrizes $\mathbf{H}(k\tau)$ e $\mathbf{S}(k\tau)$ pode-se resolver o problema de autovalor-autovetor generalizado (3.50). O resultado será o espectro de energia (ro)vibracional do sistema molecular em estudo. Teoricamente o resultado final deverá ser o mesmo, sendo a diferença existente no número e no tamanho dos passos que o caminho aleatório deve ter para convergir os elementos das matrizes hamiltoniana e superposição [113].

Por outro lado, uma das grandes vantagens do MCQFC é o da obtenção do desvio (ou erro) nos autovalores. O erro nesse cálculo é dado pelo desvio-padrão calculado convencionalmente como [13]:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_C} (\Lambda_i^j - \Lambda_i)^2}{N_C - 1}}, \quad (3.71)$$

onde E_L é a energia local definida na equação (3.44), associada a função de base $f(\mathbf{R})$. Conseqüentemente, se $f(\mathbf{R})$ é autofunção do hamiltoniano do sistema, o valor médio da energia apresentará um desvio padrão nulo, indicando que quanto mais próxima $f(\mathbf{R})$ estiver da função de onda exata, mais correta será a estimativa para o estado desejado.

De modo geral, costumamos afirmar que o erro associado aos resultados é causado unicamente pela imprecisão da função de onda, sendo o desvio-padrão aplicado como um avaliador da qualidade da função de onda [13].

3.3.3 Funções de Base

De um modo geral o único aspecto não discutido foi com relação a forma das funções de base $\{f_{\alpha}(\mathbf{R})\}$ e da função guia $\Psi_G(\mathbf{R})$. Por outro lado, na literatura, existem definidas diversas formas [49, 118] para ambas com o objetivo de calcular somente o espectro vibracional de moléculas, ou seja, soluções com o momento angular total igual a zero [113, 29].

Como função guia a ser utilizada em todos os cálculos MCQFC, tanto para sistemas eletrônicos confinados quanto para agregados moleculares, na presente tese, é utilizada a proposta pela referência [113]:

$$\Psi_G(\mathbf{R}) = (f_0(\mathbf{R}))^{\frac{1}{\Gamma}}, \quad (3.72)$$

em que Γ é um parâmetro a ser escolhido de modo a assegurar uma boa integração de todos os estados incluídos no cálculo e $f_0(\mathbf{R})$ é a função de base que representa o estado fundamental do sistema. Vale ressaltar que a função guia depende explicitamente da função de onda, mais precisamente, da função de onda no estado fundamental.

Como citado anteriormente, Prudente e Acioli [113, 118] propuseram um procedimento geral para construir funções de base que descrevem o movimento completo da molécula (vibração e rotação), denominada por eles de funções de base girantes.

O procedimento básico proposto por Prudente e Acioli [113] para se obter as funções de base girantes consiste em:

1. Inicia-se com conjunto de funções aproximadas simples que representam as autofunções $\{f_i(\mathbf{R})\}$ associadas aos estados vibracionais excitados.
2. Usando estas funções como base para o MCQFC variacional, calcula-se um novo conjunto de funções de base vibracionais ortonormais $\{f_\alpha(\mathbf{R})\}$.
3. O conjunto de funções de base girantes é construído como um produto das novas funções de base vibracionais $\{f_\alpha(\mathbf{R})\}$ e das autofunções do operador de momento angular J^2 .

A priori, podemos empregar qualquer conjunto arbitrário de funções de base e calcular diretamente \mathbf{H} e \mathbf{O} (no caso MCV) ou $\mathbf{h}(t)$ e $\mathbf{s}(t)$ (para o MCD), porém a vantagem do uso das funções de base girantes é na obtenção dos estados rovibracionais mais altamente excitados. Uma discussão sobre o erro do método MCD na estratégia MCQFC é realizada na referência [49].

Capítulo 4

Aplicações a Sistemas Confinados de Um e Dois Elétrons

Nesse capítulo aplicamos o método computacional desenvolvido ao longo do capítulo anterior em situações específicas envolvendo sistemas com dois corpos e três corpos. Foram estudados os sistemas eletrônicos confinados usando o método Monte Carlo Variacional. Para estes sistemas foram utilizados o Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas. A validade e eficiência da metodologia utilizada são avaliadas comparando os resultados obtidos com diversos outros previamente publicados na literatura.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados da aplicação do MCQFC Variacional para sistemas com um e dois elétrons confinados espacialmente.

4.1 Ponto Quântico com um elétron

Os sistemas eletrônicos confinados com um elétron estudados foram o hidrogênio (H), o hélio ionizado (He^+) e o lítio duplamente ionizado (Li^{++}). Em todos os casos foi utilizado um potencial coulombiano confinado por uma barreira infinita esférica, como se segue :

Tabela 4.1: Energia (em hartree) para o estado 1s do átomo de H para um raio de confinamento de 10,0 bohr e diferentes números de passos, onde $N_B = 1$, e $N_C = 10$, número de bases e número de caminhos, respectivamente. O número entre parêntesis é a incerteza na última casa e o parâmetro α foi de $0,9 \text{ a}_0^{-1}$.

| | $M = 50000$ | $M = 500000$ | $M = 5000000$ | $M = 50000000$ | $M = 500000000$ |
|-----|-------------|--------------|---------------|----------------|-----------------|
| MCV | -0,4997(2) | -0,49973(6) | -0,49974(2) | -0,499741(6) | -0,499736(3) |

Tabela 4.2: Energia (em hartree) para os três primeiros estados com $l = 0$ do átomo de hidrogênio para um raio de confinamento de 10,0 bohr e diferentes números de bases, para um número de passos $M = 500000000$, e um valor de $\alpha = 0,90 \text{ a}_0^{-1}$. O número entre parêntesis é a incerteza na última casa.

| | $N_B = 1$ | $N_B = 3$ | $N_B = 4$ | $N_B = 5$ | $N_B = 6$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $E_{V_{1s}}$ | 0,499736(3) | -0,499990(3) | -0,499997(2) | -0,499999(3) | -0,499999(3) |
| $E_{V_{2s}}$ | | -0,05415(9) | -0,09722(5) | -0,10875(3) | -0,11193(2) |
| $E_{V_{3s}}$ | | 1,243(4) | 0,3165(3) | 0,1479(2) | 0,10163(7) |
| | $N_B = 7$ | $N_B = 8$ | $N_B = 9$ | $N_B = 10$ | $N_B = 12$ |
| $E_{V_{1s}}$ | -0,499999(5) | -0,499999(6) | -0,499999(7) | -0,499999(8) | -0,50000(2) |
| $E_{V_{2s}}$ | -0,112664(7) | -0,112788(3) | -0,112804(2) | -0,112806(2) | -0,112806(2) |
| $E_{V_{3s}}$ | 0,09221(3) | 0,091432(4) | 0,091425(3) | 0,091423(3) | 0,091422(3) |

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Z}{r} & \text{para } r < r_c \\ \infty & \text{para } r \geq r_c, \end{cases} \quad (4.1)$$

onde Z é o número atômico, r e r_c , são a distância do elétron ao núcleo e o raio de confinamento, respectivamente.

Para a realização deste cálculo se fez necessário um estudo prévio [23] acerca das funções de base, onde foi analisado, para o caso do oscilador harmônico (O.H.), a dependência das autoenergias para diferentes funções de base. O problema unidimensional do oscilador harmônico simétrico foi tratado como modelo com o intuito de analisar a dependência da autoenergia com relação à forma funcional da função de base. Especificamente utilizamos os seguintes conjuntos de funções de bases, como se segue:

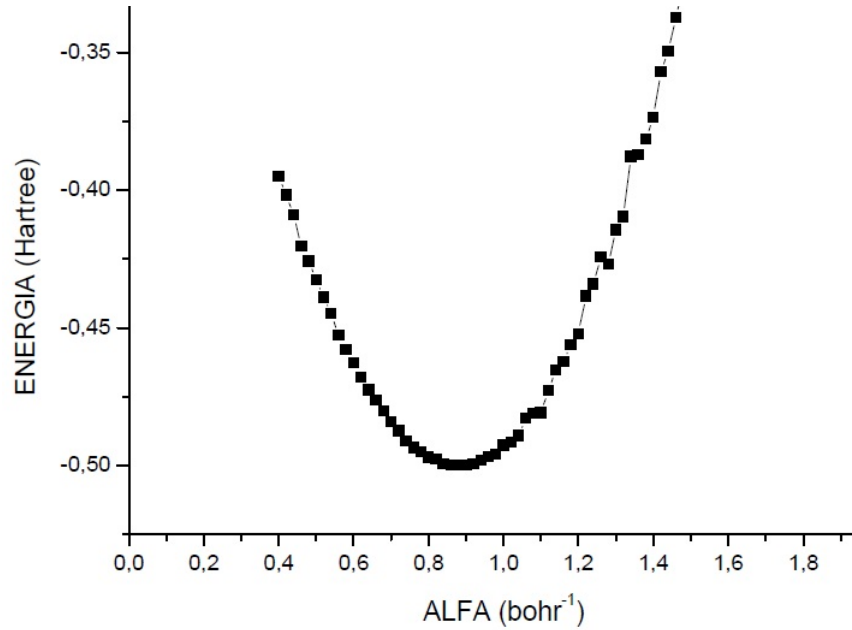


Figura 4.1: Energia (em hartree) do estado 1s do átomo de hidrogênio confinado ($r_c = 10.0$ bohr) em função do parâmetro α .

$$f_i^{(1)}(r) = (x_c - x)(x - x_c) \exp\left(\frac{-\alpha^2(i)x^2}{2}\right) H_i(\alpha(i)x) . \quad (4.2)$$

$$f_i^{(2)}(r) = \cos\left(\frac{\pi x}{2x_c}\right) \exp\left(\frac{-\alpha^2(i)x^2}{2}\right) H_i(\alpha(i)x) . \quad (4.3)$$

$$f_i^{(3)}(r) = (x_c - x)(x - x_c) \exp(-\alpha x^2) r^i . \quad (4.4)$$

onde x_c é a coordenada que define a fronteira do confinamento e $H_i(\alpha(i)x)$ são os polinômios de Hermite. Sendo i um número inteiro positivo, enquanto o parâmetro $\alpha(i)$ nas funções de base $f_i^{(1)}$ e $f_i^{(2)}$ é escolhido para ser igual a $\sqrt{2i+1}/x_c$ se $\sqrt{2i+1}/x_c \geq 1$ e 1 se $\sqrt{2i+1}/x_c < 1$, e o parâmetro α em $f_i^{(3)}$ é obtido minimizando as autoenergias. Estas funções foram aplicadas para o oscilador harmônico fora do centro e tridimensional, de modo que a função $f_i^{(3)}$ foi a função que apresentou melhores resultados. Em particular, no caso do O.H. tridimensional usou-se a forma radial da base 3, base esta que inspirou a nossa base para o átomo de hidrogênio.

Tabela 4.3: Parâmetros α e tamanho do passo τ , para diferentes raios de confinamento para os estados s , p e d do átomo de hidrogênio.

| r_c | α | τ | α | τ | α | τ |
|-------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | s | | p | | d | |
| 0,5 | 0,31 | 0,3 | 1,3 | 0,2 | 1,3 | 0,2 |
| 1,0 | 0,43 | 1,3 | 0,9 | 0,9 | 1,4 | 0,9 |
| 2,0 | 0,5 | 5,9 | 0,5 | 2,9 | 0,8 | 3,9 |
| 3,0 | 0,58 | 11,9 | 0,42 | 5,9 | 0,54 | 5,9 |
| 5,0 | 0,72 | 22,9 | 0,34 | 15,9 | 0,38 | 15,9 |
| 7,0 | 0,84 | 22,9 | 0,33 | 22,9 | 0,31 | 28,9 |
| 10,0 | 0,9 | 22,9 | 0,35 | 38,9 | 0,26 | 58,9 |

Para o caso dos átomos confinados com um elétron, na determinação do espectro de energia de estados excitados, foi utilizada uma base radial como se segue:

$$f_i(r) = (r_c - r) \exp(-\alpha r) r^{i-1}. \quad (4.5)$$

onde α é um parâmetro ajustável pelo MCQFC variacional. Note que, realizamos a mudança da base de $e^{-\alpha r^2}$ para $e^{-\alpha r}$ para tratar um átomo hidrogenoide pois, enquanto a primeira é a solução do oscilador harmônico, a segunda é do átomo de hidrogênio. Devido a degenerescência dos níveis de energia rotacionais em relação ao número quântico azimutal m , foi considerado o polinômio de Legendre $P_l(\cos\theta)$ para construir as funções de base girante.

Tabela 4.4: Energia (em hartree), para diferentes raios de confinamento, em bohr, para o estado $1s$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$.

| r_c | Marin and Cruz [102] | Varshni [150] | Goldman Ref. [75] | Guimarães <i>et al</i> [80] | Aquino <i>et al</i> [3] | MCQFC |
|-------|----------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------|
| 0,5 | 14,897 | 14,758 | 14,74797 | 14,747970 | | 14,7479(5) |
| 1,0 | 2,3906 | 2,3749 | 2,373991 | 2,3739909 | | 2,373991(9) |
| 2,0 | -0,12500 | -0,12500 | -0,125000 | -0,1250000 | -0,1250000 | -0,125000(5) |
| 5,0 | | -0,4947 | | -0,4964170 | | -0,49642(1) |
| 7,0 | | -0,4993 | | -0,4998626 | -0,499862577 | -0,499863(4) |

Durante o cálculo MCQFC para o átomo de hidrogênio, foram realizados testes sobre o número de caminhos aleatórios (N_C), do número de passos dados na cami-

Tabela 4.5: Energia (em hartree), para diferentes raios de confinamento, em bohr, para o estado $2p$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$.

| r_c | Marin and Cruz [102] | Varshni [150] | Goldman Ref. [75] | Guimarães <i>et al</i> [80] | Aquino <i>et al</i> [3] | MCQFC |
|-------|----------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------|
| 1,0 | 8,306 | 8,232 | 8,223138 | 8,22313831616 | | 8,223138(2) |
| 2,0 | 1,5896 | 1,5774 | 1,576019 | 1,57601878561 | 1,576018 | 1,5760188(3) |
| 5,0 | 0,00773 | 0,00760 | | 0,00759392047 | 0,007593 | 0,0075939(1) |
| 7,0 | -0,08741 | -0,08741 | | -0,08747901793 | | -0,0874790(0) |
| 10,0 | | | -0,118859 | -0,11885954485 | -0,118859 | -0,1188595(0) |

Tabela 4.6: Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, para o estado $3d$ do átomo de hidrogênio, com $N_B = 9$.

| r_c | Marin Ref. [102] | Varshni [150] | Goldman Ref. [75] | Guimarães <i>et al</i> [80] | Aquino <i>et al</i> [3] | MCQFC |
|-------|------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------|
| 1,0 | 15,117 | 14,990 | 14,96746 | 14,967464086 | | 14,9674638(8) |
| 2,0 | 3,3591 | 3,3320 | 3,327509 | 3,3275091565 | | 3,3275091(4) |
| 5,0 | 0,33174 | 0,32943 | | 0,329117 | | 0,32912(2) |
| 7,0 | 0,09729 | 0,09666 | | 0,0965896409 | 0,09658964 | 0,0965896(0) |
| 10,0 | -0,00704 | -0,00709 | -0,007092 | -0,0070927839 | -0,00709 | -0,0070928(0) |

nhada aleatória (M), e utilizando-se de diferentes números de funções de bases (N_B). Esse estudo foi feito com o intuito de obter uma boa convergência (menor desvio Monte Carlo) dos resultados. Especificamente, na Tabela 4.1 é apresentado a energia do estado $1s$ do átomo de hidrogênio para um raio de confinamento de 10,0 bohr para diferentes números de passos (M). Podemos perceber que o aumento de M melhora na convergência da energia de modo que tomamos o passo de 500000000 como valor de referência. Na Tabela 4.2 são apresentados os estados $1s$, $2s$, e $3s$ do átomo de hidrogênio para diferentes números de base (N_B), com $r_c = 10,0$ bohr, $M = 50000000$, onde podemos tomar $N_B = 9$ como valor de referência. Além disso foram feitos teste para o número de caminhos (N_C) onde percebemos que em torno de 10 caminhos já apresenta uma boa convergência nas energias.

Como expresso anteriormente, a função de base dada pela equação (4.5), depende de um parâmetro α que deve ser ajustado caso a caso, em função do raio de confinamento e do momento angular orbital. Neste cálculo procedemos os ajustes do

parâmetro α e do passo Monte Carlo τ da seguinte forma: para cada raio de confinamento r_c foi determinado um valor de τ de modo que o índice de aceitação no número de passos fique entre 40% e 60% e em seguida foi determinada uma curva da energia para diferentes valores de α . Na Figura 4.1 pode ser observada a curva da energia do estado $1s$ em função do parâmetro α , obtida para um número de de passos $M = 5000000$, número de caminhos $N_C = 10$, e número de funções de base $N_B = 1$. Nesta figura fica evidenciada a importância da escolha de α . Isso nos leva a verificação do método variacional, onde quanto menor for a energia obtida maior máximo será do valor obtido quando da função exata. Assim podemos obter um valor de α de referência a partir da análise da curva desse tipo para diferentes r_c e l . Na Tabela 4.3 são apresentados os valores ajustados do parâmetro α e do tamanho do passo τ para cada raio de confinamento estudados.

Nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, são apresentadas as energias, para diferentes raios de confinamento (r_c), para os estados $1s$, $2p$ e $3d$ do átomo de hidrogênio, respectivamente. Nestas Tabelas, utilizamos $N_B = 9$ como número de funções de base, com o número de passos $M = 50000000$, e $\Gamma = 2$. Nestas Tabelas são também apresentados os seguintes resultados publicados na literatura: Aquino [4] empregou um método numérico que usa a aproximação da função de onda em série de Taylor. Por sua vez, Goldman e Joslin [75] utilizaram a solução analítica da parte radial da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio. Já Guimarães et al [80], que utiliza o FEM (método do elemento infinito), propõem um cálculo semelhante ao feito por Goldman e Joslin, porém usando o programa de computação algébrica. Marin e Cruz [102] calculam estas energias pelo método variacional proposto, e Varshni [150] propõe uma modificação da aproximação de Marin e Cruz.

Podemos observar uma boa concordância dos resultados obtidos pelo MCQFC com encontrados nas referências citadas. Especificamente os resultados obtidos usando MCQFC são iguais aos considerados numericamente exatos de Guimarães et al e Aquino, dentro da precisão do cálculo (incerteza), mesmo usando um número menor de funções de base, e melhor que os resultados de Martin and Cruz e de Varshni.

Na Tabela 4.7 podem ser encontradas as energias dos estados $1s$, $2s$, $2p$, $3p$, $3s$ e $3d$ do átomo de hidrogênio com um confinamento esférico usando o método MCQFC.

Tabela 4.7: Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do átomo de hidrogênio. Os resultados do método do elemento finito (FEM) são apresentados para comparação.

| r_c | MCQFC | FEM [80] | MCQFC | FEM [80] |
|-------|---------------|-------------|---------------|------------|
| | 1s | | 2s | |
| 0,5 | 14,7479(5) | 14,747970 | 72,672(2) | 72,672039 |
| 1,0 | 2,373991(9) | 2,3739909 | 16,57026(3) | 16,570256 |
| 2,0 | -0,125000(5) | -0,1250000 | 3,32751(1) | 3,3275092 |
| 5,0 | -0,496417(5) | -0,4964170 | 0,141254(7) | 0,1412542 |
| 7,0 | -0,499863(4) | -0,4998626 | -0,0512606(9) | -0,0512604 |
| 10,0 | -0,499999(6) | -0,49999926 | -0,112788(4) | -0,112806 |
| | 2p | | 3p | |
| 0,5 | 36,65888(3) | 36,658876 | 114,6444(4) | 114,643553 |
| 1,0 | 8,223138(2) | 8,2231383 | 27,473995(4) | 27,473995 |
| 2,0 | 1,5760188(3) | 1,5760188 | 6,2690027(8) | 6,2690028 |
| 5,0 | 0,0075939(1) | 0,0075939 | 0,7077184(2) | 0,7077184 |
| 7,0 | -0,0874790(0) | -0,0874790 | 0,2578006(1) | 0,2578006 |
| 10,0 | -0,1188595(0) | -0,11885954 | 0,0491908(0) | 0,0491907 |
| | 3s | | 3d | |
| 0,5 | 170,589(9) | 170,585164 | 63,16018(2) | 63,160184 |
| 1,0 | 40,8640(4) | 40,863124 | 14,967464(7) | 14,967464 |
| 2,0 | 9,31426(3) | 9,3141504 | 3,3275091(4) | 3,3275091 |
| 5,0 | 1,05323(1) | 1,0532206 | 0,3291171(2) | 0,3291171 |
| 7,0 | 0,392252(7) | 0,3922411 | 0,0965896(0) | 0,0965896 |
| 10,0 | 0,091432(9) | 0,09142232 | -0,0070928(0) | -0,0070927 |

Ainda neste, os resultados obtidos com o método do Elemento Finito (FEM) na referência [80] são apresentados para comparação. Para estes, foram realizados um total de 10 caminhos (N_C), com o número de passos (M) de 500.000.000 passos, onde o número de base (N_B) utilizada foi de 8. E a função guia utilizada em todos os cálculos para cada raio de confinamento é a função de onda de base ($i = 0$ e $l = 0$) com $\Gamma = 2$.

Pode-se observar uma excelente concordância das autoenergias MCQFC, dentro do erro estatístico, com os resultados numericamente exatos obtidos com o FEM (4.7). Além disso observamos que com o aumento do efeito de confinamento (isto é, a redução

Tabela 4.8: Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do íon de hélio com um confinamento esférico usando o método MCQFC.

| r_c | MCQFC | Ref.[17] | Ref.[18] | MCQFC |
|-------|---------------|-----------|-----------|---------------|
| | | 1s | | 2s |
| 0,5 | 9,49596(6) | 9,495974 | 9,495963 | 66,2814(5) |
| 1,0 | -0,5000(3) | -0,500000 | -0,500000 | 13,3102(7) |
| 2,0 | -1,93309(5) | -1,933060 | -1,933061 | 1,68092(5) |
| 4,0 | -1,99990(4) | -1,999900 | -1,999900 | -0,338955(7) |
| 5,0 | -1,99994(8) | -1,999997 | -1,999997 | -0,451224(4) |
| r_c | MCQFC | | | MCQFC |
| | 2p | | | 3p |
| 0,5 | 32,89255(3) | | | 109,8962(2) |
| 1,0 | 6,30407(2) | | | 25,07603(4) |
| 2,0 | 0,574108(2) | | | 5,046087(5) |
| 4,0 | -0,4178003(4) | | | 0,6294728(8) |
| 5,0 | -0,4754383(4) | | | 0,1967634(8) |
| r_c | MCQFC | | | MCQFC |
| | 3s | | | 3d |
| 0,5 | 163,90(6) | | | 59,86985(3) |
| 1,0 | 37,268(6) | | | 13,310037(8) |
| 2,0 | 7,4928(7) | | | 2,485423(1) |
| 4,0 | 0,98605(6) | | | 0,1842330(4) |
| 5,0 | 0,365696(9) | | | -0,0283711(4) |

da região confinada (r_C) os valores de energia aumentam. Além disso, podemos observar este efeito do confinamento nos diferentes estados, como, por exemplo para $r_C = 7.0$ bohr: o estado $1s$ tem a energia quase igual à do sistema livre, mas o mesmo não ocorre para os outros estados, o estado $2p$ sofre menor efeito que o $2s$, e o $3d$ menor que o $3p$ que é menor que $3s$, ou seja, a separação entre os níveis de energia aumenta quando o raio de confinamento diminui, ocasionando uma quebra de degenerescência entre os estados n_l , com $0 \leq l \leq n - 1$.

Considerando os resultados obtidos para o átomo de hidrogênio confinado com o emprego do MCQFC variacional, realizamos um estudo para outros átomos da mesma série isoeletrônica. Em particular, estudamos o átomo de hélio ionizado e o átomo de

lítio duplamente ionizado, onde realizamos o mesmo procedimento de otimização de α e de τ como feito para o hidrogênio.

Como observado para o H, os resultados para o He^+ , dispostos na Tabela 4.8, apresentam excelente concordância das autoenergias MCQFC, dentro do erro estatístico, com os encontrados na literatura para o estado $1s$. Em particular, comparamos com Aquino em dois trabalhos onde primeiro determina através de método exato [18] e em seguida [17] utiliza as coordenadas de Hylleraas junto ao método variacional, onde foram obtidas as energias apenas para o estado $1s$. Vale ressaltar que, pelo presente conhecimento, esses são os primeiros cálculos dos estado excitados para o íon de He. Estes resultados descrevem bem o comportamento do íon de He^+ confinado e, como para o átomo de hidrogênio, observamos o efeito do confinamento no aumento da energia e a quebra de degenerescência entre estados com mesmo número quântico principal e diferente momento angular.

A utilização do potencial apresentado foi a mesma que para o hidrogenio. E para estes, foram realizados um total de 10 caminhos (N_C), com o número de passos (M) de 500.000.000 passos, onde o número de base (N_B) utilizada foi de 8. A função guia utilizada em todos os cálculos para cada raio de confinamento é a função de onda de base ($i = 0$ e $l = 0$) com $\Gamma = 2$.

Tabela 4.9: Energia (em hartree), para diferentes simulações de raios de confinamento, em bohr, do lítio duplamente ionizado com um confinamento esférico usando o método MCQFC.

| r_c | CFQMC | Ref.[135] | CFQMC | CFQMC |
|----------|---------------|-----------|--------------|---------------|
| | $1s$ | | $2s$ | |
| 0.5 | 3.93316(9) | 3.933 | 59.7971(3) | 156.265(1) |
| 1.0 | -3.81571(6) | -3.816 | 10.00516(9) | 33.6146(2) |
| 1.5 | -4.42986(9) | -4.430 | 2.27262(8) | 12.5079(2) |
| 2.0 | -4.49349(9) | -4.493 | 0.11452(4) | 5.68564(8) |
| 2.5 | -4.4995(1) | -4.5 | -0.63544(4) | 2.7981(1) |
| 3.0 | -4.5000(2) | -4.5 | -0.92546(4) | 1.37977(7) |
| 3.5 | -4.5000(1) | -4.5 | -1.04358(5) | 0.6158(2) |
| 5.0 | -4.5001(4) | | -1.1191(2) | -0.1917(8) |
| ∞ | -4.500000 | | -1.125000 | -0.500000 |
| | $2p$ | | $3p$ | |
| 0.5 | 29.079462(6) | | 105.11616(2) | 56.563375(4) |
| 1.0 | 4.331253(2) | | 22.645882(4) | 11.6352294(6) |
| 1.5 | 0.5567943(8) | | 8.418775(2) | 4.0388616(4) |
| 2.0 | -0.5000001(5) | | 3.793585(1) | 1.6230692(2) |
| 2.5 | -0.8753013(7) | | 1.816619(1) | 0.6149871(1) |
| 3.0 | -1.0235440(8) | | 0.833155(2) | 0.1260567(1) |
| 3.5 | -1.084383(2) | | 0.296280(2) | -0.1341616(4) |
| 5.0 | -1.122732(4) | | -0.30583(4) | -0.418781(5) |
| ∞ | -1.125000 | | -0.500000 | -0.500000 |

Como nos dois casos anteriores, para o caso do Li^{++} o potencial utilizado é o da equação (4.1), agora para $Z = 3$, e a função de onda utilizada da equação (4.5). Para este sistema os resultados são apresentados na Tabela ??, onde são apresentadas as energias do íon de lítio com um confinamento esférico. Os resultados obtidos são comparados com os encontrados na referência [135], onde seus cálculos produzem o confinamento através da imposição de condições de contorno de Dirichlet nas equações de Kohn-Sham. Os resultados encontrados nesta referências são apenas para os estado fundamental $1s$, e, assim como discutido para o íon de He^+ estes também são pelo menos do conhecimento, os primeiros cálculos para os estados excitados do átomo de Lítio duplamente ionizado.

Para estes, foram realizados um total de 10 caminhos (N_C), com o número de

passos (M) de 500.000.000 passos, onde o número de base (N_B) utilizada foi de 8. E a função guia utilizada em todos os cálculos para cada raio de confinamento é a função de onda de base ($i = 0$ e $l = 0$) com $\Gamma = 2$.

Podemos observar, igualmente aos dois casos anteriores, uma excelente concordância dos resultados quando comparados com o encontrado na literatura. Em particular, os resultados MCQFC variacional para íon de lítio apresentam maior precisão que os calculados por Sen [135]. Os resultados descrevem bem o comportamento do íon de Li^{++} confinado com boa precisão e, como para o átomo de hidrogênio e para o íon de hélio observamos o efeito do confinamento no aumento da energia e a quebra de degenerescência.

Com o intuito de verificar o efeito do confinamento para átomos monoelétronicos hidrogenóides com diferentes números atômicos na função de onda do sistema. Para tanto, apresentamos na figura 4.2 a função de onda do estado $1s$ para os sistemas H , He^+ e Li^{++} (linhas contínuas) quanto livres (linhas tracejadas) com o confinamento com $r_c = 2,0$ bohr. Nesta figura podemos observar o efeito do aumento do número atômico (Z) na função de onda do sistema (para as linhas contínuas), de modo que com o aumento de Z o efeito do confinamento passa a ser menor, ou seja, o confinamento nestes caso passa a ser mais observado para raios de confinamento menores. Podemos observar explicitamente, neste caso, que para o hidrogênio o efeito do confinamento fica mais evidente, como observado anteriormente nas Tabelas apresentadas, pois a função de onda confinada difere significativamente da função de onda do átomo livre.

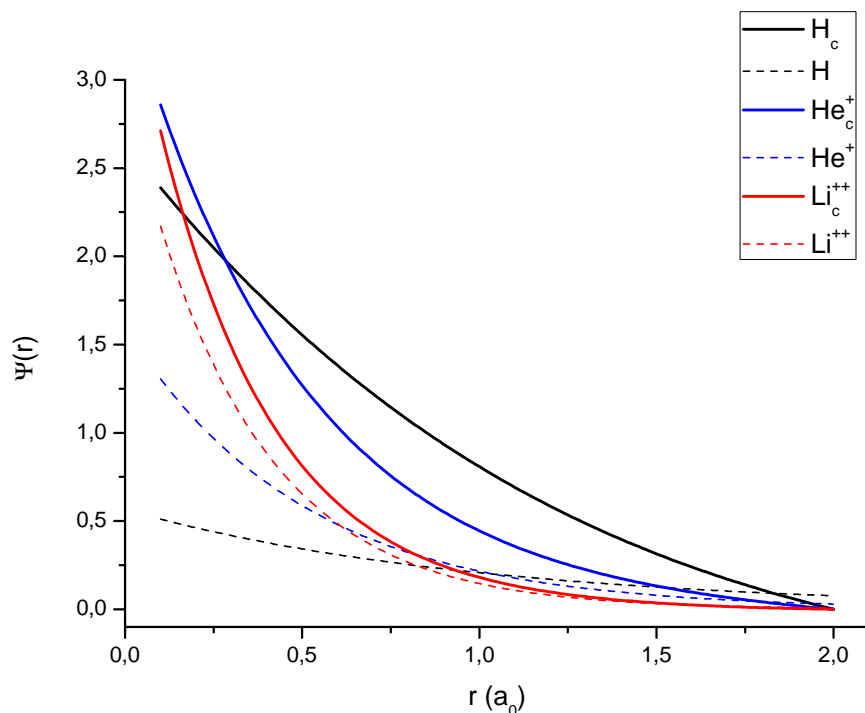


Figura 4.2: Funções de onda para os três sistemas eletrônicos com um corpo, para o estado no estados $1s$, com raio de confinamento $2,0$ bohr

4.2 Ponto Quântico com dois elétrons

Para os sistemas eletrônicos confinados com dois elétrons foram estudados o átomo de hélio (He), o sistema $2e^-$, o íon de hidrogênio (H^-), o íon de lítio (Li^+), o íon de berílio (Be^{2+}), e o íon de boro (B^{3+}). Para todos esses casos (He, $2e^-$, H^- , Li^+ , Be^{2+} e B^{3+}) foram utilizados um potencial do tipo:

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = \begin{cases} -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} & \text{para } r_1, r_2 < r_c \\ \infty & \text{para } r_1, r_2 \geq r_c, \end{cases} \quad (4.6)$$

em que Z é o número atômico, r_1 e r_2 são as distâncias de cada um dos elétrons com o núcleo, r_c é o raio de confinamento, respectivamente, e o termo r_{12} é a distância

entre os dois elétrons.

Para o caso de duas partículas indistinguíveis de spin $\frac{1}{2}$, como no presente caso, a função de onda deve ser antissimétrica com relação à permutação deles, como se segue:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (4.7)$$

onde $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ é o vetor que representa conjuntamente o vetor posição \mathbf{r}_i e a coordenada de spin σ_i . Como o Hamiltoniano não depende explicitamente do spin da partícula, então

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (4.8)$$

onde $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é a parte espacial e $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ a parte spinorial da função de onda total.

Tabela 4.10: Energia (em hartree) do estado fundamental (singleto) do átomo de hélio para diferentes número de passos (M) e diferentes número de funções (N_T), para $r_c = 2.0$ bohrs.

| | M=20000 | M=200000 | M=2000000 | M=20000000 | Ref. [102] | Ref. [22] |
|-----------|----------|----------|-----------|------------|------------|-----------|
| $N_T = 1$ | -2,54(5) | -2,53(2) | -2,526(3) | -2,5268(8) | | |
| $N_T = 2$ | -2,55(5) | -2,53(2) | -2,533(3) | -2,5346(9) | | |
| $N_T = 3$ | -2,59(4) | -2,57(2) | -2,570(3) | -2,5710(8) | -2,5285 | -2,5998 |
| $N_T = 4$ | | -2,57(3) | -2,571(3) | -2,5719(9) | | |
| $N_T = 5$ | | | -2,571(3) | -2,572(1) | | |
| $N_T = 6$ | | | -2,572(5) | -2,572(2) | | |

O que implica que se a parte espacial da função de onda é simétrica (antissimétrica), a parte de spin tem de ser antissimétrica (simétrica). Lembramos que a parte spinorial será antissimétrica para descrever estados singleto (spin total nulo) e simétrica para descrever estados tripleto (spin total igual a $\frac{3}{4}\hbar^2$). Para os singletos, temos que

Tabela 4.11: Energia (em hartree) do estado fundamental singlete (1S), do átomo de hélio para diferentes confinamentos esféricos, em bohrs, usando o método MCQFC.

| r_c | α | β | MCQFC | Ref. [102] | Ref. [22] | Ref. [17] |
|-------|----------|----------|------------|------------|-----------|-----------|
| 0,7 | 0,987523 | 0,009370 | 7,904(2) | | 7,9320 | 7,9255 |
| 1,0 | 0,987523 | 0,009370 | 1,029(1) | 1,0626 | 1,0183 | 1,0159 |
| 1,2 | 0,987523 | 0,009370 | -0,686(1) | | -0,7079 | -0,7087 |
| 1,5 | 0,987523 | 0,009370 | -1,8779(9) | -1,8456 | -1,9061 | -1,9067 |
| 1,7 | 0,987523 | 0,009370 | -2,2638(7) | | -2,2928 | -2,2944 |
| 2,0 | 1,039875 | 0,009370 | -2,572(1) | -2,5285 | -2,5998 | -2,6036 |
| 3,0 | 0,997715 | 0,009370 | -2,840(2) | -2,7935 | -2,8636 | -2,8718 |
| 4,0 | 1,497715 | 0,000004 | -2,875(2) | -2,8392 | -2,8931 | -2,8997 |
| 6,0 | 1,497715 | 0,000004 | -2,879(2) | -2,8426 | -2,8990 | -2,9033 |

$$\chi(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \longrightarrow \textit{antissimétrica} \quad (4.9)$$

$$= \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1) \quad (4.10)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \longrightarrow \textit{simétrica} \quad (4.11)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1))\Phi(\mathbf{r}_{12}) \quad (4.12)$$

e para tripletos

$$\chi(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \longrightarrow \textit{simétrica} \quad (4.13)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \longrightarrow \textit{antissimétrica} \quad (4.14)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1))\Phi(\mathbf{r}_{12}) \quad (4.15)$$

onde

$$\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4.16)$$

onde $\mathbf{n} = (i, l, m)$, $f_i(\mathbf{r})$ a função de base de um elétron dada pela equação (4.5) e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos. A função $\Phi(\mathbf{r}_{12})$ é o termo de correlação eletrônica entre os dois elétrons. No presente caso consideramos sempre $l = m = 0$.

Levando-se em consideração que o sistema eletrônico com dois elétrons apresenta a existência de diferentes configurações espaciais, como, por exemplo, o estado $1s2s$,

Tabela 4.12: Energia (em hartree) do estado fundamental tripleto (3S), do átomo de hélio para diferentes confinamentos esféricos, em bohr, usando o método MCQFC.

| r_c | MCQFC | Ref. [22] | Ref. [110] | Ref. [155] |
|-------|-------------|-----------|------------|------------|
| 1,0 | 14,3703(6) | 15,5451 | 15,050 | 14,43401 |
| 2,0 | 0,5665(4) | 0,5862 | 0,9809 | 0,56961 |
| 3,0 | -1,3662(2) | -1,3679 | -1,1193 | -1,36799 |
| 4,0 | -1,8717(1) | -1,8734 | -1,17277 | -1,87331 |
| 5,0 | -2,04581(9) | -2,0473 | -1,9615 | -2,04787 |
| 6,0 | -2,1158(2) | -2,1171 | -2,0658 | |
| 7,0 | -2,1463(3) | -2,1477 | -2,1166 | -2,14748 |
| 8,0 | -2,1601(2) | -2,1617 | -2,1429 | |
| 9,0 | -2,1664(4) | -2,1683 | -2,1570 | |
| 10,0 | -2,1697(3) | -2,1714 | -2,1647 | -2,17146 |

podemos ter dois estados com a parte spinorial distintas: o estado singlete 1S e o estado tripleto 3S . Isto se deve às diferentes formas que podemos orientar os spins de dois elétrons nesses orbitais:

$$\begin{array}{cccc}
 2s & (\uparrow) & (\downarrow) & (\uparrow) & (\downarrow) \\
 1s & (\uparrow) & (\downarrow) & (\downarrow) & (\uparrow) \\
 & I_1 & I_2 & I_3 & I_4
 \end{array}$$

A partir destas configurações de spins pode-se identificar os estados pertencentes ao tripleto, com $S = 1$ e $M_S = +1; 0; -1$, como:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) \end{vmatrix} \Phi(\mathbf{r}_{12})(\uparrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)} \quad (4.17)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) \end{vmatrix} \Phi(\mathbf{r}_{12}) \{(\uparrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)} + (\downarrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)}\} \quad (4.18)$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_1) & \phi_{1s}(r_2) \\ \phi_{2s}(r_1) & \phi_{2s}(r_2) \end{vmatrix} \Phi(\mathbf{r}_{12})(\downarrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)}, \quad (4.19)$$

Tabela 4.13: Energia (em hartree) do estado 1S , do íon de hidrogênio para diferentes confinamentos esféricos, em bohr, usando o método MCQFC.

| r_c | α | β | MCQFC | Ref. [95] | Ref. [90] | Ref. [70] |
|-------|----------|----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 1, 0 | 0,987523 | 0,009370 | 6,6191(7) | | | |
| 1, 2 | 0,987715 | 0,047500 | 4,1061(7) | | | |
| 1, 6 | 0,410039 | 0,005937 | 1,7710(4) | 1,73497 | | 1,7294 |
| 1, 8 | 0,410039 | 0,005937 | 1,1748(5) | | | |
| 2, 0 | 1,039875 | 0,009370 | 0,7651(5) | 0,72663 | 0,7231 | 0,7240 |
| 3, 0 | 0,410039 | 0,005937 | -0,1116(3) | -0,13915 | -0,1435 | -0,1431 |
| 4, 0 | 1,497715 | 0,000004 | -0,3508(2) | -0,37464 | -0,3794 | -0,3790 |
| 6, 0 | 1,497715 | 0,000004 | -0,4663(2) | -0,49166 | -0,4958 | -0,4958 |

E para o estado singlete, $S = 0$ e $M_S = 0$, obtem-se:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) + \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)] \Phi(\mathbf{r}_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow)_{(1)}(\downarrow)_{(2)} - (\downarrow)_{(1)}(\uparrow)_{(2)}]. \quad (4.20)$$

Como citado anteriormente, as funções ϕ_1 e ϕ_2 utilizadas para este sistema, seguem o mesmo formato da função utilizada para o caso de um elétron, onde levam-se em consideração os polinômios de Legendre $P_l(\cos\theta)$, afim de se construir as funções na forma rotativa.

Para sistemas com dois elétrons sem confinamento muitos trabalhos têm sido realizados com o objetivo de encontrar a melhor expressão para a função $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, sendo algumas delas escritas como [130]:

$$\Phi(r_1, r_2) = \begin{cases} e^{-br_{12}} \\ 1 + br_{12} \\ 1 + br_{12} + c(r_1 - r_2)^2 \\ 1 - be^{-cr_{12}} \end{cases} \quad (4.21)$$

onde os termos b e c , são parâmetros a serem determinados. No presente trabalho o termo de interação correlação eletrônica entre os dois elétrons é a função encontrada na referência [4]:

$$\Phi(r_1, r_2) = \Phi(r_{12}) = e^{-\beta r_{12}} \quad (4.22)$$

com β sendo um parâmetro a ser ajustado.

Tabela 4.14: Energia (em hartree) dos estados fundamentais de singleto e tripleto do sistema $2e^-$ para um confinamento esférico, em bohr, usando o método MCQFC.

| r_c | MCQFC | Ref. [155] | Ref.[147] | MCQFC | Ref. [155] |
|-------|-----------|------------|--------------|------------|------------|
| | | 1S | | 3S | |
| 1,0 | 11,639(2) | 11,64515 | 11,641749013 | 26,1744(6) | 26,27110 |
| 2,0 | 3,3442(4) | 3,34818 | | 6,9173(3) | 6,93840 |
| 3,0 | 1,6765(4) | 1,67963 | | 3,2434(3) | 3,26951 |
| 4,0 | 1,0483(2) | 1,05112 | | 1,9180(2) | 1,94358 |
| 5,0 | 0,7375(2) | 0,74004 | 0,739764754 | 1,2849(2) | 1,28811 |
| 7,0 | 0,4475(4) | 0,44521 | | 0,7288(2) | 0,72514 |
| 10,0 | 0,2970(7) | 0,26675 | | 0,4701(5) | 0,57509 |

O primeiro estudo feito é para analisar a dependência dos resultados em termos dos número de funções radiais (N_T) e diferentes números de passos (M). E para isso, calculamos a energia do estado fundamental (singleto) do átomo de hélio confinado (com $r_c = 2.0$ bohr) para $N_T = 1, \dots, 6$ e $M = 2 \times 10^n$, $n = 4, \dots, 7$. Os resultados, apresentados na Tabela 4.10 mostram uma convergência para $N_T = 5$ e $M = 20000000$, quando comparado com os valores da literatura. Usamos esses valores para todos os demais cálculos dessa seção. Especificamente, nas referências [102] e [22], Marin e Banerjee, utilizaram o método variacional direto e o método variacional de Raleigh-Ritz, respectivamente. No presente trabalho propomos uma função de onda com dois parâmetros a serem ajustados variacionalmente pelo MCQFC (α da equação 4.5 e β da equação 4.21), que é de modo parecido ao que Banerjee propõe.

Já nas tabelas 4.11 e 4.12 são apresentadas as energias (em hartree) dos estados fundamental de singleto (1S) e excitado tripleto (3S), para o átomo de hélio com diferentes raios de confinamento (em Bohr). Na tabela 4.11, podemos encontrar os parâmetros α e β utilizados para calcular as respectivas energias, que foram comparadas com Marin [102], Banerjee [22] e com Aquino [17] que trata o átomo de hélio confinado variacionalmente com uma função onda correlacionada de Hylleraas. E na Tabela 4.12 os resultados encontrados são comparados além de Banerjee, com Yakar [155] que utiliza um método que é uma combinação de algoritmo genético quântico

Tabela 4.15: Energia (em hartree) para o sistema com dois elétrons ($Z = 3, 4, 5$) confinados em uma barreira esférica impenetrável de raio r_c (em bohr).

| r_c | MCQFC | Ref. [99] | Ref. [135] | Ref. [33] |
|------------------|------------|-----------|------------|------------|
| Li^+ | | | | |
| 1,0 | -5,374(4) | -5,3605 | -5,275 | -5,362399 |
| 1,4 | -6,862(3) | -6,8713 | -6,836 | |
| 1,6 | -7,075(3) | -7,0869 | -7,066 | |
| 1,8 | -7,175(7) | -7,1880 | -7,176 | |
| 2,0 | -7,228(3) | -7,2356 | -7,229 | -7,238402 |
| 4,0 | -7,275(9) | -7,2783 | -7,544 | |
| Be^{2+} | | | | |
| 1,0 | -12,887(7) | -12,8369 | | -12,839307 |
| 1,2 | -13,708(6) | -13,3701 | | |
| 1,4 | -13,578(7) | -13,5552 | | |
| 1,6 | -13,64(2) | -13,6193 | | |
| 1,8 | -13,66(2) | -13,6415 | | |
| 2,0 | -13,675(8) | -13,6493 | | |
| B^{3+} | | | | |
| 1,0 | -21,83(2) | | | -21,731989 |
| 1,4 | -22,07(2) | | | |
| 1,6 | -22,07(5) | | | |
| 1,8 | -22,09(9) | | | |
| 2,0 | -22,09(6) | | | -22,030783 |

(QGA) e Hartree-Fock Roothaan (HFR). Em ambas tabelas podemos observar uma boa concordância das energias calculadas dentro do erro (desvio) obtido com os encontrados na literatura. Vale ressaltar que os resultados MCQFC, em geral, estão sempre entre os calculados nas referências, como por exemplo na Tabela 4.12 para um raio de confinamento de 10,0 bohr.

Como no caso do hélio, utilizamos para o sistema $2e^-$ e para o íon de hidrogênio (H^-) o mesmo potencial [equação (4.6)] e a mesma função de onda [equação (4.7)], agora para $Z = 0$ e $Z = 1$, respectivamente. Na Tabela 4.13 calculamos as energias para diferentes raios de confinamento e apresentamos os parâmetros α e β utilizados para estes cálculos, onde comparamos estes resultados com os apresentados por Flores

[70], que utilizam uma expansão do método de Interação de Configuração (CI) com 41 termos para o cálculo de átomos de dois elétrons, com Le Sech [95] que usa uma abordagem variacional de Rayleigh-Ritz com a condição de contorno de Dirichlet, e com Joslin e Goldman [90], onde os resultados calculados estão coerentes com os encontrados na literatura.

Os resultados para o sistema $2e^-$ são apresentados na Tabela 4.14, onde apresentamos para este sistema os estados de singleto 1S e de tripleto 3S para diferentes raios de confinamento, em ambos estados comparamos com os encontrados por Yakar [155] e com Thompson [147] que faz uma comparação de soluções exatas por Hartree-Fock e por CI para o sistema de dois elétrons apresentado. Nesta tabela podemos observar um melhor resultado comparado com Thompson que utiliza métodos exatos em relação aos calculados por Yakar mesmo utilizando um número menor de funções de base.

Além destes três sistemas anteriores (He , H^- , $2e^-$), foram feitos os cálculos da energia e do desvio para os íons dos átomos com $Z = 3$ (Li^+), $Z = 4$ (Be^{2+}) e $Z = 5$ (B^{3+}). Para todos os casos foram realizados o MCQFC com $M = 20.000.000$ passos, número de caminhos $N_C = 10$, número de funções de base $N_T = 5$, e com uma aceitação no caminho Monte Carlo entre 40% e 60% do número de passos, como nos casos anteriores. Para os três últimos casos, calculamos as energias (em hartree) para diferentes raios de confinamento (em Bohr), onde os resultados são apresentados na Tabela 4.15. Estes são comparados com calculados recentemente por Bhattacharyya [33] que usa o método variacional com um conjunto de base de Hylleraas, por Ludena [99] que utilizou CI e por Sen [135] que utiliza Hartree nas soluções das equações de Kohn-Sham com condições de contorno de Dirichlet. Nesta tabela obtemos excelentes resultados comparados com os encontrados na literatura, além de percebermos o efeito do aumento do número atômico em relação ao confinamento, como discutido para sistemas com um elétron, só que agora para dois elétrons.

Além destes, podemos encontrar no Apêndice B os estados excitados $1s2s$, $1s3s$, $1s4s$ e $1s5s$ para o átomo de hélio, que apresentam excelente concordância com aqueles já encontrados na literatura e uma excelente coerência para aqueles que ainda não foram publicados na literatura.

Para todos os sistemas observamos uma excelente concordância com resultados previamente publicados, quanto do caso, além dos outros resultados apresentados mas que apresentam coerência na sua forma, como pode ser percebido igualmente ao caso do sistema eletrônico com um corpo, a influência do aumento do número atômico no confinamento.

Capítulo 5

Aplicações a Agregados

Moleculares Fracamente Ligados

Agregados moleculares fracamente ligados representam um campo interessante e crescente de pesquisas em Física e Química, sendo úteis na compreensão da evolução de propriedades de sistemas microscópicos. Dentre os sistemas de maior interesse, destacam-se os agregados (*clusters*) de gases nobres devido ao conjunto de propriedades diretamente relacionado com a interação entre seus átomos constituintes [152]. Nesses agregados, as superfícies de energia potencial de interação apresentam um poço raso, permitindo assim que os átomos de gases nobres em um *cluster* terem grandes amplitudes de vibração [107].

Com a descoberta de que os *clusters* de gases nobres podem facilmente absorver uma ou mais impurezas atômica e molecular [140], a atenção tem sido dada para estudar o efeito da impureza no *cluster* e vice-versa ([24],[40],[54],[84], [100]). Sendo assim, as propriedades espectroscópicas da impureza na forma de cluster têm sido alvo de estudos como uma ferramenta para sondar a dinâmica do próprio agregado.

Como exemplos de agregados moleculares, serão apresentados os resultados do MCQFC Variacional e de Difusão para sistemas moleculares fracamente ligados com dois e três corpos. Para os sistemas com dois corpos tomamos os agregados de HeH^- e He_2 , que foram utilizados como testes do MCQFC, e o agregado de Li^+Ar como primeiro estudo realizado para este sistema. Para o sistema com três corpos realizamos

o estudo a cerca do agregado de Li^+Ar_2 .

5.1 Agregados de HeH^- e de He_2

Para os agregados moleculares fracamente ligados, utilizamos o formalismo apresentado no capítulo 2, para estudar os agregados HeH^- e He_2 com o objetivo de validar a metodologia MCQFC.

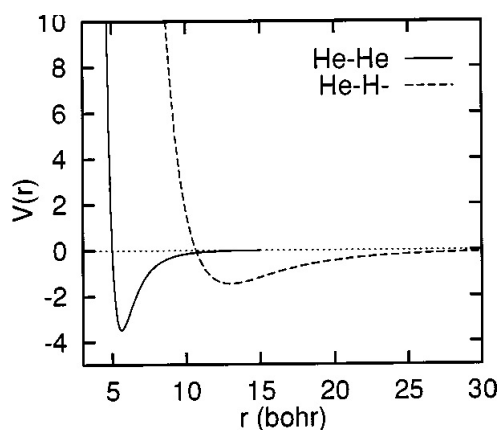


Figura 5.1: Potencial de interação para He_2 e para HeH^- [47].

Para estes agregados moleculares, HeH^- e He_2 , o ^4He deve a sua importância para as características quânticas como, por exemplo, a superfluidade, que se exhibe em cachos e no volume líquido a baixas temperaturas [28, 29, 41, 47, 96, 111, 145, 152]. Tais características se apresentam na amplitude do dímerno, pois o valor médio da distância para o HeH^- é de cerca de 14 bohr e para o He_2 é de cerca de 6 bohr (ver Figura 5.1), e na longa cauda da função de onda do estado fundamental vibracional (ver Figura 5.2). A interação fraca entre He e H^- faz com que o ânion hidreto seja um bom candidato para estudos sobre os grupos He fracamente perturbados por uma impureza.

Para a molécula de He_2 , foi empregado o potencial utilizado por Tang-Toennies-Yiu [144], que não se baseia em qualquer tipo de informação empírica. Este é constituído da soma de um termo de repulsão e um termo de dispersão, como segue:

$$V(R) = V_{rep} + V_{disp}. \quad (5.1)$$

O termo de dispersão é dado por,

$$V_{disp} = - \sum_{n=3}^N f_{2n}(R) C_{2n} R^{-2n}, \quad (5.2)$$

em que C_n são os coeficientes de dispersão (determinados na referência [145]), e os $f_{2n}(R)$ são funções de amortecimento. Já o termo de repulsão é expresso por

$$V_{rep} = DR^{7/2\beta-1} e^{-2\beta R}, \quad (5.3)$$

em que os parâmetros β e D , são determinados em unidades atômicas como na referência [145], mais precisamente, $\beta = 1,3443$ u.a. e $D = 7,449$.

As funções de amortecimento $f_{2n}(R)$ usadas na determinação do termo de dispersão do potencial são escritas como:

$$f_{2n}(R) = 1 - e^{-\beta R} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!}, \quad (5.4)$$

onde b é um parâmetro do potencial repulsivo, dado por

$$b(R) = -\frac{d}{dR} \ln(V_{ex}) = 2\beta - \frac{\frac{7}{2\beta} - 1}{R}. \quad (5.5)$$

Já o potencial utilizado para a molécula de HeH^- foi o mesmo utilizado por Casalegno *at al.* [47], obtido a partir dos ajustes dos resultados *ab initio* usando o método CI, calculados por Bendazzoli, Evangelisti e Passarini [29]. Especificamente, eles empregaram uma forma analítica adaptada para aproximar com precisão semelhante todas as três regiões da curva de energia potencial:

$$V_{\text{HeH}^-} = \begin{cases} a_1 r^{a_2} e^{-a_3 r} + a_4 & \text{para } r < 10 \text{ bohr} \\ a_5 (1 - e^{a_6 (r - a_7)^2}) & \text{para } 10 \text{ bohr} \leq r \leq 20 \text{ bohr} \\ \frac{a_9}{r^4} & \text{para } r > 20 \text{ bohr,} \end{cases} \quad (5.6)$$

em que os valores dos parâmetros obtidos pela referência [47] em unidades atômicas são: $a_1 = 1,303648$, $a_2 = -1,297418$, $a_3 = -0,7503146$, $a_4 = 0,00001989$, $a_5 = 0,000012769$, $a_6 = 0,313155$, $a_7 = 13,0$, e $a_8 = -0,00001467$, $a_9 = 0,736841$.

As curvas de energia potencial para He_2 e para HeH^- podem ser observadas na Figura 5.1. Na Figura 5.1, pode-se notar que os dois potenciais têm mínimos e profundidades bem distintas. Isto pode ser explicado devido ao H^- ser muito difuso, e devido a este a interação de atração de carga do dipolo induzido só pode ocorrer por grande separação internuclear, de modo que a profundidade do poço deverá ser, em princípio, bastante pequena.

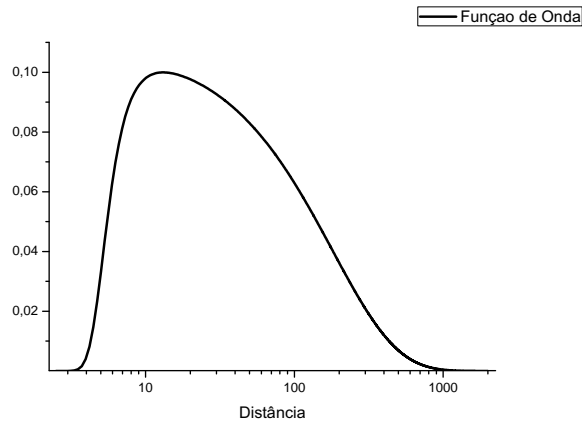


Figura 5.2: Função de onda para o agregado de He_2 .

As funções de base utilizadas na metodologia MCQFC são as mesmas utilizadas na referência [47]. As funções da base são:

$$F = \left(-\frac{P_5}{r^5} - \frac{P_3}{r^3} - \frac{P_2}{r^2} - P_1 r - P_0 \cdot \ln(r) \right) r^i \quad (5.7)$$

Têm-se que, para HeH^- , os coeficientes são dados por $P_5 = 6725,6$, $P_3 = 1922,3$, $P_2 = 12,44$, $P_1 = 0,0863$, $P_0 = 0,342$, enquanto que para o He_2 , os coeficientes são dados por $P_5 = 3280,0$, $P_3 = 0,0$, $P_2 = 0,606$, $P_1 = 0,005$, $P_0 = 1,0$. Os parâmetros P_i são definidos considerando r em unidades atômicas. E para o estado fundamental ($N_B = 1$) a forma da função pode ser observada na Figura 5.2.

Tabela 5.1: Energia vibracional (em cm^{-1}) e desvio para diferentes números de bases, obtidos pelo MCQFC variacional, para o sistema HeH^- .

| | $M = 1000$ | $M = 10000$ | $M = 100000$ | $M = 1000000$ | $M = 10000000$ |
|----------------|-------------|-------------|--------------|---------------|----------------|
| MCV $_{N_B=1}$ | -0,36(3) | -0,368(4) | -0,372(4) | -0,369(1) | -0,3698(4) |
| Ref. [47] | -0,36987(8) | | | | |
| MCV $_{N_B=2}$ | -0,38(4) | -0,379(7) | -0,384(4) | -0,381(2) | -0,3818(5) |
| MCV $_{N_B=3}$ | -0,39(5) | -0,39(1) | -0,393(5) | -0,391(2) | -0,3911(6) |
| MCV $_{N_B=4}$ | -0,40(4) | -0,39(1) | -0,400(6) | -0,396(2) | -0,3968(8) |
| MCV $_{N_B=5}$ | -0,44(7) | -0,40(2) | -0,407(8) | -0,401(3) | -0,4023(9) |
| Ref. [47] | -0,3969(4) | | | | |
| Ref. [29] | -0,400 | | | | |

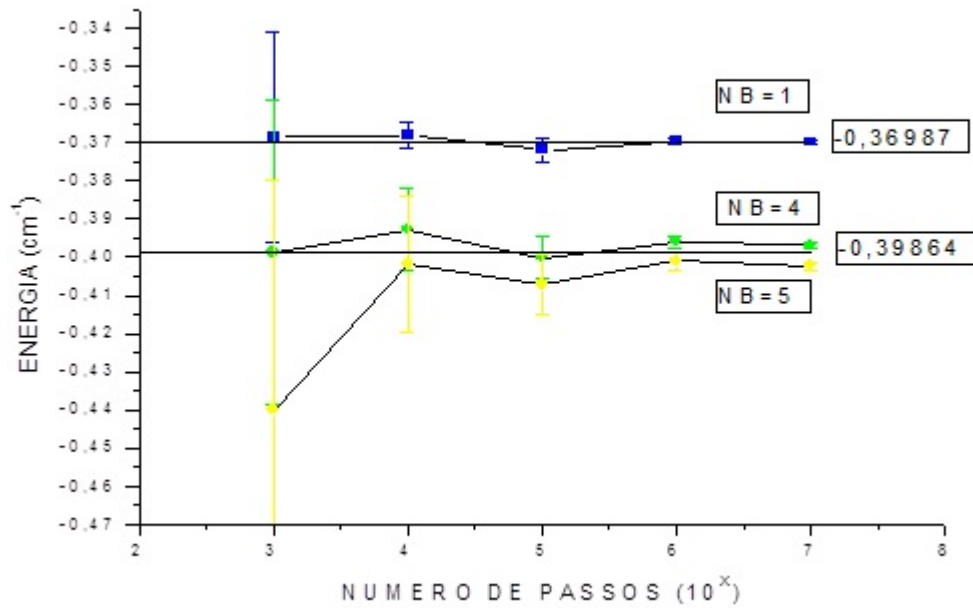


Figura 5.3: Autovalores (em cm^{-1}) do HeH^- para diferentes número de passos (M) e diferentes número de bases (N_B).

Na Tabela 5.1 apresentamos a energia vibracional para a molécula de HeH^- , para diferentes números de passos e diferentes número de base. Os resultados são comparados com Casalegno *et al* [47] que apresenta o método variacional e de difusão e

Tabela 5.2: Energia (em cm^{-1}) e desvio para a molécula de He_2 para diferentes número de passos.

| | $M = 1000$ | $M = 10000$ | $M = 100000$ | $M = 1000000$ | $M = 10000000$ |
|------------|------------|-------------|---------------|---------------|----------------|
| MCV | -0,0004(2) | -0,00074(2) | -0,0007625(5) | -0,0007628(3) | -0,0007629(1) |
| Ref. [124] | | | -0,00076 | | |
| Ref. [97] | | | -0,00086(4) | | |

com Bendazzoli *et al* [29] que utiliza um método Monte Carlo quântico de difusão. Já na Figura 5.3 é apresentada a convergência na energia para esta mesma molécula com o acréscimo do número de base e com o número de passos. Podemos notar que o resultado variacional de Casalegno *et al* concorda com nosso resultado com $N_B = 1$, enquanto que quando aumentamos a base, nosso resultado usando a versão variacional de MCQFC converge para o resultado de Casalegno e Bemdazzoli obtidos pelo MCD.

Para a molécula de He_2 a energia vibracional pode ser vista na Tabela 5.2, para um número de base fixo e diferentes número de passos. Os resultados são comparados com encontrados na literatura, mais precisamente, os calculados por Rick [124] que utiliza o Monte Carlo variacional e por Lewerenz que utiliza o monte carlo de difusão [97], de modo que os resultados obtidos nesse trabalho via MCQFC variacional obtém maior precisão que os apresentados por Rick que utiliza o método variacional como o calculados nesta tese.

5.2 Agregados de $\text{Li}^+ \text{Ar}_n$

Para os sistemas de $\text{Li}^+ \text{Ar}_n$ têm-se uma interação entre um íon metálico e átomos de gás nobre, onde sua forma de interação é dominada por forças eletrostáticas envolvendo o íon e o dipolo induzido no gás nobre. Isto dependendo essencialmente da polarizabilidade do gás nobre, bem como da carga e do raio do íon.

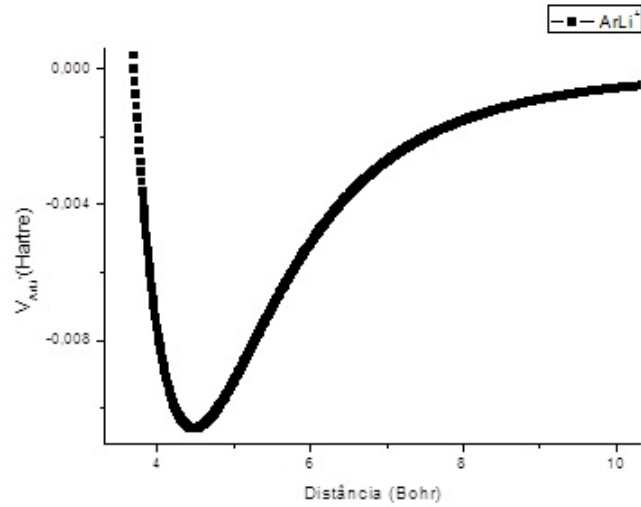


Figura 5.4: Curva de energia potencial Li^+Ar .

5.2.1 Superfície de Energia Potencial

A superfície de energia potencial utilizada para os agregados de Li^+Ar e de Li^+Ar_2 foi recentemente construída pelo orientador deste trabalho, professor Frederico Prudente, e colaboradores [119]. Estes construíram uma superfície de energia potencial para os agregados de Li^+Ar_n , onde $n \leq 39$, incluindo a interação de dois e três corpos, modelado a partir de cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, e corrigido o erro devido a superposição das funções de base (BSSE). Para a modelagem desta superfície de energia potencial, os autores realizam cálculos de *coupled cluster* incluindo excitações simples e duplas, mais excitações triplas calculados com a teoria de perturbação [CCSD(T)], para as espécies Li^+Ar_2 e Li^+Ar em seus estados eletrônicos fundamentais. Todos esses cálculos foram efetuados com o programa GAMESS, utilizando as bases *correlation consistent polarization valence quadruple zeta* (cc-pVQZ) definidas para o íon de *Li* e augmented (aug-cc-pVQZ) para átomos de Ar.

O modelo analítico do potencial do Li^+Ar é escrita da seguinte forma [119]:

$$V = \sum_{j=2}^3 V_{Li^+Ar}(R_j) + V_{Ar_2}(R_1) + V_{Li^+Ar_2}(R_1, R_2, R_3), \quad (5.8)$$

onde o termo de dois corpos referente ao Li^+Ar é dado por:

$$V_{Li^+Ar}(R) = aR^c e^{-bR} - \chi_{pol}(d_{pol}, R) \frac{C_4}{R^4} - \chi_{disp}(d_{disp}, R) \frac{C_6}{R^6}, \quad (5.9)$$

onde $\chi_{pol}(d_{pol}, R)$ e $\chi_{disp}(d_{disp}, R)$ são funções de corte (amortecimento) dadas por:

$$\chi(d, R) = \begin{cases} e^{-(\frac{d}{R}-1)^2} & \text{para } R \leq d \\ 1 & \text{para } R > d, \end{cases} \quad (5.10)$$

e o termo de dois corpos do Ar_2 [46]

$$V_{Ar_2}(R) = A(1 - CR)exp(-BR) - \frac{D}{R^6 + ER^{-6}}. \quad (5.11)$$

A curva de energia potencial para o agregado molecular de Li^+Ar pode ser observada na Figura 5.4.

Já a superfície de energia potencial para a molécula de Li^+Ar_2 é escrita da seguinte forma:

$$V_{Li^+Ar_2}(R_{ij}, R_{ik}, R_{jk}) = \sum_{j=\{Ar\}} \sum_{k=\{Ar\}} \left[\frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{R_{jk}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R}_{jk})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{R}_{jk})}{R_{jk}^5} \right] \chi_{disp}(\beta_{disp}, \gamma_{disp}, R_{jk}), \quad (5.12)$$

onde i representa Li^+ , μ_j é o dipolo induzido no átomo de j -ésimo átomo de Argônio localizado pela carga em Li^+ dada por

$$\vec{\mu}_j = \alpha_{Ar} \chi_{pol}^{1/2}(\beta_{disp}, \gamma_{disp}, R_{jk}) \frac{\vec{R}_{ij}}{R_{ij}^3} \quad (5.13)$$

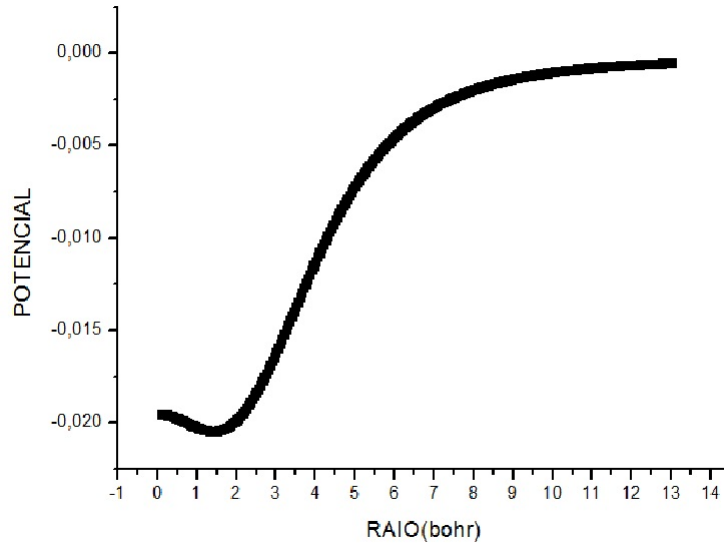


Figura 5.5: Orientação da superfície de Energia potencial do Li^+Ar_2 .

e a função de corte (amortecimento) é dada por:

$$\chi(\beta, \gamma, R) = \begin{cases} 1 & \text{para } \beta < R \\ e^{-\gamma[\beta/R-1]^2} & \text{para } \beta \geq R, \end{cases} \quad (5.14)$$

No caso do potencial de três corpos do termo de Li^+Ar_2 , foi introduzido o potencial de Axilrod-Teller (ver referência [123]). Na Figura 5.5 podemos encontrar um corte da superfície de energia potencial, onde calculamos para os dois átomos de Ar fixos e o íon de Li^+ a uma distância R (raio) do centro de massa dos dois átomos de Ar.

5.2.2 Agregados de Li^+Ar

Para o agregado molecular de Li^+Ar , o procedimento utilizado consiste na escolha das funções de base onde realizamos um cálculo MCQFC variacional com um certo número de funções de base. As funções de base utilizadas são as funções dadas por:

$$f_i(r) = \frac{(r - r_e)^i e^{-\alpha(r-r_e)^2}}{r}, \quad (5.15)$$

onde i é o número de funções ($i = 1, \dots, N$), r_e é a distância de equilíbrio da molécula, e α é um parâmetro a ser ajustado variacionalmente a fim de minimizar a energia do

h

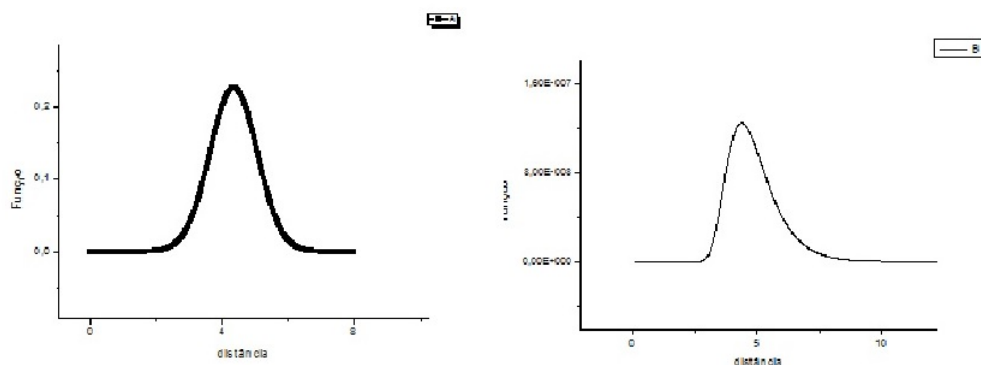


Figura 5.6: Funções de onda testes para o Li^+Ar .

estado fundamental f_0 ou sua variância.

Em seguida, a partir dos estados obtidos no MCQFC variacional, determinamos um novo conjunto de funções de base vibracionais que é calculado da seguinte forma:

$$f_i(r) = \sum_{j=0}^N c_{ij} \tilde{f}_j, \quad (5.16)$$

para $i = 0, \dots, n_{vib} - 1$. Onde a partir deste cálculo fazemos o procedimento de difusão.

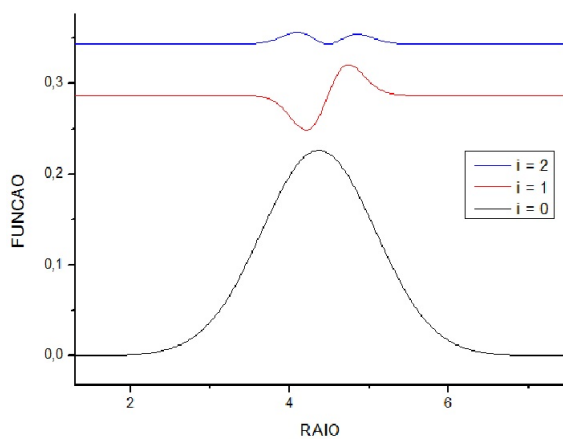


Figura 5.7: Forma das funções de base (5.15), para diferentes valores de i , ou seja, para diferentes níveis vibracionais.

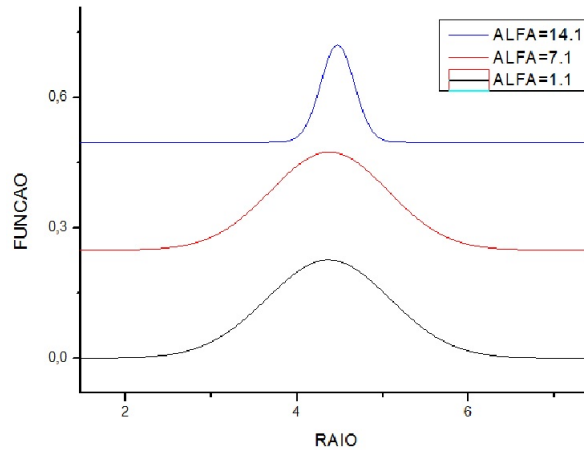


Figura 5.8: Forma das funções 5.15, para diferentes valores de α para $i = 0$.

Além desta função foram realizados testes com uma função similar à utilizada nos exemplos anteriores afim da obtenção de melhores resultados. Pode ser observada na Figura 5.6 a forma das duas funções testadas. A outra função é escrita da seguinte forma:

$$F_2 = \left(-\frac{P_5}{r^5} - \frac{P_3}{r^3} - \frac{P_2}{r^2} - P_1 r - P_0 \cdot \ln(r)\right) r^i \quad (5.17)$$

em que os parâmetros utilizados foram ajustados utilizando o método de otimização *Powell*, onde obtemos os seguintes parâmetros: $P_5 = 2384,0$, $P_3 = 108,0$, $P_2 = 96,0$, $P_1 = 1,37$, $P_0 = 13,45$.

Tabela 5.3: Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de passos para as funções F_1 (5.15) e F_2 .

| | M=2000 | M=20000 | M=200000 | M=2000000 | M=20000000 |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| E_{F_1} | -0,0099843 | -0,0099838 | -0,0099840 | -0,0099842 | -0,0099843 |
| σ_{F_1} | 0,0000068 | 0,0000021 | 0,0000005 | 0,0000002 | 0,0000000 |
| E_{F_2} | -0,0093970 | -0,0094031 | -0,0094084 | -0,0094095 | -0,0094094 |
| σ_{F_2} | 0,0000660 | 0,0000276 | 0,0000073 | 0,0000023 | 0,0000005 |

Os resultados para os estados vibracionais para o $\text{Li}^+ \text{Ar}$ para cada uma das funções podem ser visto na Tabela 5.3. De modo que se pode observar que as funções da

equação (5.15) apresentam melhores resultados. Ainda pode ser observado na Figura 5.7 a forma da função de base girante para $i = 1, 2, 3$, uma vez que para o cálculo do MCQFC a mesma é escrita na forma da equação (5.15).

Tendo em vista os melhores resultados para com as funções da equação (5.15), pode ser observada na Figura 5.7 a forma desta para o estado fundamental ($i = 0$) e para os dois primeiros estados excitados ($i = 1, 2$).

Como citado anteriormente, estas funções são escritas em termos do parâmetro α , parâmetro este a ser ajustável variacionalmente de modo que na Figura 5.8, pode ser observada a forma desta função de base para o estado fundamental para diferentes valores de α . Vale ressaltar que a escolha deste é feita a partir das curvas apresentadas na Figura 5.9, ou através de métodos de otimização como o utilizado para a função (5.17).

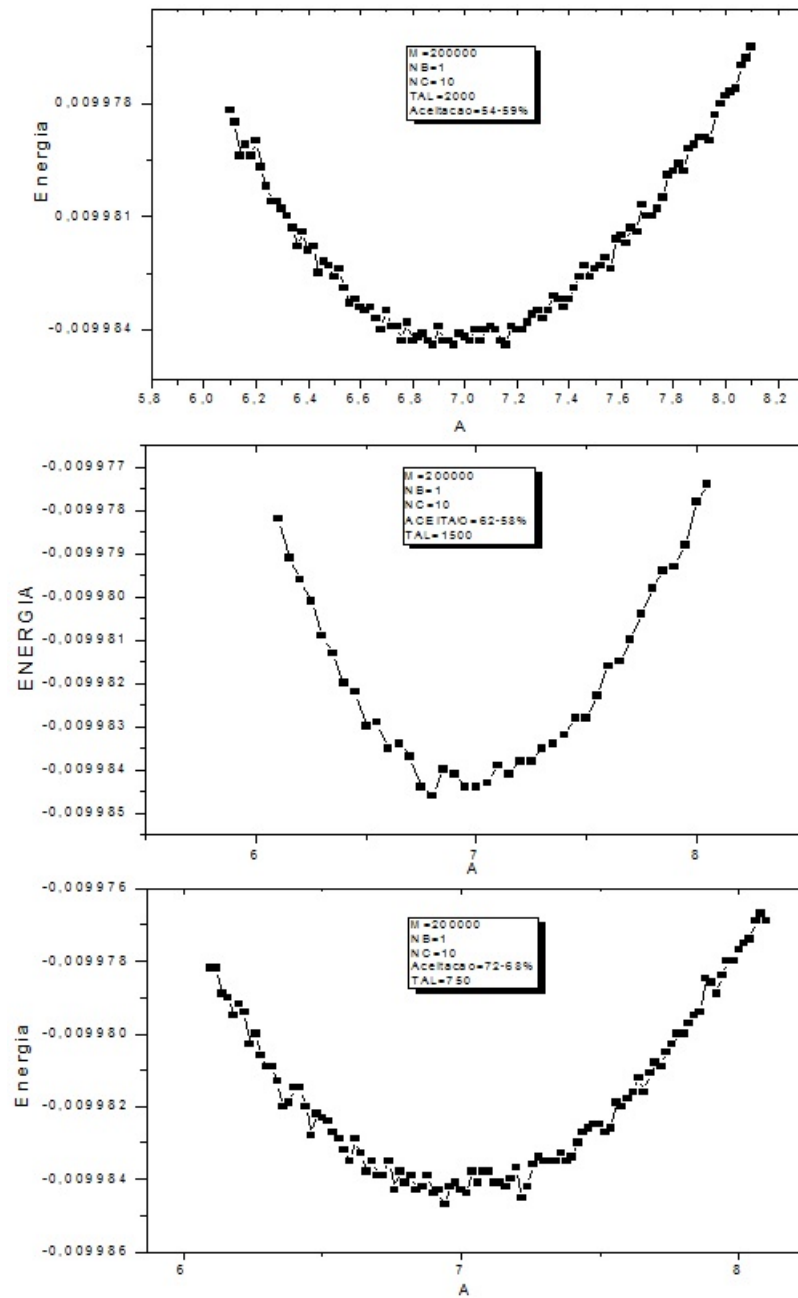


Figura 5.9: Diferentes valores de energia em hartree para diferentes valores de α , para as funções base (5.15) do estado fundamental ($i = 0$).

Pode ser observado ainda na Figura 5.9 que, para diferentes tamanhos de passos (τ), o melhor valor de α continua sendo um valor em torno de 7,0, e que para

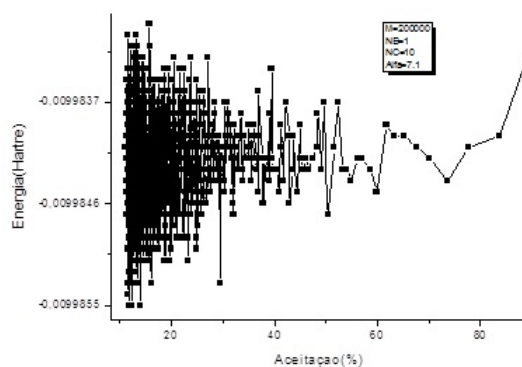


Figura 5.10: Diferentes valores de energia em Hartree para diferentes percentuais de aceitação do número de passos, para as funções (5.17) do estado fundamental ($i = 0$).

estes diferentes tamanhos obtêm-se diferentes percentuais de aceitação em torno da quantidade de passos (M), para uma configuração com 10 caminhos e uma base (estado fundamental), e 200.000 passos.

Já na Figura 5.10 pode ser observada a flutuação da energia para diferentes percentuais de aproveitamento do número de passos dados (M). Nela pode-se perceber que para uma aceitação entre 40% e 60% temos uma maior estabilidade na flutuação da energia.

Tabela 5.4: Energia (em hartree) para os estados vibracionais e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 2000000$, utilizando o MCQFC variacional.

| | $N_B = 1$ | $N_B = 4$ | $N_B = 7$ | $N_B = 9$ | $N_B = 15$ |
|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{V_1} | -0,0099842(2) | -0,0100124(0) | -0,0100132(0) | -0,0100132(0) | -0,0100132(0) |
| E_{V_2} | | -0,0088298(5) | -0,0088648(2) | -0,0088665(1) | -0,0088668(0) |
| E_{V_3} | | -0,007607(2) | -0,007765(2) | -0,007789(2) | -0,0077984(2) |
| E_{V_4} | | -0,005451(9) | -0,006556(6) | -0,006716(8) | -0,006804(4) |
| E_{V_5} | | | -0,005174(9) | -0,00549(2) | -0,00584(3) |
| E_{V_6} | | | -0,00337(2) | -0,00401(3) | -0,00481(6) |

Na Tabela 5.4 são apresentados os estados vibracionais obtidos a partir das funções (5.17) para diferentes números de base (N_B), os resultados são obtidos pelo método

monte carlo quântico com funções correlacionadas variacional. Pode-se observar uma maior convergência dos valores obtidos com o crescimento do número de base. Estes valores foram obtidos tomando um número de passos (M) fixo de 2.000.000. Além destes, foram utilizados 30 número de caminhos (N_C). Vale ainda enfatizar que foram realizados testes com o número de base variando este de $N_B = 1, \dots, 30$, de modo que a melhor convergência dos resultados se dá para uma base com $N_B = 15$.

Tabela 5.5: Energia (em hartree) para os estados vibracionais e desvio, obtidos pelo MCQFC variacional e de difusão.

| | E_1 | E_2 | E_3 | E_4 | E_5 |
|----------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| MCD | -0,010013(0) | -0,008868(0) | -0,007812(0) | -0,006856(0) | -0,005913(0) |
| MDV | -0,0100132(0) | -0,0088668(0) | -0,0077984(2) | -0,006804(4) | -0,00584(3) |
| FEM [80] | -0,01001320 | -0,00886674 | -0,00779835 | -0,00680722 | -0,00589244 |

Na Tabela 5.5 são apresentados os estados vibracionais (em Hartree) obtidos a partir das funções de base (5.17), utilizando o MCQFC variacional e de difusão, comparados com o método do elemento finito. Para o MCQFC de difusão utilizamos a mesma função de base utilizada no variacional e com os parâmetros obtidos variacionalmente e discutidos anteriormente. Estes valores foram obtidos com um número de base de $N_B = 15$, e tomando um número de passos (M) fixo de 2.000.000, com 30 números de caminhos (N_C).

Podemos observar uma excelente concordância do MCQFC tanto variacional quanto de difusão quando comparados com o FEM, método exato que utiliza um número maior de funções de base. Além destes, foram realizados estudos acerca da função de base bem como seus parâmetros e os parâmetros utilizados na integração.

5.2.3 Agregados de Li^+Ar_2

Para este sistema Li^+Ar_2 , tem-se um tipo de interação que é dominado por forças eletrostáticas envolvendo o íon e o dipolo-induzido no gás-raro. De modo que, para o Li^+Ar_2 , tem-se uma interação entre um íon metálico e um átomo de gás nobre, onde sua interação depende essencialmente da polarizabilidade do gás nobre, bem como da

carga e do raio do íon.

O conjunto de funções de base utilizadas na metodologia MCQFC são as mesmas utilizadas na referência [47] para um sistema de três corpos. As funções da base são dadas por:

$$\begin{aligned}
F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) &= \left(-\frac{PP_5}{r_{12}^5} - \frac{PP_2}{r_{12}^2} - PP_1 r_{12} - PP_0 \cdot \ln(r_{12}) \right) \cdot r_{12}^m \\
&\cdot \left(-\frac{P_3}{r_1^3} - \frac{P_2}{r_1^2} - P_1 r_1 - P_0 \cdot \ln(r_1) \right) \cdot r_1^i \\
&\cdot \left(-\frac{P_3}{r_2^3} - \frac{P_2}{r_2^2} - P_1 r_2 - P_0 \cdot \ln(r_2) \right) \cdot r_2^j, \quad (5.18)
\end{aligned}$$

onde as coordenadas (r_1, r_2, r_{12}) expressas na função de ondas são escritas em termos das distâncias entre os átomos A, B e C, como:

$$r_1 = |\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A| \quad (5.19)$$

$$r_2 = |\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_B| \quad (5.20)$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_A| \quad (5.21)$$

onde os parâmetros $P_0, P_1, P_2, P_3, PP_0, PP_1, PP_2, PP_5$ são ajustáveis variacionalmente, e $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ e \mathbf{r}_C , são as posições vetoriais dos átomos A (Ar), B (Li^+) e C (Ar), respectivamente

Tabela 5.6: Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 20000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ .

| $i \cdot j \cdot m$ | 1X1X1 | 1X1X2 | 1X1X3 | 1X1X4 | 1X1X5 |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $0(s)_{vari}$ | -0,014197(9) | -0,01575(2) | -0,01630(2) | -0,01647(2) | -0,01650(2) |
| $0(s)_{dif u}$ | -0,01477134(0) | -0,01634886(0) | -0,01755220(0) | -0,01773776(0) | -0,0177282(2) |
| $1(s)_{vari}$ | | -0,01178(2) | -0,014065(8) | -0,01535(2) | -0,01599(2) |
| $1(s)_{dif u}$ | | -0,01164031(0) | -0,01473806(0) | -0,01548091(0) | -0,01537279(5) |
| $2(s)_{vari}$ | | | -0,00979(1) | -0,01219(2) | -0,01385(1) |
| $2(s)_{dif u}$ | | | -0,00965140(0) | -0,01215873(0) | -0,0116066(9) |
| $3(s)_{vari}$ | | | | -0,008179(6) | -0,01044(2) |
| $3(s)_{dif u}$ | | | | -0,00884547(0) | -0,00985(6) |
| $4(s)_{vari}$ | | | | | -0,006879(4) |
| $4(s)_{dif u}$ | | | | | -0,008519(3) |

Na tabela 5.6 são apresentadas as energias vibracionais da molécula de Ar_2Li^+ para uma convergência acerca dos estados simétricos. Podemos observar uma boa convergência para $m = 5$ tanto para o MCQFC variacional quanto para o MCQFC de difusão, onde este último apresenta melhores resultados como esperados.

Tabela 5.7: Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passos $M = 2000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ .

| | $i \cdot j \cdot m$ | | | |
|-----------------------------|---------------------|----------------|---------------|---------------|
| | 1 · 1·1 | 2·2·1 | 3·3·1 | 4·4·1 |
| 0(<i>s</i>) <i>vari</i> | -0,014197(9) | -0,01706(2) | -0,018346(8) | -0,018760(8) |
| 0(<i>s</i>) <i>diffu</i> | -0.01477134 | -0,01762098(1) | -0,01822144 | |
| 1(<i>a</i>) <i>vari</i> | | -0,013336(8) | -0,015342(7) | -0,01644(2) |
| 1(<i>a</i>) <i>diffu</i> | | -0,01423170 | -0,01552125 | -0,016923(2) |
| 2(<i>s</i>) <i>vari</i> | | -0,013349(6) | -0,015322(8) | -0,01642(4) |
| 2(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | -0,01425323(2) | -0,0154842(1) | |
| 3(<i>a</i>) <i>vari</i> | | | -0,012536(6) | -0,013727(7) |
| 3(<i>a</i>) <i>diffu</i> | | | -0,01189082 | -0,0156981(4) |
| 4(<i>s</i>) <i>vari</i> | | -0,009500(5) | -0,012509(6) | -0,0141(3) |
| 4(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | -0,00951918(1) | -0,0132413(8) | |
| 5(<i>s</i>) <i>vari</i> | | | -0,01246(2) | -0,0136(2) |
| 5(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | | -0,01146(3) | |
| 6(<i>s</i>) <i>vari</i> | | | -0,009666(5) | -0,0118(9) |
| 6(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | | -0,00885(3) | |
| 7(<i>a</i>) <i>vari</i> | | | -0,009593(5) | -0,011755(4) |
| 7(<i>a</i>) <i>diffu</i> | | | -0,01019553 | -0,0128061(4) |
| 8(<i>s</i>) <i>vari</i> | | | -0,006501(3) | -0,0116(5) |
| 8(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | | -0,006109(9) | |
| 9(<i>a</i>) <i>vari</i> | | | | -0,011656(9) |
| 9(<i>a</i>) <i>diffu</i> | | | | -0,011332(3) |
| 10(<i>s</i>) <i>vari</i> | | | | -0,0104(8) |
| 10(<i>s</i>) <i>diffu</i> | | | | |
| 11(<i>a</i>) <i>vari</i> | | | | -0,009715(3) |
| 11(<i>a</i>) <i>diffu</i> | | | | -0,010229(2) |

Já na Tabela 5.7, calculamos os 12 primeiro estados excitados desta molécula, agora tanto para os estados simétricos quanto para os estados assimétricos, ambos para o MCQFC variacional e de difusão. Esta variação apresentada é feita em torno de i e j , ou seja, em torno da vibração dos átomos de Ar. Mais precisamente, a

determinação dos estados simétricos e assimétricos foram feitos alterando a função de onda do sistema como se segue;

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) &\longrightarrow \textit{simétrica} \\ &= (r_1^i r_2^j + r_1^j r_2^i) \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) \end{aligned} \quad (5.22)$$

$$\begin{aligned} F_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) &\longrightarrow \textit{assimétrica} \\ &= (r_1^i r_2^j - r_1^j r_2^i) \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) \end{aligned} \quad (5.23)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_{12}) &= \left(-\frac{PP_5}{r_{12}^5} - \frac{PP_2}{r_{12}^2} - PP_1 r_{12} - PP_0 \cdot \ln(r_{12}) \right) \\ &\cdot \left(-\frac{P_3}{r_1^3} - \frac{P_2}{r_1^2} - P_1 r_1 - P_0 \cdot \ln(r_1) \right) \\ &\cdot \left(-\frac{P_3}{r_2^3} - \frac{P_2}{r_2^2} - P_1 r_2 - P_0 \cdot \ln(r_2) \right), \end{aligned} \quad (5.24)$$

As energias em Hartree desse sistema são apresentados na Tabela 5.8, onde foram calculados os 26 primeiros estados excitados levando-se em consideração os estados simétricos e assimétricos, calculados pelo MCQFC de difusão e variacional. Ainda nesta tabela podemos encontrar na terceira coluna a diferença entre as energias dos estados excitados pelo estado fundamental para o MCQFC de difusão $((E_N - E_0)_{dif})$, em cm^{-1} . Na última coluna desta tabela é apresentada a diferença entre os diferentes níveis de energias e energia de mínimo potencial $((E_N - Pot)_{dif})$ calculados a partir da superfície de energia potencial proposta, pelo MCQFC de difusão. Para esta foi utilizada a variação para $i = 3$, $j = 3$ e $m = 3$.

Tabela 5.8: Energia (em hartree) e desvio para diferentes números de bases, para um número de passo $M = 2000000$, para a molécula de Ar_2Li^+ .

| Estado | E_V | E_D | $(E_N - E_0)_{dif}$ em cm-1 | $(E_N - Pot)_{dif}$ em cm-1 |
|----------------|---------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | $MCQFC_{Var}$ | $MCQFC_{Dif}$ | | |
| 0(<i>s</i>) | -0,018734(7) | -0,0197931 | 0 | 148,0297081 |
| 1(<i>s</i>) | -0,01784(2) | -0,01754352 | 493,7257247 | 641,7554327 |
| 2(<i>a</i>) | -0,01641(2) | -0,01697718 | 618,0229832 | 766,0526913 |
| 3(<i>s</i>) | -0,01630(2) | -0,01686513 | 642,6151148 | 790,6448229 |
| 4(<i>s</i>) | -0,01498(3) | -0,01637678 | 749,7955475 | 897,8252555 |
| 5(<i>a</i>) | -0,015017(5) | -0,01557364 | 926,0643970 | 1074,094105 |
| 6(<i>s</i>) | -0,01464(4) | -0,01544372 | 954,5785401 | 1102,608248 |
| 7(<i>s</i>) | -0,01384(2) | -0,01522524 | 1002,529356 | 1150,559064 |
| 8(<i>a</i>) | -0,013322(5) | -0,01337481 | 1408,651784 | 1556,681493 |
| 9(<i>s</i>) | -0,01328(3) | -0,01345557 | 1390,927014 | 1538,956722 |
| 10(<i>s</i>) | -0,01249(2) | -0,01288006 | 1517,236855 | 1665,266563 |
| 11(<i>a</i>) | -0,012548(6) | -0,01201421 | 1707,268958 | 1855,298666 |
| 12(<i>s</i>) | -0,01184(2) | -0,0120902 | 1690,591081 | 1838,620789 |
| 13(<i>a</i>) | -0,011815(8) | -0,0114746 | 1825,69966 | 1973,729368 |
| 14(<i>s</i>) | -0,01156(4) | -0,01102765 | 1923,793843 | 2071,823551 |
| 15(<i>a</i>) | -0,01101(5) | -0,01056901 | 2024,453684 | 2172,483393 |
| 16(<i>s</i>) | -0,01144(3) | -0,01025148 | 2094,143462 | 2242,17317 |
| 17(<i>a</i>) | -0,010704(3) | -0,01013878 | 2118,878252 | 2266,90796 |
| 18(<i>s</i>) | -0,010344(7) | -0,0094542 | 2269,12619 | 2417,155898 |
| 19(<i>s</i>) | -0,008818(7) | -0,00922969 | 2318,400438 | 2466,430146 |
| 20(<i>a</i>) | -0,009494(4) | -0,00829654 | 2523,203183 | 2671,232891 |
| 21(<i>s</i>) | -0,00805(2) | -0,00797252 | 2594,317351 | 2742,347059 |
| 22(<i>s</i>) | -0,008012(7) | -0,00719528 | 2764,901808 | 2912,931516 |
| 23(<i>a</i>) | -0,006650(2) | -0,00700941 | 2805,695556 | 2953,725264 |
| 24(<i>s</i>) | -0,006712(4) | -0,00692443 | 2824,34651 | 2972,376218 |
| 25(<i>s</i>) | -0,004817(7) | -0,00593498 | 3041,505676 | 3189,535384 |

Para este foi utilizado um número de passos $M = 20000000$ e um total de caminhos $N_c = 30$ e um gama igual a 25. Como observado anteriormente as energias com o aumento do número de funções de base tendem a convergir para o valor exato. Nas tabelas fizemos uma variação sobre i e j em termos dos átomos de Ar, onde obtemos o movimento simétrico e antissimétrica da molécula, e também apresentamos uma variação em m , referente ao movimento de vibração do Li^+ , o que nos dá apenas um

movimento simétrico.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta tese implementamos computacionalmente as metodologias do Monte Carlo Quântico com Funções Correlacionadas na resolução da equação de Schrödinger para o movimento eletrônico e para o movimento dos núcleos, com o intuito de determinar o espectro de energia de sistemas quânticos confinados e de agregados moleculares fracamente ligados, sistemas esses com até três corpos. Os procedimentos utilizados foram baseados no formalismo variacional para os sistemas quânticos confinados e o formalismo variacional e de difusão para os agregados moleculares, junto com a aproximação de Born-Oppenheimer dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares.

Inicialmente, nos dois primeiros capítulos, apresentamos os formalismos teóricos empregados na presente tese. No capítulo 1, discutimos sobre o confinamento eletrônico e dos pontos quânticos, bem como a descrição matemática sobre sistemas quânticos confinados com um e dois elétrons. No capítulo 2, definimos o conceito de superfície de energia potencial dentro da aproximação de Born-Oppenheimer e fizemos uma discussão sobre como obter estas superfícies, além da descrição matemática sobre sistemas com dois e três corpos.

O desenvolvimento de métodos numéricos foi o aspecto central apresentado no capítulo 3. Nós apresentamos o método Monte Carlo Quântico, tanto de difusão como variacional e em seguida o método de Monte Carlo com funções correlacionadas variacional e de difusão, com o objetivo de calcular o espectro eletrônico de sistemas quânticos confinados e o espectro vibracional de agregados moleculares fracamente

ligados, como descritos nos capítulos anteriores.

Os dois últimos capítulos foram dedicados à apresentação dos resultados. Nestes, foram realizadas as duas aplicações já descritas. No Capítulo 4, aplicamos o MCQFC variacional para os seguintes problemas de interesse físico: os sistemas com um elétron, onde a estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio, do íon de hélio (He^+), e do íon de lítio (Li^{++}), confinados em diferentes raios de confinamento, foram encontradas e comparadas com os resultados encontrados na literatura, quando do caso. Para os sistemas com dois elétrons, foram encontrados as propriedades espectrais do átomo de hélio, do ânion de hidrogênio (H^-), do íon de lítio (Li^+), do íon de berílio (Be^{2+}), do íon de boro (B^{3+}), além do sistema $2e^-$, confinados por uma barreira esférica e infinita. Observamos, de modo geral, que nossos resultados concordaram com outros bastante precisos previamente publicados quando do caso.

O Capítulo 5 consistiu no uso do MCQFC variacional para o cálculo dos níveis vibracionais das moléculas He_2 e HeH^- , onde foram utilizadas as funções encontradas na literatura, e o potencial utilizado na referência [29], de modo que apresentaram muito boa precisão. Tanto o MCQFC variacional como o de difusão foram utilizados para o cálculo do espectro vibracional das moléculas de Li^+Ar e Li^+Ar_2 , onde utilizamos um potencial desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Os resultados foram comparados com o método de elementos finitos apresentando excelente precisão principalmente para o método Monte Carlo variacional.

Em particular, para ambos os estudos, os resultados que obtivemos concordam muito bem com os resultados previamente conhecidos, além da excelente coerência dos resultados ainda não encontrados na literatura. Isto demonstra o poder dessa metodologia no tratamento destes sistemas.

Salientamos ainda as seguintes aplicações imediatas dessa metodologia: o cálculo de estados rovibracionais dos agregados de Li^+Ar_n , para $n \leq 39$ e para outras moléculas poliatômicas, uma vez que o esforço de tratar estes sistemas pelos métodos variacionais tradicionais pode ser proibitivo, considerando que o mesmo cresce exponencialmente com o número de partículas; além do estudo de outros tipos de confinamento, e do efeito de confinamento espacial de sistemas quânticos com um número maior de elétrons.

Apêndice A

O problema rotacional para sistemas com 3 corpos

Para uma descrição de cálculos futuros para um sistema com 3 corpos, uma vez que nesta tese não realizaremos o problema rotacional da molécula triatômica, tomamos as coordenadas de vibração $(R; r; \cos \theta)$, e as coordenadas de rotação $(\alpha; \beta; \gamma)$. Onde reescrevemos essas coordenadas, uma vez que os laplacianos são escritos em coordenadas cartesianas em relação ao sistema de eixos fixo no espaço, de modo que se faz necessário obter as coordenadas internas (coordenadas de vibração) e os ângulos de Euler (coordenadas de rotação) em termos de $R=(R_x; R_y; R_z)$ e $r=(r_x; r_y; r_z)$.

Os vetores \mathbf{R} e \mathbf{r} são definidos no sistema de eixos fixo no espaço, onde \mathbf{R} é a distância do átomo B ao diátomo AC , distantes um do outro por \mathbf{r} , para um arranjo $B+AC$. Além disso, temos que θ , como pode ser observado na Figura A.1, é o ângulo entre esses dois vetores.

Por outro lado, pode-se definir um novo sistema de eixos que seja fixo na molécula. Define-se o eixo z tendo a mesma direção que o vetor \mathbf{R} e que o plano formado pelos vetores \mathbf{R} e \mathbf{r} seja o plano xz deste novo sistema de eixos $(x; y; z)$ fixo no corpo (ver Figura 2.1). As componentes cartesianas dos vetores \mathbf{R} e \mathbf{r} no sistema de eixos fixo

na molécula são [113]:

$$\mathbf{R}^{fc} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{r}^{fc} = \begin{pmatrix} r \text{sen} \theta \\ 0 \\ r \text{cos} \theta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

onde fc representa fixo no corpo (na molécula). Os dois vetores \mathbf{R}^{fc} e \mathbf{r}^{fc} podem ser transformados nos vetores R e r por uma rotação espacial, representada por [113, 156]:

$$\begin{pmatrix} R_x & r_x \\ R_y & r_y \\ R_z & r_z \end{pmatrix} = R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) \begin{pmatrix} 0 & r \text{sen} \theta \\ 0 & 0 \\ R & r \text{cos} \theta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

onde $R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma)$ é a matriz rotação inversa,

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} \text{cos} \alpha \text{cos} \beta \text{cos} \gamma - \text{sen} \alpha \text{sen} \gamma & -\text{cos} \alpha \text{cos} \beta \text{sen} \gamma - \text{sen} \alpha \text{cos} \gamma & \text{cos} \alpha \text{sen} \beta \\ \text{sen} \alpha \text{cos} \beta \text{cos} \gamma + \text{cos} \alpha \text{sen} \gamma & -\text{sen} \alpha \text{cos} \beta \text{sen} \gamma + \text{cos} \alpha \text{cos} \gamma & \text{sen} \alpha \text{sen} \beta \\ & -\text{sen} \beta \text{cos} \gamma & \text{sen} \beta \text{sen} \gamma \quad \text{cos} \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

que depende dos ângulos de Euler (α, β, γ) .

Fazendo o produto matricial na equação (A.2), chega-se ao seguinte conjunto de seis equações e seis incógnitas:

$$R_x = R \text{cos} \alpha \text{sen} \beta \quad (\text{A.4})$$

$$R_y = R \text{sen} \alpha \text{sen} \beta \quad (\text{A.5})$$

$$R_z = R \text{cos} \beta \quad (\text{A.6})$$

e

$$r_x = r \text{sen} \theta \text{cos} \alpha \text{cos} \beta \text{cos} \gamma - r \text{sen} \theta \text{sen} \alpha \text{sen} \gamma + r \text{cos} \alpha \text{sen} \beta \text{cos} \theta \quad (\text{A.7})$$

$$r_y = r \text{sen} \theta \text{sen} \alpha \text{cos} \beta \text{cos} \gamma - r \text{sen} \theta \text{cos} \alpha \text{sen} \gamma + r \text{sen} \alpha \text{sen} \beta \text{cos} \theta \quad (\text{A.8})$$

$$r_z = -r \text{sen} \theta \text{sen} \beta \text{cos} \gamma - r \text{cos} \theta \text{cos} \beta \quad (\text{A.9})$$

onde as seis incógnitas são exatamente as coordenadas internas (R ; r ; $\text{cos} \theta$) e os ângulos de Euler $(\alpha$; β ; $\gamma)$. Resolvendo o sistema de equações de (A.4) a (A.9),

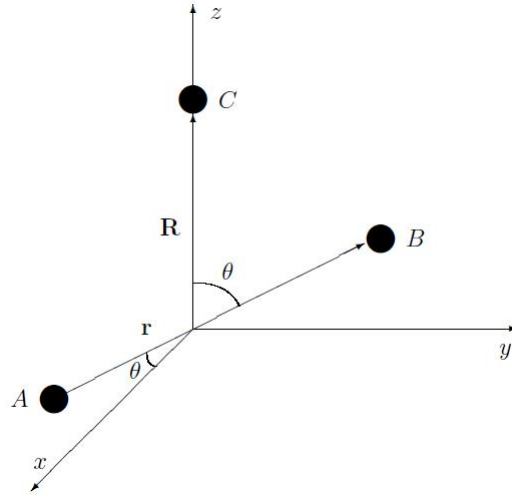


Figura A.1: Sistema de vetores de Jacobi para moléculas triatômicas.

chegam-se nas seguintes situações:

$$R = \sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2} \quad (\text{A.10})$$

$$r = \sqrt{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2} \quad (\text{A.11})$$

$$\cos\theta = \frac{R_x r_x + R_y r_y + R_z r_z}{Rr} \quad (\text{A.12})$$

e

$$\alpha = \arccos \frac{R_x}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2}} \quad (\text{A.13})$$

$$\beta = \arccos \frac{R_z}{\sqrt{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}} \quad (\text{A.14})$$

$$\gamma = \arccos \frac{R_z}{\sqrt{\Delta}} \quad (\text{A.15})$$

para

$$\Delta = (R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)^{-1} [R_x^2(r_y^2 + r_z^2) + R_y^2(r_x^2 + r_z^2) + R_z^2(r_x^2 + r_y^2)] - 2R_x r_x R_y r_y - 2R_x r_x R_z r_z - 2R_y r_y R_z r_z \quad (\text{A.16})$$

Pode-se notar que, na presente formulação, não há problemas com os termos de Coriolis, pois o operador hamiltoniano é escrito em coordenadas cartesianas hexadimensionais.

Apêndice B

Tabelas de Energias de Sistemas de dois elétrons

São apresentadas as energias em hartree dos estados excitados para os sistemas de dois corpos confinados, para os átomos com $Z = 0, 1, 2, 3, 4, 5$, para diferentes raios de confinamentos para um número de passos $M = 20000000$ e número total de funções de base $N_T = 5$ e $\Gamma = 2$.

Tabela B.1: Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 0, 1$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC.

| r_c | $Z = 0$ | | | | | $Z = 1$ | | | | |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| | 1s2s | 1s3s | 1s4s | 1s5s | 1s2s | 1s3s | 1s4s | 1s5s | | |
| 1,0 | 26,691(2) | 41,327(3) | 51,92(3) | 67,10(6) | 21,057(2) | 34,979(3) | 45,61(2) | 60,09(2) | | |
| 1,2 | 18,830(1) | 28,980(2) | 36,06(2) | 46,66(3) | 14,038(2) | 23,594(3) | 31,10(2) | 41,02(4) | | |
| 1,6 | 10,909(3) | 16,597(2) | 20,961(5) | 27,00(2) | 7,3583(7) | 12,586(1) | 16,737(4) | 22,308(9) | | |
| 1,8 | 8,7470(6) | 13,235(2) | 16,731(3) | 21,527(8) | 5,579(2) | 9,653(3) | 12,966(5) | 17,35(1) | | |
| 2,0 | 7,1885(6) | 10,820(1) | 13,677(3) | 17,584(3) | 4,334(2) | 7,623(3) | 10,495(6) | 13,997(9) | | |
| 3,0 | 3,4237(5) | 5,0329(8) | 6,2607(7) | 8,037(2) | 1,4801(6) | 2,8347(9) | 4,120(2) | 5,643(3) | | |
| 4,0 | 2,0484(6) | 2,9465(4) | 3,5970(9) | 4,6214(2) | 0,5578(4) | 1,2753(8) | 2,085(3) | 2,926(3) | | |
| 6,0 | 1,0159(4) | 1,4136(3) | 1,7288(7) | 2,2102(6) | 0,0261(8) | 0,395(2) | 0,967(3) | 1,392(6) | | |

Tabela B.2: Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 2, 3$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC.

| r_c | $Z = 2$ | | | | | $Z = 3$ | | | | |
|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|--|--|
| | 1s2s | 1s3s | 1s4s | 1s5s | 1s2s | 1s3s | 1s4s | 1s5s | | |
| 1,0 | 15,030(3) | 28,426(3) | 39,05(2) | 52,99(4) | 8,518(4) | 21,758(3) | 32,11(2) | 45,85(2) | | |
| Ref.[110] | 15,407 | | | | | | | | | |
| Ref.[71] | 15,0998 | | | | | | | | | |
| 1,2 | 8,877(3) | 18,076(2) | 25,50(1) | 35,02(2) | 3,164(7) | 12,501(4) | 19,43(2) | 29,01(2) | | |
| Ref.[71] | 8,9401 | | | | | | | | | |
| 1,4 | 5,527(3) | 12,166(3) | 17,680(6) | 24,69(1) | 0,477(6) | 7,413(2) | 12,34(2) | 19,56(2) | | |
| Ref.[71] | 5,5009 | | | | | | | | | |
| 1,6 | 3,368(3) | 8,410(2) | 12,64(2) | 17,99(2) | -1,259(4) | 4,291(2) | 7,76(2) | 13,51(2) | | |
| 1,8 | 1,953(2) | 5,930(2) | 9,266(9) | 13,503(9) | -2,36(1) | 2,323(3) | 4,73(3) | 9,53(2) | | |
| 2,0 | 0,985(3) | 4,2297(9) | 6,891(7) | 10,342(9) | -3,105(3) | 1,0430(6) | 2,60(2) | 6,807(6) | | |
| Ref.[110] | 1,1482 | | | | -3,121965 | 0,032848 | | | | |
| Ref.[71] | 0,9639 | | | | | | | | | |
| 3,0 | -1,082(2) | 0,6496(5) | 1,491(3) | 3,265(2) | -4,550(6) | -2,13(2) | -1,2658(9) | 1,079(2) | | |
| Ref.[71] | -1,0991 | | | | | -2,201648 | | | | |
| 4,0 | -1,702(2) | -0,331(2) | -0,195(3) | 1,132(2) | -4,909(4) | -3,614(4) | -1,7130(4) | -1,12(5) | | |
| Ref.[71] | -1,6949 | | | | | | | | | |
| Ref.[110] | -1,6524 | | | | | | | | | |
| 6,0 | -2,018(2) | -1,225(6) | -0,6362(7) | 0,063(2) | -5,022(2) | -4,378(5) | -2,74(3) | -1,8138(6) | | |
| Ref.[110] | -2,0175 | | | | | | | | | |
| Ref.[71] | -1,9880 | | | | | | | | | |

Tabela B.3: Energias do estado s , em Hartree, para $Z = 4, 5$ para diferentes confinamentos esféricos usando o método MCQFC.

| r_c | $Z = 4$ | | $Z = 5$ | |
|----------|-----------|------------|-----------|------------|
| | 1s2s | 1s3s | 1s4s | 1s5s |
| 1,0 | 1,40(2) | 15,121(6) | 24,62(3) | 38,75(3) |
| Ref.[33] | | | | -6,44(2) |
| 1,2 | -3,238(9) | 7,063(3) | 12,69(3) | 23,12(2) |
| Ref.[33] | | | | -6,365080 |
| 1,4 | -5,332(8) | 2,864(2) | 6,25(3) | 14,58(2) |
| Ref.[33] | | | | -11,9(1) |
| 1,6 | -6,70(1) | 0,4215(8) | 2,07(3) | 9,24(1) |
| 1,8 | -7,546(8) | -1,0692(9) | -0,64(3) | 5,812(7) |
| 2,0 | -8,080(5) | -2,646(9) | -1,851(2) | 3,526(3) |
| Ref.[33] | | | | -14,009293 |
| 3,0 | -8,96(4) | -6,68(6) | -3,249(3) | -3,01(9) |
| Ref.[33] | | | | -14,42(2) |
| 4,0 | -9,15(2) | -7,89(2) | -5,80(2) | -3,403(2) |
| | | | | -14,47(2) |
| | | | | -13,02(2) |
| | | | | -11,18(4) |
| | | | | -5,53(1) |
| | | | | 16,41(4) |
| | | | | 8,674(6) |
| | | | | 1,887(3) |
| | | | | 1,1066809 |
| | | | | -1,4590(5) |
| | | | | -0,70(3) |
| | | | | 1,402191 |
| | | | | -3,179(6) |
| | | | | -4,187(4) |
| | | | | -4,748(2) |
| | | | | 0,33(1) |
| | | | | -5,044186 |
| | | | | -8,65(2) |
| | | | | -5,462(2) |
| | | | | 9,853(8) |
| | | | | 0,675 765 |
| | | | | 5,20(2) |
| | | | | 2,28(2) |

Referências Bibliográficas

- [1] Acioli P. H., Costa L. S., Prudente F. V., *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 6311.
- [2] Acioli P. H., Soares Neto J. J., *J. Mol. Struct.*, **464** (1999) 145.
- [3] Aquino N., Garza J., Flores-Riveros A., Rivas-Silva J. F., Sen K. D. J., *J. Phys. Chem.*, **124** (2006) 054311 .
- [4] Aquino N., *Int. J. Quantum Chem.*, **54** (1995) 107.
- [5] Akman N., Tomak M., *Physica B*, **262** (1999) 317.
- [6] Allen M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications: Oxford, 1990.
- [7] Allouche A. R., Korek M., Fakherdding K., Chaalang A., Dagher M., Taher F., Aubert F. M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33** (2000) 2307.
- [8] Almeida M. M., Guimarães M. N. e Prudente F. V., *Rev. Bras. Ens. Fis.*, **27** (2005) 395.
- [9] Almeida M. M., Prudente F. V., Fellows C. E., Marques J. M. C. e Pereira F. B., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44** (2011) 225102.
- [10] Althorpe S. C., Kouri D. J., Hoffman D. K. e Zhang J. Z. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 703.
- [11] Amusia M. Y., Chernysheva L. V. e Liverts E. Z., *Phys. Lett. A*, **80** (2009) 032503.

- [12] Amusia M. Y., Baltenkov A. S. e Becker U., *Phys. Lett. A*, **243** (1998) 99.
- [13] Angelotti W. F. D., Fonseca A. L., Torres G. B., Custodio R., *Quim. Nov.*, **31** (2008) 433.
- [14] Aquilanti V., Capecchi G. e Cavalli S., *Adv. Quantum Chem.*, **36** (1999) 341.
- [15] Aquilanti V. e Cavalli S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93** (1997) 801.
- [16] Aquilanti V. e Cavalli S., *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 1355.
- [17] Aquino N., Flores-Riveros A., Rivas-Silva J.F., *Phys. Lett. A*, **307** (2003) 326.
- [18] Aquino N., *Int. J. Quantum Chem.*, **54** (1995) 107.
- [19] Ashoori R. C., *Nature*, **379** (1996) 413.
- [20] Baer M., *Beyond Born-Oppenheimer: Eletronic Nonadiabatic Coupling Terms and Conical Intersections*, John Wiley & Sons, Hoboken (2006).
- [21] Baltenkov A. S., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32** (1999) 2745.
- [22] Banerjee A., Kamal C., Chowdhury A., *Phys. Lett. A*, **350** (2006) 121.
- [23] Barbosa T. N., Almeida M. M., Prudente F. V., *Phys. Lett. A*, (submetido em 2014).
- [24] Barnett R. N., Whaley K. B., *J. Chem. Phys.*, **96**, (1992) 2953.
- [25] Bathe K.-J., *Finite Element Procedures*, Prentice-Hall, Upper Saddle River (1996).
- [26] Bednarek S., Szafran B., Adamowski J., *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 13036.
- [27] Bekkerman A., Tsipinyuk B. e Kolodney E., *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 10447.
- [28] Bendazzoli G. L., Evangelisti S., Passarini F., *Chem. Phys.*, **114** (2001) 13.
- [29] Bendazzoli G. L., at all *J. Chem. Phys.*, **215** (1997) 217.

- [30] Bernu B., Ceperley D. M. e Lester Jr. W. A., *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 553.
- [31] Bethe H. A., *Phys. Rev.*, **76** (1949) 38.
- [32] Berriozabal G. O. A., *Tese de Doutorado*, Univ. País Basco (1996).
- [33] Bhattacharyya S., Saha J. K., Mukherjee P. K., Mukherjee T. K., *Phys. Scr.*, **87** (2013) 065305.
- [34] Bhattacharyya S., Sil A. N., Fritzsche S. and P. Mukherjee P. K., *Eur. Phys. J. D*, **46** (2007) 1.
- [35] Bielinska-Waz D., Karwowski J. and Diercksen G.H.F., *J. Phys. B.*, **34** (2001) 1987.
- [36] Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N., *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley e Sons, Inc. New York, 1998.
- [37] Bitencourt A. C. P., *Estudos de Processos Envolvendo a Interação da Radiação com a Matéria: Transições Radiativas e Fotodissociação com Acoplamento Não Adiabático*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (2004).
- [38] Blatt J. M., *Phys. Rev.*, **74** (1948) 92.
- [39] Blatt J. M. e Jackson J. D., *Phys. Rev.*, **76** (1949) 18.
- [40] Blume D., Lewerenz M., Huisken F., Kaloudis M., *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8666.
- [41] Blume D., Greene C.H., *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 18.
- [42] Born M., Oppenheimer R., *Ann. Physik*, **20** (1927) 457-484.
- [43] Bose C., Chakraborty C., Sarkar C. k., *Solid-State Electron*, **41** (1997) 1383.
- [44] Brown W. R., Glauser W. A., Lester Jr. W. A., *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 9721.

- [45] Buchachenko A. L., *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 5839.
- [46] Cahill and Parsegian, *J. Chem. Phys.*, 121 (22), 10839 (2004)
- [47] Casalegno M., Mella M., Morosi G., *J. Chem. Phys.*, **112** (2000) 1.
- [48] Ceperley D. M., Alder B., *J. Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566.
- [49] Ceperley D. M. e Bernu B., *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 6316.
- [50] Ceperley D. M., Mitas L., *Adv. Chem. Phys.*, **93** (1995) 1
- [51] Ceperley D. M., Kalos M. H., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, ed. Binder K., Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [52] Cerpeley D. M., <http://archive.ncsa.uiuc.edu/Apps/CMP/cmp-homepage.html>.
- [53] Chiquito A. J., *Rev. Bras. Ensino Física*, **23** (2001) 159.
- [54] Chin S. A., Krotscheck E., *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 10405.
- [55] Chuu D. S., Hsiao C. M., Mei W. N., *Phys. Rev. B*, **46**, (1992) 3898.
- [56] Cioslowski J. , Fleischmann E. D., *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 3730.
- [57] Clary D. C., *The Theory of the Chemical Reaction Dynamics*, D. Reidel, Dordrecht (1986).
- [58] Colbert D. T., Miller W. H., *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 1982.
- [59] Connerade J. P., Kengkan P., *Idea-Finding Symposium Frankfurt Institute for Studies*, (2003) 35.
- [60] Connor J. N. L., Jakubetz W., Manz J., *Mol. Phys.*, **29** (1975)347.
- [61] Costa L. S., Prudente F. V., Acioli P. H., Neto J. J. e Vianna J. D. M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32** (1999) 2461.
- [62] Coutinho K., Morgon N., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria da Física, São Paulo (2007).

- [63] Mohallem J. R., Prudente F. V., *Métodos além da Aproximação de Born-Oppenheimer*. In: Coutinho K., Morgon N.(Org.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p.285-320.
- [64] Darwin C. G., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **27** (1930) 86.
- [65] Dirac J. A. M., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, bf26 (1930) 376.
- [66] Dolmatov V. K., Baltentkov A. S., Connerade J. P., Manson S.T., *Rad. Phys. and Chem.*, **70** (2004) 417.
- [67] Dosterkamp T. H., Fujisawa Tvan der Wiel., W. G., Ishibashi K., Hijman R. V., Kouwenhoven L. P., *Nature*, **395** (1998) 823.
- [68] Eisberg R.; Robert R., *Física Quântica: átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Rio de Janeiro, 1979, Editora Campus.
- [69] Filho W.W., *Mecânica Quântica*, Editora UFG, Goiás (2002).
- [70] Flores-Riveros A., Rodriguez-Contreras A., *Phys. Lett. A*, **372** (2008) 6175.
- [71] Flores-Riveros A., Aquino N.,Montgomery Jr. H.E., *Phys. Lett. A*, **374** (2010) 1246.
- [72] Fock V., *Z. Phys.*, **47** (1928) 446.
- [73] Frank K. H., Didde R., Sagner H. J., Eberhardt W., *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 940.
- [74] Froman P. O., Yngve S., Froman N., *J. Math. Phys.*, **28** (1987) 1813.
- [75] Goldman S., Joslin C., *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 6021.
- [76] Goodfriend P. L., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23** (1990) 1373.
- [77] Guillot T., *Space Sci.*, **47** (1999) 1183.
- [78] Guillot T., *Annu. Rev. Earth Planet Sci.*, **33** (2005) 493.

- [79] Guimarães M. N., *O Método do Elemento Finito Aplicado ao Estudo de Sistemas com até Quatro Corpos: Sistemas Ligados e Colisões Atômicas e Moleculares*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (2012).
- [80] Guimarães M. N., Prudente F. V., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **38** (2005) 2811.
- [81] Hammond B., Lester W. A., Reynolds P.J., *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific(1994).
- [82] Hammersley J. M., Handscomb D. C., *Monte Carlo Methods. Methuen e Co.*, Londres (1964).
- [83] Harju A., Siljamaki S., Nieminen R. M., *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 226804.
- [84] Hartmann M., Portner N., Sarkatov B., Toennies J. P., Vilesov A. F., *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 5109.
- [85] Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: vol. 1- Spectra of Diatomic Molecules*, 2a ed., Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque (1950).
- [86] Jacak L., Hawrylak O., Wojs A., *Quantum Dots*, Springer, 1998.
- [87] Jaskolski W., *Phys. Rep.*, **271** (1996) 1.
- [88] Jefferson J. H., Fearn M., Tipton D. L. J., *Phys. Rev. A*, **66** (2002) 042328.
- [89] Johnson N. F., *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, (1995) 965.
- [90] Joslin C., Goldman S., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **25** (1992) 1965.
- [91] Kalos M. H., Whitlock P. A., *Monte Carlo Methods, Volume I*, John Wiley and Sons (1986).
- [92] Kaputkina N. E., Lozovik Y. E., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18** (2006) S2169.

- [93] Kuppermann A., *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, vol. 6A, D. Henderson, ed. Academic Press, p.79 (1981).
- [94] Landau D. P., Binder K., *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, University Press: Cambridge, 2000.
- [95] Le Sech C., Banerjee A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **44** (2011) 105003.
- [96] Lewerenz. M., *J. Chem. Phys.*, **105** (1997) 8666.
- [97] Lewerenz. M., *J. Chem. Phys.*, **106**, (1997) 4596.
- [98] Lin J. C., Guo G. Y., *J. Magnetism and Magnetism Materials*, **239** (2002) 240.
- [99] Ludena E. V., Gregori M., *J. Chem. Phys.*, **69** (1979) 2235.
- [100] McMahon M. A., Barnett R. N., Whaley K. B., *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 5080.
- [101] Mcmillan W. L., *Phys Rev.*, **128** (1965) 1791
- [102] Marin J. L., Cruz S. A., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **24** (1991) 2899.
- [103] Messiah A., *Quantum Mechanics Two Volumes Bound as One*, Dover, New York (1999).
- [104] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. M., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.
- [105] Metropolis N., Ulam S., *J. American Stat. Assoc.*, **44** (1949) 335.
- [106] Michels A., de Boer J., Bijl A., *Physica 4* (1937) 981.
- [107] Mushinski A., Nightingale M. P., *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 8831.
- [108] Mukherjee P. K., Fritzsche S., Fricke B., *Phys Lett A*, **360** (2006) 287.
- [109] Mukherjee P. K., Karwowski J., Diercksen G. H. F., *Chem. Phys. Lett.*, **363** (2002) 323.

- [110] Patil S.H., Varshni Y.P., *Can. J. Phys./Rev. Can. Phys.*, **82** (2004) 647.
- [111] Pederiva F., Umrigar C. J., Lipparini E., *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8120.
- [112] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., *Numerical Recipes in Fortran 77*, segunda edição, Cambridge University Press, New York) (1992).
- [113] Prudente F. V., *Superfícies de energia Potencial e Dinâmica Molecular*, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade de Brasília (1999).
- [114] Prudente F. V. , *Estudo do Processo de Fotodissociação de Moléculas*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília (1996).
- [115] Prudente F. V., Acioli P. H., *Chem. Phys. Lett.*, **302**(1999) 249.
- [116] Prudente F. V., Acioli P. H., Soares Neto J. J., *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 8801.
- [117] Prudente F. V., Soares Neto J. J., *Chem. Phys. Lett.*, **287** (1998) 585.
- [118] Prudente F. V., Costa L.S., Aciolli P. H., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **33** (2000) 285.
- [119] Prudente F. V., Barbosa T. N., Marques J.M.C. and Pereira F.B., *Theoretical study on the solvation of Li+ by argon. A ser submetido.*
- [120] Reichardt C., *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1988.
- [121] Reynolds P. J., Tobochnik J., Gould H., *Computers in Physics*, **4** (1990) 662.
- [122] Reynolds P. J., Ceperley D. M., Alder B. J., Lester Jr. W. A., *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 5593.
- [123] Rhouma et al., *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 5010.
- [124] Rick S. W., Lynch D. L., Doll J. D., *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 5.

- [125] Rivelino R., Vianna J. D. M., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **34** (2001) L645-L650.
- [126] Riveros A. F., Contreras A. R., *Phys. Lett. A*, **372** (2008) 6175.
- [127] Saha B., Mukherjee P. K. e Dierksen G. H. F., *Astron. Astrophys.*, **396** (2002) 337.
- [128] Saha B., Mukherjee T. K., Mukherjee P. K., Diercksen G. H. F., *Theor. Chem. Acc.*, **108** (2002) 305.
- [129] Sahin M., Atav U., Tomak M., *Int. J. Mod. Phys C*, **16** (2005) 379.
- [130] Santos L. C., *Estudo de Sistemas Atômicos Confinados Usando o Potencial de Yukawa*, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (2009).
- [131] Schiff L. I., *Quantum Mechanics*, 3rd ed., MacGraw Hill, 1987.
- [132] Schmidt K. E., Ceperley D. M., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics III*, ed. Binder K., Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [133] Schmidt K. E., Kalos M. H., *Monte Carlo Methods in Statistical Physics II*, ed. Binder K., Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [134] Schrödinger E., *Proc. R. Irish Acad.*, **46** (1940) 183.
- [135] Sen, K. D., *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 074110.
- [136] Simmons J. H., Bukowski T. J., *Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **27** (2002) 119-142.
- [137] Sommerfeld A., Welker H., *Ann. Phys. (Leipzig)*, **32** (1938) 56.
- [138] Song-Tao D., Solovyova A., Winkler P., *Phys Rev E*, **64** (2001) 1.

- [139] Souza L. R., *Fenômenos de Transporte em Superredes de InAs/GaAs contendo Pontos Quânticos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá (2005).
- [140] Scheidemann A., Tonnie J. P., Northby J. A., *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 1899.
- [141] Szabo A., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola (1996).
- [142] Szafran B., Adamowski J., Bednarek S., *Physica E4*, **1** (1999).
- [143] Tabbert B., Gunther H., Zu Putlitz G., *J. Low Temp. Phys.*, **109** (1997) 653.
- [144] Tang Z. K., Nozue Y., Goto T. J., *J. Phys. Soc. Japan*, **61** (1992) 2943.
- [145] Tang K. T., Tonnie J. P., Yiu C. L., *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 9.
- [146] Tarucha S., Austing D. G., Honda T., van der Hage R. T. and Kouwenhoven L. P., *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3613.
- [147] Thompson C. D., Alavi A., *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 124107.
- [148] Thompson C. D., Alavi A., *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 235118.
- [149] Toth G., Lent C. S., *Phys. Rev. A*, **63** (2001) 052315.
- [150] Varshni Y. P. J., *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **30** (1997) L589.
- [151] Vianna J. D. M., Fazzio A. e Canuto S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, Livraria de Física, São Paulo (2004).
- [152] Whaley K. B., *Int. Rev. Phys. Chem.*, **13** (1994) 41.
- [153] Wright J. S., Gray S. K., *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 67.
- [154] Wu T. Y. e Ohmura T., *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962).
- [155] Yakar Y., Çakir B., Ozmen A., *Int. J. of Quantum Chem.*, **111** (2011) 4139.

- [156] Zare R. N., *Angular Momentum*, John Willey and Sons (1988).
- [157] Zrenner A., *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 7790.