



# O USO DO MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO PARA O CÁLCULO DE ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DE VALÊNCIA E CAMADAS INTERNAS DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Eduardo José Creatto (g083454@iqm.unicamp.br) e Rogério Custodio (roger@iqm.unicamp.br)  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP) – CAMPINAS – BRASIL

Apoio: Fapesp e CNPq

Palavras-chave: Monte Carlo Quântico – Potencial de Ionização – Parâmetros Espectroscópicos



## Introdução

O interesse em energias de ionização pode ser identificado pelo seu uso frequente em diferentes áreas da ciência, por medidas experimentais precisas e estimativas teóricas que proporcionem interpretação de dados de espectroscopia fotoeletrônica, por exemplo. Métodos estocásticos têm sido empregados com frequência cada vez maior para resolver a equação de Schrödinger em sua forma integral. Estes métodos são denominados de Monte Carlo Quântico e vem sendo identificados como um dos modelos mais promissores em termos de nível de precisão próximo do exato para sistemas atômicos, moleculares e sólidos. Embora a descrição dos procedimentos gerais para sua utilização seja freqüentemente mencionada na literatura, verificam-se problemas de natureza formal e de estabilidade computacional que necessitam de uma avaliação mais profunda.

Outro aspecto que chama a atenção são os resultados encontrados na literatura que impressionam pela precisão alcançada. Não se observa a realização de estudos sistemáticos que caracterizem de forma geral seu nível de aplicabilidade. Por exemplo, estimativas de estados ionizados ou estados eletrônicos excitados são raras e problemas de correlação são facilmente incorporados ao método, sem que se identifiquem os limites da real necessidade dessas correções no modelo.

O presente projeto aplicou o Monte Carlo Variacional e o Monte Carlo de Difusão através dos programas desenvolvidos pelo grupo para o cálculo de curvas de potencial no estado fundamental e estados ionizados eletrônicos, bem como obtenção de parâmetros espectroscópicos destas para a molécula LiH.

## Metodologia

Os cálculos foram realizados pelos programas desenvolvidos pelo grupo, sendo estes implementados na linguagem Fortran. Onde realiza-se primeiramente uma simulação pelo Monte Carlo Variacional com 100000 passos, para então efetuar o 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 realizaram-se cálculos em diferentes geometrias utilizando-se bases STO-15G a STO-20G pelo método Hartree-Fock Irrestrito.

Para as simulações realizadas com adição de correlação explícita, foram utilizados 4 parâmetros de correlação eletrônica e 5 parâmetros de correlação nuclear, onde as funções de correlação de Boys foram otimizadas nas geometrias de equilíbrio da molécula neutra e do íon empregando o método Simplex. Devido o elevado tempo de CPU para a realização desses cálculos vem sendo testada a otimização pelo método de Newton-Raphson. Os parâmetros espectroscópicos foram obtidos das curvas de energia potencial utilizando-se o software Molcas.

## Resultados e Discussão

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

Observa-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 a.u.

**Tabela I:** Energia potencial para diversas geometrias da molécula de LiH do exato, calculado com DQMC e DQMC com correlação explícita do tipo Boys.

Distância internuclear (angstroms)	Energia (a.u.)		
	DQMC	DQMC + Boys	Exato
1,058	-8,00270	-7,99998	-8,0002
1,191	-8,04082	-8,03834	-8,0374
1,323	-8,06139	-8,05905	-8,0577
1,482	-8,07050	-8,06933	-8,0683
1,596	-8,07148	-8,07068	-8,0699
1,606	-8,07354	-8,07132	-8,0699
1,693	-8,06987	-8,07038	-8,0690
1,852	-8,06684	-8,06502	-8,0642
2,117	-8,05658	-8,05215	-8,0518
2,381	-8,04103	-8,03973	-8,0380
2,646	-8,02899	-8,02435	-8,0251
3,704	-7,98600	-7,98856	-7,9929
5,292	-7,97902	-7,97979	-7,9799
10,58	-7,98412	-7,97916	-7,9774

A Tabela II mostra os parâmetros espectroscópicos obtidos das curvas de potencial mostradas, novamente observa-se um excelente acordo entre os cálculos incluindo correlação eletrônica e o exato. Apresenta-se também os valores experimentais para os dados.

**Tabela II:** Parâmetros espectroscópicos para o LiH. Valores dados em  $\text{cm}^{-1}$ , exceto para  $R_e$  (angstroms) e  $D_e$  (eV).

	$R_e$	$D_e$	$w_e$	$w_e x_e$	$w_e y_e$	$B_e$	$\alpha_e$
QMC	1,6306	2,4828	4198,21	-2289,15	482,305	7,76748	0,617851
QMC + Boys	1,6337	2,5283	2032,47	-329,659	0,000	7,37466	-0,021794
Exato	1,6006	2,5191	1362,24	2,99637	-4,82023	7,50014	0,181909
Experimental	1,5955	2,5153	1405,50	23,17938	0,17636	7,51375	0,216460

**LiH<sup>+</sup>** - Os cálculos referentes aos cátions, valência e caroço, encontram-se ainda em fase de desenvolvimento, problemas com as funções de onda guia para o cátion de caroço foram encontrados e serão avaliadas possibilidades de correção com melhora desta ou introdução de correlação.

## Conclusões

Observa-se pelo excelente acordo entre os resultados obtidos para as simulações sem correlação explícita e o exato que o método possui uma correlação intrínseca devido seu algoritmo capaz de dar resultados bastante satisfatórios.

Por sua vez, a inclusão de correlação explícita é capaz 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.