

Introdução

Estudos de estrutura eletrônica de moléculas em seu estado fundamental são muito bem tratados por vários métodos quânticos, porém, estados eletrônicos excitados ou íons na valência ou em camadas mais internas, apresentam problemas de estabilidade e precisão. Os métodos denominados de Monte Carlo Quântico (MCQ) vêm apresentando resultados satisfatórios em termos de precisão para diversos sistemas. Nesses métodos ditos estocásticos, a equação de Schrödinger (Eq. 1) é resolvida em sua forma integral. Nesse caso, a energia do sistema é aproximada por um somatório (Eq. 2) de várias configurações. No limite de infinitas configurações, isto é, $k \rightarrow \infty$, a soma é exatamente a definição de integral, e a energia torna-se a exatamente a energia média dos sistema.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq. 1}$$

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{\hat{H}\Psi(x_i)}{\Psi(x_i)} \quad \text{Eq. 2}$$

O presente projeto visa o uso de funções de onda provenientes do método Hartree-Fock (HF) no método Monte Carlo Variacional e de Difusão através de programas desenvolvidos pelo grupo analisando-se a capacidade de correção de efeitos de correlação eletrônica no sistema neutro e em potenciais de ionização molecular e respectivas curvas de potencial de LiH incluindo-se ou não correlação explícita.

Metodologia

Os cálculos de energias para o LiH e o LiH⁺ foram realizados da seguinte maneira: a) primeiramente foi realizada uma simulação pelo Monte Carlo Variacional com 100000 passos, b) posteriormente efetuou-se cálculo Monte Carlo Quântico de Difusão com 100 walkers, 1000000 de passos, e taxa de aceitação próxima de 0,99. Para a obtenção das funções de onda guia realizou-se cálculos Hartree-Fock Irrestrito em diferentes geometrias utilizando-se bases STO-15G a STO-20G com expoentes otimizados na geometria de equilíbrio.

Para as simulações realizadas com adição de correlação explícita, foram utilizados 4 parâmetros de correlação elétron-elétron e 5 parâmetros de correlação elétron-núcleo, onde as funções de correlação de Boys foram otimizadas nas geometrias de equilíbrio da molécula neutra e do íon empregando o método Simplex. Utilizou-se o método de Newton-Raphson para a otimização desses parâmetros. Os parâmetros espectroscópicos foram obtidos das curvas de energia potencial utilizando-se o software Vibrot do pacote Molcas 5.1.

Resultados e Discussão

LiH - As primeiras simulações foram realizadas para a molécula de LiH com e sem parâmetros de correlação utilizando as funções de onda obtidas para cada geometria. A Figura I mostra os resultados obtidos e a energia exata não-relativística.

Encontra-se um grande acordo entre os resultados do cálculo com correlação e o exato, apresentando uma diferença média de apenas 0,0004 a.u.. Resultados também expressivos são encontrados para os cálculos sem correlação explícita, onde a diferença média é de 0,0022 u.a.

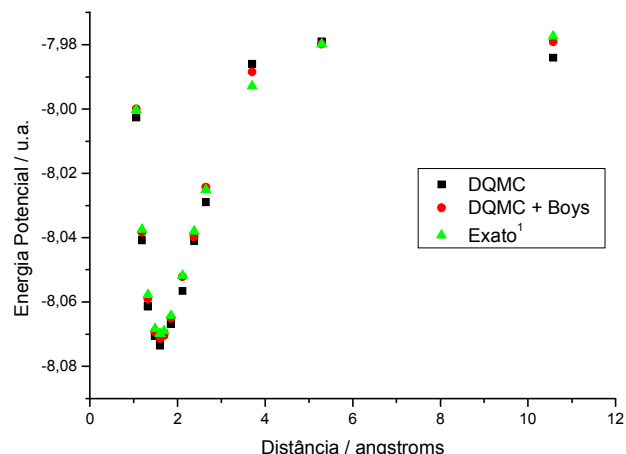


Figura I: Curva de energia potencial para LiH neutro. LiH⁺ - Os cálculos referentes ao cátion de valência encontram-se na Figura II. Onde usou-se funções de onda congeladas e do íon.

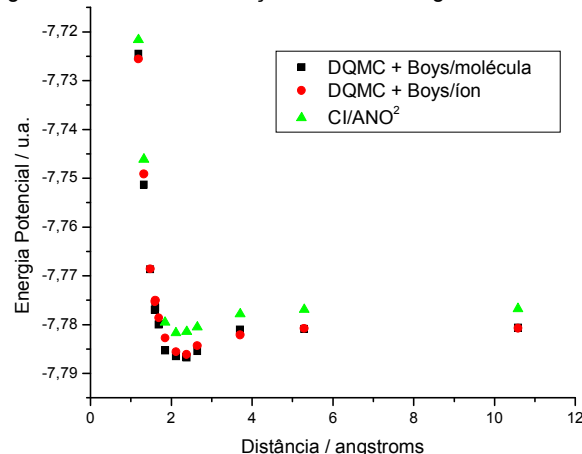


Figura II: Curva de energia potencial para LiH⁺ na valência.

Novamente encontra-se um grande acordo entre os resultados obtidos e um cálculo pós-Hartree-Fock, indo além deste mesmo utilizando a aproximação de funções de onda congeladas.

Conclusões

Observa-se bom resultados quando da ausência de correlação explícita, mostrando por si só a eficácia do método. Contudo, com a inclusão de correlação explícita, resultados notórios são observados. Dentre eles destaca-se a capacidade de corrigir deficiências causadas pela aproximação da utilização das funções de onda da molécula para cálculos nos estados ionizados ou estados eletrônicos excitados, fazendo do Monte Carlo Quântico uma alternativa aos métodos convencionais para aplicações de estrutura eletrônica, como vêm sendo mostrado sucessivamente pelos trabalhos do grupo.

Referências

- Lie, G. C., Clementi, E., J. Chem. Phys. **60**, 1275 (1974).
- Lundsgaard, M. F. V., Rudolph, H., J. Chem. Phys. **111**, 6724 (1999).