

ALGORITMOS ALTERNATIVOS PARA A CONSTRUÇÃO DA MATRIZ DENSIDADE ATRAVÉS DE DETERMINANTES DE SLATER

Wagner F. D. Angelotti¹ (PG)*, Rogério Custodio¹ (PQ)

*angelotti@iqm.unicamp.br

1 - Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Palavras Chave: método monte carlo quântico, teoria da matriz densidade, algoritmo.

Introdução

Uma alternativa diferente e viável para cálculos de estrutura eletrônica é o Método Monte Carlo Quântico (MCQ). Existem diversas alternativas de métodos MCQ sendo que os mais utilizados e conhecidos são: os Métodos Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) e de Difusão (MCQD).

O método MCQV, o mais simples nesta classe de métodos, utiliza uma função de onda teste para o cálculo de valores esperados de propriedades atômicas e moleculares. Já o MCQD, um método mais sofisticado, é baseado na semelhança entre a equação de Schrödinger dependente do tempo e a equação que descreve um processo de difusão.

Funções de onda testes precisas são importantes para que os cálculos feitos com os métodos MCQ se tornem eficientes com um custo computacional razoável. A função de onda teste utilizada no MCQ separa o determinante de Slater em duas partes distintas, uma para determinante de Slater para spin α e outro determinante de Slater para spin β , ou seja, $\Psi_\alpha \Psi_\beta$ e não apresenta justificativa física ou matemática formal. Neste sentido, definimos como objetivo formas de apresentação da matriz densidade aplicada ao MCQ como uma alternativa de formalizar o uso de determinantes de Slater sem comprometer o sentido físico e matemático do modelo.

Resultados e Discussão

Para que a matriz densidade seja aplicada ao MCQ três algoritmos foram inicialmente desenvolvidos.

O primeiro foi denominado algoritmo de “força bruta”. Este algoritmo constrói o determinante de Slater através de todas as permutações dos n elétrons que compõem o sistema. Em seguida, para que o cálculo da matriz densidade seja efetuado, é necessário efetuar o produto:

$$G(1', \dots, n'; 1, \dots, n) = \sum_{\alpha} \Psi_\alpha(1', \dots, n') \Psi_\alpha(1, \dots, n), \quad (1)$$

e integrá-lo nas coordenadas de spin. Desaparecerão neste processo de integração todos os produtos que possuírem a mesma coordenada eletrônica e spins-orbitais com spins opostos.

O segundo e o terceiro algoritmos (ainda em fase de conclusão) foram desenvolvidos baseados,

respectivamente, na matriz densidade de primeira ordem ρ e representado pela fórmula geral:

$$G(1', \dots, n'; 1, \dots, n) = \sum_{\alpha} \Psi_\alpha(1', \dots, n') \Psi_\alpha(1, \dots, n) \quad (2)$$

e na matriz densidade em termos de spins-orbitais dada por:

$$G(1', \dots, n'; 1, \dots, n) = \sum_{\alpha} f_\alpha(1', \dots, n') f_\alpha(1, \dots, n) \quad (3)$$

O primeiro algoritmo apresenta a vantagem com relação ao segundo (no momento, também em relação ao terceiro), pois é implementado de uma forma geral, sendo que o segundo não apresenta uma forma trivial de programação. Por outro lado, o algoritmo de “força bruta” tem um custo computacional razoavelmente maior.

Em termos de custo computacional acredita-se que o segundo e o terceiro algoritmos sejam equivalentes (como mostrado na tabela 1), já que a passagem da equação (2) para (3) é direta (as equações são iguais). Porém, a formulação analítica, que lembra a função de onda utilizada na literatura, pode implicar em uma maior facilidade de implementação do terceiro algoritmo. Abaixo segue uma tabela com os tempos (em segundos) de simulações com o algoritmo de força bruta e a formulação dada pelas equações (2) e (3).

Tabela 1 Tempo computacional (s) gasto para o cálculo da energia do estado fundamental (u.a.) de Li através do MCQV-MD.

	F.B	EQ. (2)	EQ. (3)	Energia
Li	1704	1471	1461	-7.433427
Exato				

Conclusões

Embora os tempos das simulações acima não demonstrem uma vantagem significativa para a utilização das equações (2) e (3) acima em relação ao tratamento de “força bruta”, o aprimoramento das implementações, principalmente da equação (3), proporcionam menor gasto do espaço em disco e tendem a ser mais eficientes em sistemas com maior número de elétrons.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Fapesp, CNPq
