

# Monte Carlo Quântico Variacional e a Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Wagner F. D. Angelotti<sup>1</sup>(PG)\*, Rogério Custodio<sup>1</sup>(PQ)

\*angelotti@iqm.unicamp.br

1 - Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: monte carlo quântico, teoria de perturbação, função de onda fatorada, matriz densidade.

## Introdução

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

A função de onda teste utilizada nestes métodos pode ser descrita em termos de fatores explícitos de correlação. Em geral, a função de onda teste é um (ou mais) determinante de Slater para spin  $\alpha$  e outro para spin  $\beta$  multiplicados por uma função de correlação explícita, ou seja,  $\Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{cor}$ . Esta representação, não apresenta justificativa formal para esta separação. Uma alternativa de uso de determinantes de Slater é representar a função de onda teste através da teoria da matriz densidade.

O objetivo deste trabalho é utilizar o método MCQV no cálculo das integrais necessárias ao cálculo de energias correlacionadas através da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger.

## Resultados e Discussão

Através da teoria de perturbação, um sistema ligeiramente perturbado permite determinar a correção de primeira ordem para a energia como:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (1)$$

sendo  $H'$  o operador de perturbação do sistema e  $\psi_n^{(0)}$  a função de onda não perturbada do estado  $n$ . A correção de segunda ordem é representada por:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2)$$

O método MCQV pode ser utilizado para determinar as integrais existentes nos termos de perturbação de primeira, segunda, ..., etc ordem.

Aplicando-se o MCQV, considerando que o termo de perturbação seja a repulsão eletrônica, o termo de perturbação de primeira ordem com a função fatorada (FF) e matriz densidade (MD) é, respectivamente:

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | 1/r_{ij} | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)} \psi_n^{(0)} (1/r_{ij}) (\psi_n^{(0)} / \psi_n^{(0)}) dt \quad (3)$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | 1/r_{ij} | \psi_n^{(0)} \rangle = \mathcal{D}_{n,n}^{(0)} (1/r_{ij}) dt. \quad (4)$$

Sendo o operador de repulsão eletrônica multiplicativo, o termo de primeira ordem será apenas uma média da repulsão eletrônica no espaço de configurações definido pela função de onda não-perturbada.

Para o termo de segunda ordem deve-se definir o conjunto de funções de onda para todos os estados e determinar as diversas integrais para FF e MD, ou seja,

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | 1/r_{ij} | \psi_m^{(0)} \rangle = \int \psi_n^{(0)} \psi_m^{(0)} (1/r_{ij}) (\psi_m^{(0)} / \psi_n^{(0)}) dt \quad (5)$$

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | 1/r_{ij} | \psi_n^{(0)} \rangle = \int \mathcal{D}_{n,n}^{(0)} (1/r_{ij}) (\mathcal{O}_{n,m}^{(0)} / \mathcal{O}_{n,n}^{(0)}) dt. \quad (6)$$

Neste caso verifica-se que o termo de perturbação de segunda ordem corresponde ao valor médio da função de repulsão eletrônica ponderada pela razão entre a função de onda do estado  $m$  pelo estado  $n$ , sendo que o mapeamento é realizado no estado de referencia  $n$ .

A tabela abaixo mostra resultados para  $\text{LiH}^+$  e  $\text{LiH}$ .

**Tabela 1** Energias (u.a.) obtidas com MCQV-MP2 para  $\text{LiH}^+$  e  $\text{LiH}$  com FF e MD.

		$E_0$	$E_2$	$E_{total}$
$\text{LiH}^+$	FF	-7.72028	-0.06827	-7.78855
	MD	-7.72055	-0.09343	-7.81398
$\text{LiH}$	FF	-7.97020	-0.00384	-7.97404
	MD	-7.96916	-0.00309	-7.97226

## Conclusões

Embora os resultados mostrados acima sejam promissores, um melhor estudo deve ser feito sobre o quanto à função de onda utilizada para o mapeamento represente de forma adequada os outros estados envolvidos no cálculo.

## Agradecimentos

Fapesp, CNPq.