

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Física

**Estudo Sobre a Aplicação do Método Monte
Carlo Simulated Annealing ao Processo de
Geração de Bases Gaussianas Atômicas**

Thiago Mello dos Reis

Universidade Federal do Espírito Santo
Departamento de Física

Estudo Sobre a Aplicação do Método Monte Carlo Simulated Annealing ao Processo de Geração de Bases Gaussianas Atômicas

Thiago Mello dos Reis

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Antônio Canal Neto, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da UFES em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Vitória, Março de 2012.

Dedicatória

Aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador; ao professor Mauro César Martins Campos, do Departamento de Estatística da Universidade Federal do Espírito Santo, por nos ajudar com o algoritmo *Simulated Annealing* e agradeço também aos meus familiares e amigos.

A convicção nos leva à lugares que jamais serão encontrados por rotas de esperança.

Thiago Mello dos Reis

Resumo

O método Monte Carlo *Simulated Annealing* foi usado na geração de bases Gaussianas adaptadas para os átomos de *Li, C, O, Na, Si, S, K, Fe, Ge* e *Se* no estado fundamental. Esse conjunto de átomos foi escolhido para representar, em média, os átomos do 2º, 3º e 4º períodos da tabela periódica e um estudo sobre esquemas de resfriamento foi realizado. Inicialmente, o método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado foi aplicado para gerar bases adaptadas usadas como ponto de partida para geração de novas bases Gaussianas. Posteriormente, o Monte Carlo *Simulated Annealing* juntamente com o princípio variacional, aplicados à função de onda HF, foram usados para obtenção de bases Gaussianas totalmente otimizadas. O mesmo procedimento foi realizado utilizando esquemas de resfriamento adaptativo e não adaptativo, e todas as bases atômicas foram geradas 20 vezes. Uma análise da confiabilidade dos resultados e comparações entre os esquemas de resfriamento estudados e dos resultados produzidos através de outros procedimentos de geração de bases foi feita. Verificamos que o esquema de resfriamento adaptativo estudado produziu resultados mais acurados de energia HF total para os seis átomos com maior número atômico, dentre os analisados. O esquema não adaptativo se mostrou mais acurado para os quatro átomos com menor número atômico. Nossos resultados mostraram que os dois esquemas tem precisão semelhante no cálculo das energias HF totais atômicas, e que o esquema não adaptativo é, em média, mais eficiente. Estudos mais detalhados são necessários para verificar se o método proposto neste trabalho é indicado para geração de bases atômicas adequadas para uso em cálculos moleculares.

Abstract

The Monte Carlo Simulated Annealing Method was used to generate adapted Gaussian basis sets to the Li, C, O, Na, Si, S, K, Fe, Ge, and Se atoms in the ground state. This atom set was chosen to represent, on average, atoms of the 2^o, 3^o and 4^o periods of the periodic table, and a study on cooling schedules was performed. The Improved Generator Coordinate Hartree-Fock method was initially used to generate adapted basis sets which were used as a starting point for generating new Gaussian basis sets. Subsequently, the Monte Carlo Simulated Annealing Method with variational principle, applied to the Hartree-Fock wave function, were used to obtain the fully optimized Gaussian basis sets. The same procedure was realized using adaptive and non-adaptive cooling schedules, and all atomic basis were generated 20 times. A reliability analysis of the results and comparisons between the studied cooling schedules and results produced by other procedures of basis generation was performed. We found that the adaptive cooling schedule produced more accurate results in the calculation of total HF energy for the six atoms in our sample with greater atomic number. The non-adaptive schedule produced more accurate results in the calculations of total HF energy for the first four atoms in our sample. Our results has showed that both cooling schedules has approximately the same precision in the calculation of the atomic total HF energy and the non-adaptive schedule is, on average, more efficient. More detailed researches are necessary in order to verify if the method which we propose at this work is appropriate to generate atomic basis able to be used in molecular calculations.

Abreviaturas

ANO	<i>Atomic Natural Orbitals</i>
CGTO	<i>Contracted Gaussian Type Orbitals</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
DOGBS	<i>Double-Optimized Gaussian Basis Set</i>
DMC	<i>Diffusion Monte Carlo</i>
DZ	<i>Double Zeta</i>
DZP	<i>Double Zeta plus Polarization</i>
GCHF	<i>Coordinate Generator Hartree-Fock</i>
GTF	<i>Gaussian Type Function</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbitals</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
IGCHF	<i>Improved Generator Coordinate Hartree-Fock</i>
ID	<i>Integral Discretization</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
MC	<i>Monte Carlo</i>
MCSA	<i>Monte Carlo Simulated Annealing</i>
PGTO	<i>Primitive Gaussian Type Orbitals</i>
PIMC	<i>Path-Integral Monte Carlo</i>
QZ	<i>Quadruple Zeta</i>
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
SA	<i>Simulated Annealing</i>
SAA	<i>Simulated Annealing Algorithm</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SOGBS	<i>Single-Optimized Gaussian Basis Set</i>
STF	<i>Slater Type Function</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
TOGBS	<i>Triple-Optimized Gaussian Basis Set</i>
TZ	<i>Triple Zeta</i>
TZ2P	<i>Triple Zeta plus Double Polarization</i>
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>

VDZ *Valence Double Zeta*
VMC *Variational Monte Carlo*
5Z *Quintuple Zeta*

Lista de Tabelas

5.1	Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 2° período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).	40
5.2	Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 3° período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).	40
5.3	Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 4° período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).	41
5.4	Energias totais HF (em Hartree) para o estado fundamental dos átomos de <i>Li, C, O, Na, Si, S, K, Fe, Ge, Se</i> .	41
A.1	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.	53
A.2	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.	54
A.3	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.	55
A.4	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.	56
A.5	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.	57
A.6	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.	58
A.7	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.	59

B.1	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.	61
B.2	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.	62
B.3	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.	63
B.4	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.	64
B.5	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.	65
B.6	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.	66
B.7	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.	67
C.1	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.	69
C.2	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.	70
C.3	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.	71
C.4	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.	72
C.5	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.	73

C.6	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.	74
C.7	Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.	75
D.1	Expoentes das funções gaussianas do <i>Li</i> obtidos com o Esquema 1 (rodada 9) {100, 35} e com o Esquema 2 (rodada 8) {18, 35}.	76
D.2	Expoentes das funções gaussianas do <i>S</i> obtidos com o Esquema 1 (rodada 17) {100, 45} e com o Esquema 2 (rodada 6) {418, 35}.	77
D.3	Expoentes das funções gaussianas do <i>Se</i> obtidos com o Esquema 1 (rodada 10) {100, 45} e com o Esquema 2 (rodada 14) {1962, 45}.	78

Lista de Figuras

2.1	Uma molécula diatômica.	6
2.2	Função $h(x)$ a ser maximizada.	11
3.1	Exemplos de esquemas de ocupação para os modelos RHF, ROHF e UHF.	19
5.1	Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o Esquema 1.	42
5.2	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Li obtida na rodada 9 do Esquema 1 {100, 35} e na rodada 8 do Esquema 2 com 35 passos internos.	42
5.3	Variação da energia total HF (em Hartree) para o C obtida na rodada 4 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 9 do Esquema 2 com 25 passos internos.	43
5.4	Variação da energia total HF (em Hartree) para o O obtida na rodada 11 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 18 do Esquema 2 com 25 passos internos.	43
5.5	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Na obtida na rodada 4 do Esquema 1 {200, 35} e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.	44
5.6	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Si obtida na rodada 11 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 6 do Esquema 2 com 45 passos internos.	44
5.7	Variação da energia total HF (em Hartree) para o S obtida na rodada 17 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.	45
5.8	Variação da energia total HF (em Hartree) para o K obtida na rodada 9 do Esquema 1 {200, 35} e na rodada 17 do Esquema 2 com 35 passos internos.	45
5.9	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Fe obtida na rodada 14 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 10 do Esquema 2 com 45 passos internos.	46
5.10	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Ge obtida na rodada 15 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.	46
5.11	Variação da energia total HF (em Hartree) para o Se obtida na rodada 10 do Esquema 1 {200, 35} e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.	47
5.12	Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o Li obtida na rodada 9 do Esquema 1 {100, 35} e na rodada 8 do Esquema 2 com 35 passos internos.	47

5.13	Varição do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o S obtida na rodada 17 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.	48
5.14	Varição do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o Se obtida na rodada 10 do Esquema 1 $\{200, 35\}$ e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.	48
5.15	Valores do parâmetro temperatura (em Kelvin) correspondentes às primeiras mudanças no valor da energia HF total para o Esquema 2 em função do número atômico Z	49

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Abreviaturas	vi
Lista de Tabelas	x
Lista de Figuras	xii
1 Introdução	1
2 Método Monte Carlo	5
2.1 Visão Geral do Método	5
2.2 Geração de Números Aleatórios	7
2.2.1 Simulação Uniforme	7
2.3 Otimização Monte Carlo	9
2.3.1 Um Caso Básico de Exploração Estocástica	10
2.3.2 Métodos Gradiente	12
2.3.3 Simulated Annealing	13
3 Métodos Hartree-Fock	17
3.1 Sistemas de Camada Aberta	18
3.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock	20
3.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	22
4 Conjuntos de Base	23
4.1 Classificação de Conjuntos de Base	25
4.2 Conjuntos de Bases Igualmente Temperadas e Bem Temperadas	27
4.3 Conjuntos de Base Contraídas	28
5 Resultados e Discussões	31

6 Conclusões	50
Apêndices	51
A Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 2° Período	52
B Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 3° Período	60
C Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 4° Período	68
D Alguns Exemplos das Bases Geradas Neste Trabalho	76
Referências Bibliográficas	79

Capítulo 1

Introdução

O uso efetivo dos métodos Monte Carlo (MC) como uma ferramenta de pesquisa decorre dos trabalhos sobre bomba atômica durante a segunda guerra mundial. Tais trabalhos envolveram uma simulação direta de problemas probabilísticos relacionados à difusão de nêutrons em materiais físeis. A abordagem estatística que o pesquisador Stan Ulam sugeriu a John Neumann permitiu a estimativa da taxa de multiplicação de nêutrons nas armas nucleares que estavam sendo desenvolvidas na época [42]. Hoje, métodos MC são utilizados como ferramenta no auxílio à pesquisa nos mais variados campos, entre os quais podemos citar: desenho de reator nuclear, cromodinâmica quântica, terapia de câncer por radiação, fluxo de tráfego, evolução estelar, sistemas de muitos corpos interagentes e econometria [72]. Em torno de 1948, Fermi, Metropolis e Ulam obtiveram estimativas para autovalores da equação de Schroedinger via MC [42].

A contribuição de Ulam foi a de reconhecer o potencial dos computadores eletrônicos recém inventados para automatizar as amostragens. Junto com John Von Neuman e Nicholas Metropolis no Projeto Manhattan, desenvolveu algoritmos para a implementação do método. Ulam e Metropolis publicaram o primeiro artigo sobre o método de MC em 1949 [41].

Há basicamente dois tipos de métodos: determinísticos e estocásticos. Soluções por métodos determinísticos advém de um sistema de equações diferenciais ordinárias, ou parciais, o qual é determinado a partir do processo físico estudado. A discretização numérica das variáveis da função que descreve o fenômeno sob análise é a essência desse procedimento. O método estocástico constitui-se em uma simulação governada pelas leis de probabilidade e estatística que descrevem o fenômeno em pauta. MC é um método estocástico que se baseia numa sequência de números aleatórios para realizar a simulação. Por volta de 1970, o recente desenvolvimento da teoria da complexidade computacional forneceu uma lógica mais precisa e persuasiva para o emprego do método de MC [42].

MC é muito respeitado pela comunidade científica [15]. Sua abrangência é significativa; Matemática, Física, Química e Biologia são exemplos de algumas das ciências que o utilizam. Este método tipicamente envolve a geração de observações de alguma distribuição

de probabilidades e o uso da amostra obtida para estimar uma propriedade de interesse.

Na década de 80 do século passado teve início um método conhecido como MC quântico. Este método utiliza as técnicas já conhecidas do método MC porém destina-se ao cálculo de propriedades quânticas de sistemas atômicos e moleculares. Com a técnica do MC quântico pode-se encontrar, de maneira rápida e eficaz, propriedades de sistemas quânticos na temperatura zero absoluto. Exemplos simples de sistemas já estudados são os seguintes: poço de potencial quadrado infinito, partícula num oscilador harmônico simples, átomo de hidrogênio, molécula de hidrogênio ionizada e molécula de hidrogênio. Aplicações mais recentes tem mostrado o potencial do método MC quântico [2], [44]. O método Monte Carlo de Integral de Caminho (*Path-Integral Monte Carlo* - PIMC) permite encontrar propriedades do sistema a temperaturas não-nulas [20]. Dentre os sistemas analisados sob esta ótica temos alguns casos simples como o oscilador harmônico unidimensional e tridimensional, o átomo de hidrogênio e, além disso, moléculas diatômicas modeladas por um potencial de interação interatômico conhecido como potencial Lennard-Jones [56].

Uma ramificação do método de MC quântico é o Monte Carlo de Difusão (*Diffusion Monte Carlo* - DMC) o qual baseia-se na solução da equação de Schroedinger dependente do tempo através de um processo de difusão. Ótimos valores foram obtidos no cálculo de energias de ionização de valência e camada interna para moléculas simples, de tal sorte que é possível esperar bons resultados para sistemas de maior complexidade [63].

As técnicas MC ainda são aplicadas ao cálculo de valores esperados dos estados fundamentais de energia. Tal uso visa otimizar o valor esperado através do ajuste de uma função de onda em um tipo variacional de abordagem, portanto, métodos que usam essa técnica são chamados de Monte Carlo Variacional (*Variational Monte Carlo* - VMC) [67].

O Arrefecimento Simulado (*Simulated Annealing* - SA) tem sua origem na analogia entre o processo físico do resfriamento de um metal em estado de fusão e o problema de otimização. Baseados no algoritmo de Metropolis [43], Kirkpatrick e colaboradores [36] apresentaram o Monte Carlo *Simulated Annealing* (MCSA) mostrando similaridades entre os campos da mecânica estatística e otimização combinatória. A mecânica estatística é a disciplina central da física da matéria condensada que estuda as propriedades agregadas de um conjunto elevado de átomos existentes em um líquido ou sólido. Como o número de átomos é da ordem de 10^{23} por centímetro cúbico, somente as características mais prováveis do sistema em equilíbrio térmico serão observadas em experimentos. Isto é caracterizado pelas propriedades médias e pequenas flutuações em torno das mesmas. Cada configuração é definida por um conjunto de posições atômicas $\{r_i\}$ e afetadas pela probabilidade de Boltzmann $\exp[-E(r_i)/k_B T]$, onde $E(r_i)$ é a energia da configuração, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura [62].

Uma questão fundamental na mecânica estatística é saber o que acontece ao sistema em baixas temperaturas, se o mesmo permanece em estado líquido ou se solidifica e, neste caso, se atinge uma configuração cristalina ou se transforma em vidro. Isto está

relacionado diretamente com a energia interna do material. Baixas temperaturas não são condições suficientes para garantir que baixos níveis de energia interna sejam atingidos. Experimentos que levam a baixos níveis de energia interna do material são baseados em um arrefecimento cuidadoso, ou seja, numa redução bem lenta da temperatura desde o estado de fusão do material, que vai resultar numa estrutura cristalina pura. Se não for feito assim os cristais resultantes terão muitos defeitos ou a substância pode se transformar em um vidro, que possui uma estrutura ótima apenas localmente. Este processo de obtenção de um estado de baixa energia é simulado para a solução de um problema de otimização [62].

Historicamente, o método de Hartree representa o primeiro método que utiliza um procedimento numérico iterativo para cálculos de estrutura eletrônica [25]. Sendo o precursor do método Hartree-Fock (HF), estamos falando sobre o ponto de partida dos principais métodos de estrutura eletrônica ditos *ab initio*. Mesmo suas aplicações restringindo-se à átomos, as ideias contidas na teoria são de grande importância para toda a química quântica. O método de Hartree possui um grande valor didático, tendo-se em conta quatro aspectos: pode ser apresentado como simplesmente mais um caso do problema de uma partícula se movendo sob a ação de uma força central, problema este que é fundamental na resolução da equação de Schroedinger para os átomos hidrogenóides; pode ser conectado a alguns resultados simples da eletrostática, o que pode ajudar a aproximar o ensino de Física e o de Química; o significado físico do conceito de orbitais atômicos, no âmbito de um ambiente multieletrônico; a quebra da degenerescência dos orbitais atômicos de diferentes números quânticos l , como resultado da repulsão intereletrônica [46].

Slater [61] e Fock [21], melhoraram a aproximação inicial de Hartree que continha três aproximações drásticas: *i*) considera o movimento eletrônico completamente decorrelacionado, ou seja, o movimento de um elétron não depende dos demais $N - 1$ elétrons; *ii*) considera os elétrons distinguíveis; *iii*) não considera a antissimetria com relação à troca das coordenadas de duas partículas. Os trabalhos de Slater e Fock incluíram o spin eletrônico e tornaram a função totalmente antissimétrica, condição garantida através do uso do determinante de Slater. Alguns anos mais tarde, Roothaan [57], aprimorou o processo inicial de Fock e Slater, de 1930, quando escreveu as funções de HF em termos funções de base conhecidas. Em 1954 Pople [51] considerou orbitais moleculares diferentes para as funções de spins α e β e Roothaan, em 1960, [58] introduziu o método Hartree-Fock Restrito de Camada Aberta (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock* - ROHF), no qual considera que as funções de camada aberta possuam as seguintes especificações: primeiro de tudo, a função de onda total é, em geral, uma soma de vários produtos antissimetrizados, cada um dos quais contém um núcleo de camada fechada duplamente ocupado, e uma camada aberta parcialmente ocupada; além disso, o valor esperado da energia é a soma da energia da camada fechada, a energia da camada aberta e a energia da interação entre camada fechada e aberta [58].

Neste trabalho estudamos o uso de diferentes esquemas de resfriamento no método MCSA aplicado para minimizar a energia ROHF atômica total durante o processo de geração de bases Gaussianas atômicas para os átomos dos primeiros períodos da Tabela Periódica.

No capítulo 2 é feita uma breve introdução às técnicas MC. O capítulo 3 expõe os métodos HF, por nós utilizados, de forma sucinta. O quarto capítulo trata dos diversos tipos de conjuntos de base; a ideia é fornecer suporte teórico para a compreensão das funções de onda consideradas. No quinto capítulo, exporemos os resultados de cálculos teóricos que realizamos neste trabalho e faremos uma discussão completa dos dados obtidos. O capítulo 6 contém as conclusões do nosso estudo bem como uma sugestão para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Método Monte Carlo

Neste capítulo exporemos os aspectos teóricos acerca do método de MC. Esta discussão se faz necessária pois elucidará algumas considerações dos capítulos posteriores, além de introduzir o vocabulário pertinente.

2.1 Visão Geral do Método

O nome do método foi inspirado no interesse pelo pôquer de alguns dos pesquisadores que trabalharam no projeto Manhattan. A capital de Mônaco, conhecida como capital mundial dos jogos de azar deu nome ao referido método.

Em suma, pode-se dizer que MC é um método estatístico usado em simulações estocásticas que fornece soluções aproximadas para uma variedade de problemas matemáticos via experimentos estatísticos de amostragem. O método se aplica à problemas que possuam, ou não, estrutura probabilística intrínseca. Usualmente, encontramos muitas aplicações em computação numérica, principalmente na resolução de integrais [55].

A Mecânica Estatística nos mostra que dada uma distribuição de probabilidade $P(s)$, definida para os estados microscópicos acessíveis s do sistema, pode-se encontrar o valor médio de uma propriedade g desse sistema em equilíbrio termodinâmico através da função de partição Z [54]

$$Z = \sum_s \exp[-\beta H(s)] \quad (2.1)$$

sendo $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

O valor médio da grandeza g é

$$\bar{g} = \sum_s P(s)g(s) \quad (2.2)$$

sendo a probabilidade dada por

$$P(s) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(s)] \quad (2.3)$$

Nas equações (2.1) e (2.3) a forma do hamiltoniano $H(s)$ depende do grau de degenerescência dos estados considerados.

Ao gerarmos os estados s_1, \dots, s_N do sistema via probabilidade $P(s)$, o valor médio de g pode ser calculado a partir de [54]

$$\bar{g} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N g(s_j) \quad (2.4)$$

ou seja, para valores maiores de N teremos médias melhores.

Para determinar esses estados faz-se um procedimento de Markov considerando que a probabilidade estática (ou estacionária) é, exatamente, $P(s)$. Sem entrar em muitos detalhes, é suficiente expor que a probabilidade $P(s)$ deve se relacionar com os elementos de uma matriz estocástica de uma forma específica. A matriz estocástica pode ser obtida a partir de vários algoritmos, entre eles o de Metropolis-Hastings, que é o principal método de simulação baseado nas cadeias de Markov [55].

Tornando os termos mais próximos com os do presente trabalho, a técnica MC é claramente ilustrada com o seguinte exemplo prático [29]:

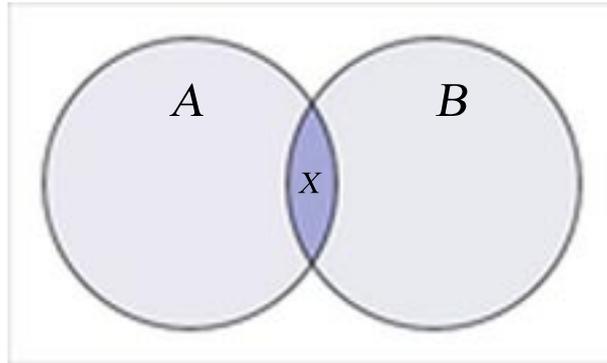


Figura 2.1: Uma molécula diatômica.

A figura 2.1 mostra uma molécula diatômica composta dos átomos A e B cujos raios são R_A e R_B , respectivamente. O volume da molécula AB será determinado. Iniciamos calculando o volume da molécula A ; ou seja, $V_A = \frac{4}{3}\pi R_A^3$. O volume total da molécula é obtido quando somamos ao volume V_A o volume de B que não é dividido com o átomo A . Portanto, temos que ter o cuidado de não contar o volume da região X duas vezes.

Pode-se atacar o problema criando uma grade regular cúbica de lado $2R_B$, em volta de B , e analisar quais pontos estão dentro de B excluindo aqueles que estão na região X e fora de B . Com efeito, temos uma simples relação que fornece a contribuição para o volume oriunda da molécula B . De outra forma, podemos envolver o átomo B com um cubo imaginário de lado $2R_B$ e escolher pontos aleatoriamente dentro do cubo. Para

cada ponto, examinamos sua localização. Se ele estiver fora do átomo B , ou mesmo na região X , o ponto é rejeitado. Caso contrário, o ponto é adicionado a lista de pontos bem sucedidos (pontos de interesse). Uma proporcionalidade simples entre o número de pontos bem sucedidos e o total de números tentados fornece o volume desejado. Pode-se ainda, abordar o problema através de um algoritmo para BASIC [29].

MC é um termo genérico aplicado a cálculos que envolvem o uso de números aleatórios para amostragem.

2.2 Geração de Números Aleatórios

Métodos de simulação são baseados na produção de variáveis aleatórias (independentes, em princípio) que são distribuídas de acordo com uma distribuição f que não é, a priori, conhecida de forma explícita.

Para discutirmos um pouco sobre o que são números aleatórios e como produzir variáveis randômicas, usaremos um exemplo específico, exibido na seção seguinte.

2.2.1 Simulação Uniforme

O paradoxo lógico ¹ associado com a geração de “números aleatórios” é o problema da produção de uma sequência determinística de valores no intervalo $[0, 1]$, por exemplo. Sem o desejo de entrar na discussão filosófica acerca da possibilidade da reprodução da realidade, destacaremos que existem métodos que usam processos completamente determinísticos para produzir uma sequência aleatória no seguinte sentido: Tendo sido gerado (X_1, \dots, X_n) , o conhecimento de X_n ou de (X_1, \dots, X_n) não transmite nenhum conhecimento do valor de X_{n+1} se a função de transformação não for avaliada. Claro que, dado X_0 e a função de transformação, a amostra (X_1, \dots, X_n) é sempre a mesma. Assim, a “pseudo-aleatoriedade” produzida por essas técnicas é limitada visto que duas amostras, (X_1, \dots, X_n) e (Y_1, \dots, Y_n) produzidas pelo algoritmo não serão independentes, nem identicamente distribuídas, e nem comparáveis em qualquer sentido probabilístico. De forma que é importante ter em mente que: A validade de um gerador de números aleatórios é baseada em uma única amostra X_1, \dots, X_n quando n tende a infinito ($n \rightarrow +\infty$) e não em réplicas $(X_{11}, \dots, X_{1n}), (X_{21}, \dots, X_{2n}), \dots, (X_{k1}, \dots, X_{kn})$, onde n está fixado e k tende a infinito [55]. De fato, a distribuição dessas sequências dependem somente da maneira na qual os valores iniciais $X_{r1} (1 \leq r \leq k)$ foram gerados.

Considerando essas limitações introduz-se uma definição operacional que evita as dificuldades da distinção filosófica entre um algoritmo determinístico e a reprodução de um

¹Para o qual Von Neumann escreveu em 1951: “Qualquer um que considere métodos aritméticos de reprodução de dígitos aleatórios está, é claro, em um estado de pecado. Como dito várias vezes, não existe algo como um número aleatório - existem somente métodos de produção de números aleatórios, e um procedimento aritmético rigoroso, claramente, não é tal método”.

fenômeno aleatório.

Um gerador de números pseudo-aleatórios uniformes é um algoritmo no qual, partindo de um valor inicial u_0 e uma transformação D , produz uma sequência $(u_i) = (D^i(u_0))$ de valores em $[0, 1]$. Para todo n , os valores (u_1, \dots, u_n) reproduzem o comportamento de uma amostra independente e igualmente distribuída ² (V_1, \dots, V_n) de variáveis aleatórias uniformes quando comparada através de conjuntos de testes padrão [55].

Essa definição é funcional, no sentido de que um algoritmo que gera números aleatórios é aceitável se ele não é rejeitado por um conjunto de testes.

A noção de que um sistema determinístico pode imitar um fenômeno aleatório pode também sugerir o uso de modelos caóticos para criar geradores de números aleatórios. Esses modelos, os quais resultam em estruturas determinísticas complexas são baseados em sistemas dinâmicos da forma $X_{n+1} = D(X_n)$ os quais são muito sensíveis à condição inicial X_0 .

A função logística $D_\alpha(x) = \alpha x(1 - x)$ produz, para alguns valores de $\alpha \in [3, 57; 4, 00]$, configurações caóticas. Em particular, o valor $\alpha = 4,00$ fornece uma sequência (X_n) em $[0, 1]$ que, teoricamente, tem o mesmo comportamento que uma sequência de números aleatórios (ou variáveis aleatórias) distribuídas de acordo com a distribuição arcsen com densidade $\frac{1}{\pi\sqrt{x(1-x)}}$.

Embora a distribuição limite (também chamada de distribuição estacionária) associada com um sistema dinâmico $X_{n+1} = D(X_n)$ seja, às vezes, definida e bem conhecida, as peculiaridades caóticas do sistema não garantem comportamento aceitável (no sentido probabilístico) do gerador associado [55].

Estes são os conhecimentos imprescindíveis para a compreensão de geradores de números “pseudo-aleatórios” melhores, como o algoritmo Kiss ³.

Números aleatórios com uma distribuição não-uniforme são obtidos, usualmente, a partir de um gerador uniforme. Thijssen [67] fornece um estudo matematicamente completo sobre simulação não-uniforme.

²Uma amostra aleatória de n elementos de uma população é representada pelas variáveis aleatórias X_1, X_2, \dots, X_n , onde cada X_i , com $i = 1, 2, \dots, n$ representa um elemento da amostra. Se X_i e X_j são independentes e possuem mesma função de probabilidade (ou função densidade de probabilidade), para todo $i \neq j$, dizemos que os elementos da amostra são independentes e igualmente distribuídos (i.i.d).

³O nome é um acrônimo - uma espécie de sigla - que diz *Keep it simple, stupid!*

2.3 Otimização Monte Carlo

Numa otimização de MC, as variáveis aleatórias, produzidas por processos determinísticos, são usadas para a criação de técnicas estocásticas para atingir mínimos ou máximos de uma função.

Diferenças entre as abordagens numérica e de simulação para um problema do tipo

$$\max\{h(\theta)\} \tag{2.5}$$

sendo que a variável θ pertence a um domínio Θ ($\theta \in \Theta$), depende do tratamento dado a função h no processo de maximização ⁴.

Usando métodos numéricos determinísticos as propriedades analíticas da função alvo (concavidade, suavidade, limites) são frequentemente fundamentais. Para a abordagem de simulação, a preocupação com a função h é, primordialmente, sob uma ótica probabilística. Obviamente, essa dicotomia (probabilístico e determinístico) é um pouco artificial, visto que existe simulações em que a interpretação probabilística de h não é usada (Robert - 2004). Não obstante, o uso das propriedades analíticas de h desempenha um papel de menor importância na abordagem de simulação.

Historicamente, os métodos numéricos sobrepõem os de simulação em alguns aspectos, mas os métodos de simulação tem ganhado destaque devido a relaxação (eliminação) de vínculos tanto sobre a regularidade do domínio Θ como sobre a função h . É claro, pode existir uma abordagem numérica alternativa que forneça uma solução exata para (2.5), o que raramente é alcançado por um algoritmo estocástico, porém a simulação tem a vantagem de ignorar os passos preliminares na elaboração de um algoritmo bem como o estudo das condições de regularidade de h [55].

Temos dois importantes tratamentos dentro da otimização de MC. O primeiro é uma abordagem exploratória, no qual o objetivo é otimizar a função h descrevendo completamente o seu intervalo. As propriedades de h desempenham um papel menor aqui, com o aspecto MC mais estreitamente ligado à exploração de todo o espaço Θ , ainda que, por exemplo, a inclinação de h possa ser usada para acelerar a exploração. A segunda abordagem é baseada em uma aproximação probabilística de h e é uma etapa preliminar para a atual otimização. Nela, o MC explora as propriedades probabilísticas da função h para chegar a uma aproximação aceitável e há uma preocupação menor com a exploração de Θ (Robert - 2004). Apesar de tratarmos essas abordagens separadamente, não é impossível que elas possam estar combinadas em um dado problema. Geyer também faz distinção entre as duas abordagens, porém ele considera somente a segunda abordagem como uma “Otimização de Monte Carlo” [24].

⁴Note que a equação (2.5) também engloba um processo de minimização quando consideramos a função $-h$.

Antes de discutirmos a exploração estocástica, será interessante ilustrar um caso determinístico.

Problemas de integração e otimização podem ser resolvidos a partir de métodos determinísticos. Aqui, exemplificaremos um processo de otimização bastante prático e conhecido.

Quando objetiva-se resolver uma equação do tipo $f(x) = 0$, uma abordagem comum é usar um algoritmo de Newton-Raphson, o qual é um método numérico determinístico que produz uma sequência x_n tal que

$$x_{n+1} = x_n - \left(\frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x=x_n} \right)^{-1} f(x). \quad (2.6)$$

A sequência determinada pela equação (2.6) é mantida até haver estabilidade em torno de uma solução de $f(x) = 0$. Problemas de otimização associados com funções suaves F são baseados nessa técnica, usando a equação $\nabla F(x) = 0$, em que ∇F denota o gradiente de F , ou seja, o vetor das derivadas de F . Quando a otimização envolve um vínculo $G(x) = 0$, F é substituída por uma forma Lagrangeana $F(x) - \lambda G(x)$, na qual λ é usado para satisfazer o vínculo. As técnicas correspondentes são os métodos de gradiente, de modo que a sequência x_n é tal que

$$x_{n+1} = x_n - (\nabla \nabla^t F)^{-1}(x_n) \nabla F(x) \quad (2.7)$$

sendo que a notação $\nabla \nabla^t F$ denota a matriz das segundas derivadas de F .

Como uma ilustração simples do algoritmo de Newton-Raphson, podemos encontrar a raiz quadrada de um número. Se estamos interessados em determinar a raiz quadrada do número b , devemos resolver a equação

$$f(x) = x^2 - b = 0.$$

A aplicação da equação (2.6) resulta nas iterações

$$x^{(j+1)} = x^{(j)} - \frac{f(x^{(j)})}{f'(x^{(j)})} = x^{(j)} - \frac{x^{(j)2} - b}{2x^{(j)}} = \frac{1}{2}(x^{(j)} + \frac{b}{x^{(j)}}). \quad (2.8)$$

A partir desse algoritmo obtemos rápida convergência para a solução correta a partir de diferentes pontos de partida [55].

2.3.1 Um Caso Básico de Exploração Estocástica

Há casos em que o método de exploração é particularmente apropriado. Primeiro, se Θ é limitado ⁵, uma primeira abordagem para resolver (2.5) é simular a partir de

⁵Caso não seja, pode-se construir um domínio limitado a partir de um ilimitado via reparametrização.

uma distribuição uniforme sobre Θ ; $u_1, \dots, u_m \approx U_\Theta$, e usar a aproximação $h_m^* = \max(h(u_1), \dots, h(u_m))$. Esse método é convergente (quando m vai para ∞), mas pode ser muito lento visto que nenhuma particularidade específica de h é levada em conta. Outras distribuições além da uniforme, que possivelmente podem ser relacionadas a h podem ser melhores.

Exemplo de Maximização Monte Carlo.

Seja $h(x) = [\cos(50x) + \sin(20x)]^2$, a qual é exibida na figura 2.2:

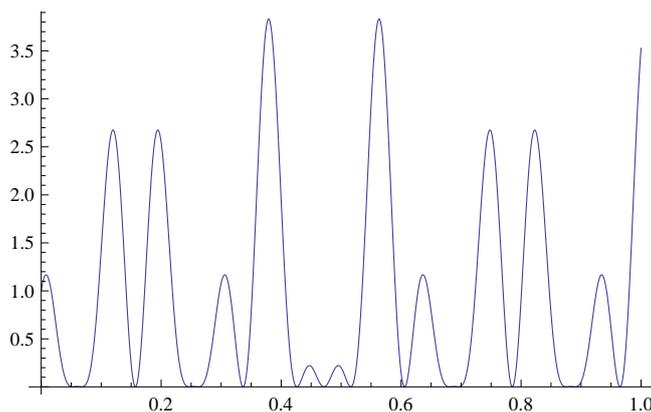


Figura 2.2: Função $h(x)$ a ser maximizada.

Já que a função é definida em um intervalo limitado, simularemos $u_1, \dots, u_m \approx U(0, 1)$, e usaremos a aproximação $h_m^* = \max(h(u_1), \dots, h(u_m))$. Os resultados são excelentes! O gráfico da dispersão, com 5000 $U(0, 1)$ aleatórias tem a forma da figura 2.2, após avaliarmos a função nesses pontos. O máximo de MC é 3,832; que concorda perfeitamente com o “verdadeiro máximo” [55].

Mesmo com esse bom resultado, deve ser enfatizado que trata-se, apenas, de um pequeno exemplo, e esse método pode ser dispendioso em muitas situações. Contudo, o exemplo ilustra o fato de que em problemas de poucas dimensões, se a avaliação da função é rápida, esse método é uma escolha razoável.

Um outro procedimento que pode ser mais factível em alguns casos, consiste em relacionar h com uma distribuição de probabilidade. Por exemplo, se h é positivo e se

$$\int_{\Theta} h(\theta) d\theta < +\infty, \quad (2.9)$$

a solução de (2.5) torna-se encontrar os modos da densidade h . Mais geralmente, se essas condições não são satisfeitas, então, podemos transformar $h(\theta)$ em outra função $H(\theta)$ que satisfaça as seguintes condições [55]:

1. A função H deve ser não negativa, satisfazendo $\int H < \infty$.

2. As soluções para (2.5) são as que maximizam $H(\theta)$ em Θ .

Por exemplo, podemos tomar

$$H(\theta) = \exp(h(\theta)/T) \quad (2.10)$$

ou então

$$H(\theta) = \exp(h(\theta)/T)/(1 + \exp(h(\theta)/T)) \quad (2.11)$$

e escolher T para acelerar a convergência ou evitar máximos locais (como no SA que discutiremos adiante). Quando o problema é expresso em termos estatísticos, torna-se natural gerar uma amostra $(\theta_1, \dots, \theta_m)$ a partir de h (ou H) e aplicar um método de estimativa (ou simplesmente comparar os $h(\theta_i)$'s). Em alguns casos, pode ser mais útil decompor $h(\theta)$ em $h(\theta) = h_1(\theta)h_2(\theta)$ e simular a partir de h_1 [55].

2.3.2 Métodos Gradiente

O método de Gradiente é uma abordagem determinística para o problema (2.5). Ele produz uma sequência (θ_j) que converge para a solução exata de (2.5), θ^* , quando o domínio $\Theta \subset \mathbb{R}^d$ e a função $(-h)$ são ambos convexos [55]. A sequência (θ_j) é construída recursivamente através de

$$\theta_{j+1} = \theta_j + \alpha_j \nabla h(\theta_j), \quad (2.12)$$

válido $\forall \alpha > 0$, e onde ∇h é o gradiente de h . Para várias escolhas da sequência (α_j) o algoritmo converge para o (único) máximo.

Em configurações mais gerais (ou seja, quando a função ou o espaço é menos regular), a equação (2.12) pode ser modificada por perturbações estocásticas para novamente atingir a convergência. Uma dessas modificações estocásticas é escolher uma segunda sequência (β_j) para definir a cadeia (α_j) por [55]

$$\theta_{j+1} = \theta_j + \frac{\alpha_j}{2\beta_j} \Delta h(\theta_j, \beta_j \zeta_j). \quad (2.13)$$

As variáveis ζ_j são uniformemente distribuídas sobre a esfera unitária $\|\zeta\| = 1$ e $\Delta h(x, y) = h(x + y) - h(x - y)$ se aproxima de $2\|y\|\nabla h(x)$. Em contraste com a abordagem determinística, esse método não se faz necessariamente ao longo da inclinação mais acentuada em θ_j , mas essa propriedade é às vezes um "extra" no sentido de que ela pode evitar o aprisionamento em máximos locais ou em pontos de sela de h .

A convergência de (θ_j) para a solução θ^* depende da escolha de (α_j) e (β_j) . Cabe observar que (θ_j) pode ser encarada como uma cadeia de Markov não-homogênea, a qual converge quase certamente para um dado valor. O estudo dessas cadeias é muito complicado dada a sua constante mudança de núcleos de transição [72].

2.3.3 Simulated Annealing

O algoritmo SA foi introduzido por Metropolis e colaboradores [43] para minimizar uma função sobre um conjunto finito com tamanho muito grande, mas ele também se aplica à otimização sobre um conjunto contínuo e para simulação. O algoritmo *Simulated Annealing* é utilizado em problemas de otimização de diversos tipos [70].

O nome do algoritmo é oriundo da metalurgia: um metal manufaturado por decréscimos lentos de temperatura (annealing) é mais forte do que um metal manufaturado por um decréscimo rápido de temperatura. Há também uma nomenclatura da Física, quando a função a ser minimizada é chamada de Energia e o fator de variância T , que controla a convergência, é chamado de temperatura. Por sorte, essa idiossincrasia pode ser ignorada sem maiores problemas [55].

A ideia fundamental dos métodos de SA é que uma mudança de escala, chamada *temperatura*, permite que se mova mais rápido sobre a superfície da função h para maximizar $-h$, ou seja, para minimizar a *energia*. Portanto, a mudança na escala, evita, parcialmente, a atração para máximos locais. Dado um parâmetro de temperatura $T > 0$, uma amostra $\theta_1^T, \theta_2^T, \dots$ é gerada a partir da distribuição e pode ser usada para chegar a um máximo aproximado de h . Quando T diminui na direção de 0, os valores simulados a partir dessa distribuição tornam-se concentrados em vizinhos mais estreitos dos máximos locais de h [72].

O fato de que essa abordagem tem um efeito moderador sobre a atração dos máximos locais de h torna-se mais aparente quando consideramos o método de simulação proposto por Metropolis e colaboradores [43]. Partindo de θ_0 , ζ (candidato a fornecer o melhor valor para a função h) é gerado a partir de uma distribuição uniforme sobre uma vizinhança $\Xi(\theta_0)$ de θ_0 ou, mais geralmente, a partir de uma distribuição com densidade $g(|\zeta - \theta_0|)$, e o novo valor de θ é gerado como segue [55]:

$$\theta_1 = \zeta \tag{2.14}$$

com probabilidade $\rho = \exp(\Delta h/T) \wedge 1$, e

$$\theta_1 = \theta_0 \tag{2.15}$$

com probabilidade $1 - \rho$. Sendo $\Delta h = h(\zeta) - h(\theta_0)$. Portanto, se $h(\zeta) \geq h(\theta_0)$, ζ é aceito com probabilidade 1; ou seja, θ_0 é sempre transformada em ζ . Por outro lado, se $h(\zeta) < h(\theta_0)$, ζ pode ainda ser aceito com probabilidade $\rho \neq 0$ e θ_0 é então transformado em ζ . Essa propriedade permite o algoritmo escapar da atração de θ_0 se θ_0 é uma máximo local de h com uma probabilidade que depende da escolha da escala T , comparada com o intervalo da densidade g . Esse método é de fato um algoritmo de Metropolis [43].

Na implementação mais usual, o algoritmo SA modifica a temperatura T a cada iteração.

Algoritmo Simulated Annealing (*Simulated Annealing Algorithm - SAA*) [55].

1. *Simule ζ a partir de uma distribuição instrumental com densidade $g(|\zeta - \theta_i|)$;*
2. *Aceite $\theta_{i+1} = \zeta$ com probabilidade $\rho_i = \exp(\Delta h_i/T_i) \wedge 1$; tome $\theta_{i+1} = \theta_i$ caso contrário*
3. *Atualize T_i para T_{i+1}*

Usando esse algoritmo podemos, novamente, olhar para a função $h(x) = [\cos(50x) + \sin(20x)]^2$. Usando o SAA, podemos localizar o máximo da função h . Usando, para este caso, o seguinte algoritmo específico [55]:

Na iteração t , o algoritmo está em $(x^{(t)}, h(x^{(t)}))$:

1. *Simule $u \approx U(a_t, b_t)$ onde $a_t = \max(x^{(t)} - r, 0)$ e $b_t = \min(x^{(t)} + r, 1)$*
2. *Aceite $x^{(t+1)} = \min\left(\exp\left(\frac{h(u) - h(x^{(t)})}{T_t}\right), 1\right)$, tome $x^{(t+1)} = x^{(t)}$ caso contrário.*
3. *Atualize T_t para T_{t+1}*

Para $r = 0,5$ e $T_t = 1/\log t$, os resultados dos algoritmos são muito satisfatórios. O caminho percorrido se direciona rapidamente para o máximo e permanece lá, oscilando entre os dois máximos de h (vale lembrar que h é simétrica em torno de $1/2$).

O valor de r controla o tamanho do intervalo em torno do ponto corrente (que pode ser truncado para permanecer em $(0, 1)$) e o valor de T_t controla o resfriamento. Para diferentes valores de r e T o caminho exibirá diferentes propriedades.

Uma particularidade importante do SAA é que existe resultados de convergência no caso de espaços finitos. Algumas noções são normalmente usadas para impor restrições sobre a taxa de decrescimento de temperatura.

Definição: Dado um espaço de estado finito ϵ e uma função h para ser maximizada:

1. *um estado $e_i \in \epsilon$ pode ser alcançado na altitude \underline{h} a partir do estado $e_j \in \epsilon$ se existe uma sequência de estados e_1, \dots, e_n ligando e_i e e_j , de modo que $h(e_k) \geq \underline{h}$ para $k = 1, \dots, n$;*

2. a altura de um máximo e_j , é o maior valor d_i tal que exista um estado e_j de modo que $h(e_j) > h(e_i)$ o qual pode ser alcançado na altitude $h(e_i) + d_i$ a partir de e_i

Portanto, $h(e_i) + d_i$, é a altitude da mais alta passagem ligando e_i e e_j através de uma sequência ótima. (Em particular, $h(e_i) + d_i$ pode ser maior do que a altitude da passagem mais próxima relacionando e_i e e_j .) Por convenção, tomamos $d_i = -\infty$ se e_i é um máximo global. Se Λ denota o conjunto de máximos locais de E e $\underline{\Lambda}$ é o subconjunto de máximos globais de Λ temos o seguinte resultado [26]:

Considere um sistema no qual é possível ligar dois estados arbitrários por uma sequência finita de estados. Se, para todo $\underline{h} > 0$ e para todo par (e_i, e_j) , e_i pode ser alcançado na altitude \underline{h} a partir de e_j se, e somente se, e_j pode ser alcançado na altitude \underline{h} a partir de e_i , e se (T_i) diminui na direção de 0, a sequência (θ_i) definida pelo SAA satisfaz

$$\lim_{i \rightarrow -\infty} P(\theta_i \in \underline{\Lambda}) = 1$$

se e somente se

$$\sum_{i=1}^{\infty} \exp(-D/T_i) = +\infty,$$

com $D = \min\{d_i : e_i \in \Lambda - \underline{\Lambda}\}$.

Esse teorema fornece uma condição necessária e suficiente sobre a taxa de decrescimento da temperatura de modo que o SAA converge para o conjunto de máximos globais. Este continua a ser um resultado relativamente formal visto que D é, na prática, desconhecido. Por exemplo, se $T_i = \Gamma / \log i$, a convergência para o máximo global ocorre se, e somente se, $\Gamma \geq D$. Existem diversos estudos sobre taxas de decrescimento de temperatura no SAA, no qual esquemas de resfriamento de diversos tipos são propostos [68]. Por exemplo: ao invés da taxa logarítmica anterior, uma taxa geométrica, $T_i = \alpha^i T_0$ com $(0 << 1)$, é também frequentemente adotada na prática, com a constante α calibrada no início do algoritmo de modo que a taxa de aceitação é alta o suficiente no algoritmo de Metropolis [55].

O fato de que métodos aproximativos são necessários para problemas de otimização em espaços finitos pode soar um pouco artificial e desnecessário, mas os espaços envolvidos em alguns modelos podem ser muito grandes. Por exemplo, uma TV preto-e-branco com 256×256 pixels corresponde a um espaço de estados com cardinalidade $2^{256 \times 256} \cong 10^{20000}$. Do mesmo modo, a análise de sequências de DNA pode envolver 600 mil bases (A, C, G, ou T), a qual corresponde a espaços de estados de tamanho 4^{600000} [12]. No caso da geração

de funções de bases Gaussianas para átomos das primeiras filas da tabela periódica, o espaço é da ordem de 10^{10N} estados para uma base com N funções Gaussianas.

Extensões dos métodos SA para o caso (contínuo) geral foram feitas. Andrieu e Doucet [14] dão uma prova detalhada da convergência do SAA, bem como as condições suficientes sobre o esquema de resfriamento, na configuração dos modelos ocultos de Markov. Porém, apresentar esta prova seria fugir muito do escopo deste trabalho. Robert [55] fornece mais detalhes sobre o tema.

Capítulo 3

Métodos Hartree-Fock

Neste trabalho, consideramos a energia total ROHF dos sistemas atômicos como a grandeza a ser extremizada com auxílio do método MC. Dessa forma, discutiremos o método ROHF com um pouco mais de profundidade neste capítulo. A base para a compreensão do ROHF são as ideias do método HF que não serão detalhadas aqui. Szabo [64] e Levine [39] fazem um estudo detalhado sobre os princípios do método HF.

Os principais métodos variacionais embasados no método HF para sistemas de camadas abertas são o Hartree-Fock não Restrito (*Unrestricted Hartree-Fock* - UHF) [51] e o ROHF¹, que é uma variante da teoria de HF. Esta abordagem foi primeiramente elaborada por Roothaan [58]. Como ocorre com a teoria Hartree-Fock Restrita de Camada Fechada (*Restricted Closed-Shell Hartree-Fock* - RHF), as equações de Roothaan são escritas na forma de um problema generalizado de autovalor $FC = SC\epsilon$, em que F é a matriz de Fock (a qual é uma função de C), C é a matriz dos coeficientes, S é a matriz de sobreposição das funções de base, e ϵ é a matriz das energias orbitais (diagonal, por convenção). Ao contrário do método RHF para moléculas de camada fechada, a forma da matriz de Fock não é única. Diferentes padronizações podem ser usadas, levando a diferentes orbitais e a diferentes energias orbitais mas à mesma função de onda total, energia total e demais observáveis.

Os valores para as energias do estado fundamental são menores no UHF devido à não restrição para igualdade da parte espacial dos spin-orbitais de dois elétrons emparelhados. Porém, correções via Interação de Configuração (*Configuration Interaction* - CI) são complicadas para a função UHF, uma vez que a função de onda UHF não é autofunção de S^2 (\vec{S} é o operador de Spin), ou seja, o momento angular de spin total não está bem definido para uma função de onda UHF. Em contra-partida, a função ROHF é autofunção de S^2 , que pode ser facilmente aperfeiçoada através do método CI [18].

Como a função ROHF constitui uma combinação linear de determinantes de Slater, onde na escolha dos coeficientes da expansão fixam-se a simetria de spin e/ou espacial;

¹Batista [3] apresenta uma vertente muito interessante do ROHF em aplicações específicas. Também o faz Sala [59].

isso representa uma dificuldade em relação a UHF. Todavia, ROHF se mostra mais prático para uma diversidade de análises atômicas e moleculares [13].

3.1 Sistemas de Camada Aberta

A maior parte das moléculas orgânicas tem configurações eletrônicas do tipo [29]:

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2 \dots (\psi_M)^2$$

que pode ser descrito pela versão da camada fechada do procedimento HF de Combinações Lineares de Orbitais Atômicos (*Linear Combinations of Atomic Orbitals* -LCAO). Como há grande interesse no estudo de sistemas de estados de tripleto excitados, radicais livres, cátions e ânions, em que temos no mínimo um elétron desemparelhado, precisamos estabelecer fórmulas corretas para o cálculo da energia nesses casos.

O procedimento HF-LCAO é quimicamente atrativo porque fornece uma imagem orbital clara e verifica-se que muitas classes de moléculas de camada aberta podem ainda ser tratadas usando formas modificadas da teoria básica. Na figura 3.1 mostramos os esquemas para os modelos RHF, ROHF e para o UHF.

Nós temos um número $n_1 = M$ de orbitais duplamente ocupados e um número $n_2 = P - (M + 1)N$ de orbitais unicamente ocupados, todos com spins paralelos. Isso corresponde ao modelo ROHF, em que a fórmula de energia para sistemas de camada fechada [29],

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} = & 2 \sum_{i=1}^M \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\tau_1 + \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M 2 \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \\ & - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned} \quad (3.1)$$

deve ser modificada.

Para compreendermos a notação da equação (3.1) devemos ressaltar a forma do operador hamiltoniano de um átomo com carga nuclear Ze e n elétrons [67]

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.2)$$

Nesse contexto, definimos o operador de um elétron, e o operador de dois elétrons.

O operador de um elétron é:

$$\hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3.3)$$

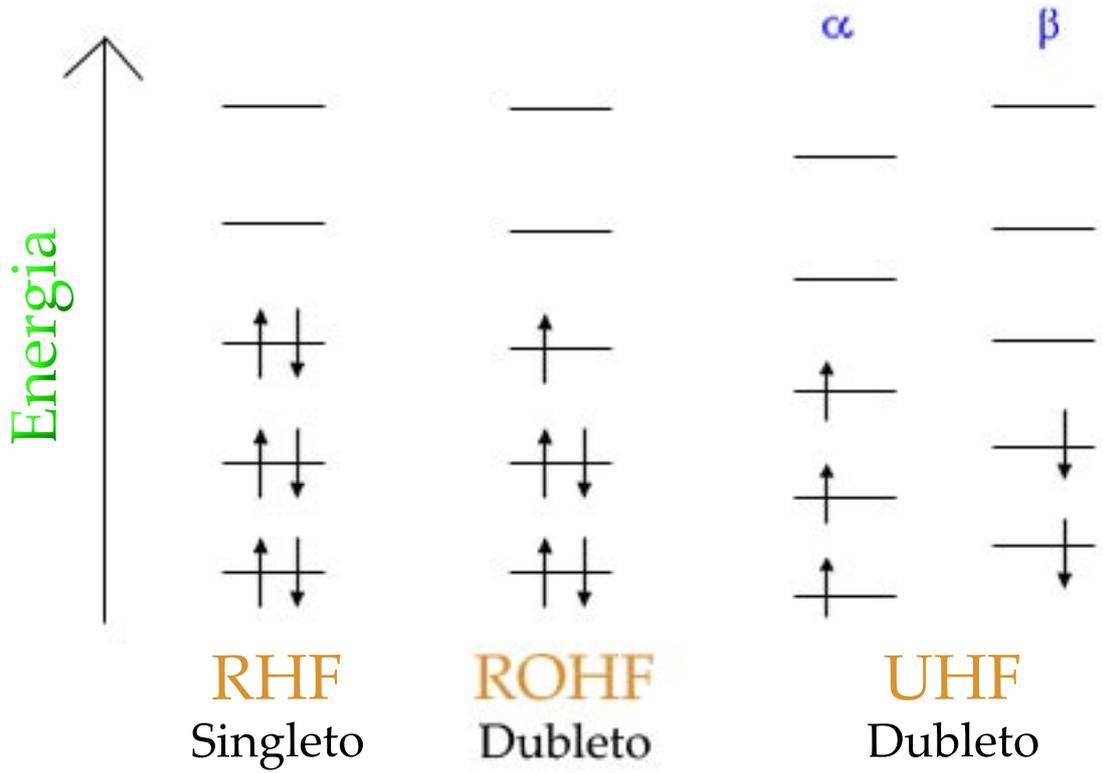


Figura 3.1: Exemplos de esquemas de ocupação para os modelos RHF, ROHF e UHF.

Cada termo na segunda soma dupla de (3.2) dá a repulsão coulombiana de um par de elétrons. Nos referimos a ele como operador de dois elétrons;

$$\hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.4)$$

De onde temos a forma do Hamiltoniano H :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \hat{g}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.5)$$

Por elegância, introduz-se os números de ocupação $\nu_1 (= 2)$ e $\nu_2 (= 1)$ para as duas camadas. Se usamos i e j com índices para os orbitais duplamente ocupados e u e ν para os orbitais unicamente ocupados, encontramos [29]:

$$\begin{aligned} \epsilon_{el} = & \nu_1 \left(\sum_{i=1}^M \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \nu_1 \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left(\int \int \psi_i^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_j^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \Big) \\
& \quad + \nu_2 \left(\sum_{u=M+1}^P \int \psi_u(\mathbf{r}_1) \hat{h}^{(1)}(\mathbf{r}_1) \psi_u(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \right. \\
& \quad + \frac{1}{2} \nu_2 \sum_{u=M+1}^P \sum_{\nu=M+1}^P \left(\int \int \psi_u^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_\nu^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\
& \quad \left. \left. - \int \int \psi_u(\mathbf{r}_1) \psi_\nu(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_u(\mathbf{r}_2) \psi_\nu(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right) \\
& \quad + \nu_1 \nu_2 \left(\sum_{i=1}^M \sum_{u=M+1}^P \left(\int \int \psi_i^2(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_u^2(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \frac{1}{2} \int \int \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_u(\mathbf{r}_1) \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_u(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right) \right) \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Na variação LCAO introduzimos n funções de base. Podemos recolher os coeficientes HF-LCAO dos n_1 orbitais duplamente ocupados em colunas de uma matriz \mathbf{U}_1 e os coeficientes dos n_2 orbitais unicamente ocupados em colunas de \mathbf{U}_2 e definir as matrizes densidade ² $n \times n$;

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2^T; \text{ e } \mathbf{R}_2 = \mathbf{U}_2 \mathbf{U}_2^T.$$

De onde chegamos à

$$\epsilon = \nu_1 \text{tr} \left(\mathbf{R}_1 \left(\mathbf{h}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{G}_1 \right) \right) + \nu_2 \text{tr} \left(\mathbf{R}_2 \left(\mathbf{h}_1 + \frac{1}{2} \mathbf{G}_2 \right) \right) \tag{3.7}$$

Em que as duas matrizes \mathbf{G} contêm contribuições de Coulomb e de troca similares às definidas para camadas fechadas. Permitimos então \mathbf{R}_1 e \mathbf{R}_2 variar, sujeito a ortonormalidade, como no caso de camada fechada. Roothaan mostrou como escrever uma matriz hamiltoniana cujos autovetores produzem as colunas \mathbf{U}_1 e \mathbf{U}_2 acima [58].

3.2 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

Mohallem e colaboradores introduziram o método Coordenada Geradora Hartree-Fock (*Generator Coordinate Hartree-Fock* - GCHF) [45] para gerar funções de onda para sistemas atômicos.

No método GCHF as funções de um elétron são escolhidas da seguinte forma:

²A matriz \mathbf{U}_1 tem dimensão n por n_1 . Analogamente, a matriz \mathbf{U}_2 tem dimensão n por n_2

$$\Psi_i(1) = \int \phi_i(1, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad (3.8)$$

sendo $i = 1, \dots, n$.

Na equação (3.8), ϕ_i são as funções geradoras, elas podem ser Funções Tipo Slater (*Slater Type Functions* - STF), Funções Tipo Gaussiana (*Gaussian Type Functions* - GTF) ou de outros tipos, f_i são as funções peso e α é a coordenada geradora. Usando a equação (3.8) para construir um determinante de Slater para as funções de onda multi-elétrônicas, e minimizando a energia total, E , com relação à f_i , obtém-se as equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF, ou seja,

$$\int [F(\alpha, \beta) - \epsilon_i S(\alpha, \beta)] f_i(\beta) d\beta, \quad (3.9)$$

nas quais temos a seguinte variação para i : $i = 1, \dots, n$. Além disso, ϵ_i são os autovalores HF. $F(\alpha, \beta)$ e $S(\alpha, \beta)$ são os núcleos de Fock e de *Overlap*, respectivamente (Mohallem (1986) mostra as formas desses núcleos explicitamente).

As equações de Griffin-Hill-Wheeler são resolvidas via Discretização Integral (*Integral Discretization* - ID), a qual preserva a representação contínua do método coordenada geradora. A implementação desta técnica dá-se através da troca de rótulos do espaço como segue [45]:

$$\Omega = \ln \frac{\alpha}{A}, \quad (3.10)$$

de modo que a constante A é determinada numericamente ³, e $A > 1$.

Este novo Ω é discretizado para cada simetria (s, p, d, f), em uma malha igualmente espaçada, de modo que [45]:

$$\Omega_k = \Omega_{min} + (k - 1)\Delta\Omega, \quad (3.11)$$

desta vez, temos: $k = 1, \dots, N$. N representa o número de pontos de discretização, definindo assim, o tamanho do conjunto de base. Ω_{min} é o ponto inicial e $\Delta\Omega$ é o incremento.

Portanto, o método GCHF original, utiliza apenas uma sequência aritmética de pontos igualmente espaçados $\{\Omega_i\}$ para gerar os Conjuntos de Bases Gaussianas Unicamente Otimizados (*Single-Optimized Set Basis Gaussian* - SOGBS), como mostra a equação (3.11).

³ A é somente um fator de escala para a transformação da coordenada geradora e a determinação do valor exato desse parâmetro não é o aspecto mais importante do método GCHF.

3.3 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Uma forma direta de melhorar os resultados obtidos com o método CGHF é adicionar mais funções (tipo Gaussiana ou tipo Slater), aumentando o valor de N na equação (3.11). Porém, uma forma distinta de se obter melhores valores para as energias HF atômicas, sem acrescentar funções, é apresentada no método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado (*Improved Generator Coordinate Hartree-Fock* - IGCHF).

Ao invés de utilizar uma sequência aritmética, trabalha-se com os mesmos números quânticos para produzir duas ou três sequências aritméticas. Com efeito, formam-se distribuições diferentes de expoentes pequenos, intermediários e grandes.

Nessa nova abordagem o novo espaço Ω pode ser discretizado, para cada simetria (s, p, d, f), em duas ou três sequências aritméticas independentes.

No caso de duas sequências temos [33]:

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, M \\ \Omega'_{min} + (k-1)\Delta\Omega', & k = M+1, \dots, N. \end{cases}$$

Utilizando-se duas sequências aritméticas, haverá duas vezes mais parâmetros para serem otimizados, por simetria (s, p, d, f), com relação ao método CGHF original. Para três sequências aritméticas temos as seguintes expressões para os Ω_k [33]:

$$\Omega_k = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, j \\ \Omega''_{min} + (k-1)\Delta\Omega'', & k = j+1, \dots, M \\ \Omega'''_{min} + (k-1)\Delta\Omega''', & k = M+1, \dots, N. \end{cases}$$

Os conjuntos de base gaussiana gerados a partir de duas sequências aritméticas independentes são chamados de Conjunto de Bases Gaussianas Duplamente Otimizados (*Double-Optimized Gaussian Basis Set* - DOGBS) [33]. Já aqueles gerados através de três sequências são chamados de Conjunto de Bases Gaussianas Triplamente Otimizados (*Triple-Optimized Gaussian Basis Set* - TOGBS) [33]. Esta metodologia para gerar DOGBS e TOGBS é chamada de método IGCHF. Nestes casos (de duas ou três sequências aritméticas para cada simetria), os pontos $\{\Omega_i\}$ não são mais igualmente espaçados [33]. O aumento do número de parâmetros variacionais do IGCHF em relação ao GCHF permite que funções de onda mais adaptadas aos sistemas sejam produzidas.

Capítulo 4

Conjuntos de Base

A introdução de conjuntos de bases, realizada essencialmente em todos os métodos “ab initio” de química quântica, produz, na prática, uma aproximação devido à necessidade da limitação do tamanho desses conjuntos. A ideia é escrever uma função desconhecida em termos de funções de base conhecidas. No caso em que a função desconhecida é um orbital molecular, por exemplo, poderíamos expandi-lo exatamente em termos de um conjunto de base completo, que necessariamente deveria conter um número infinito de funções de base, tornado-se esta uma possibilidade exclusivamente teórica [32].

São dois, os tipos de funções de base ¹ mais usadas em cálculos de estrutura eletrônica: os Orbitais Tipo Slater (*Slater Type Orbital* - STO) e os Orbitais Tipo Gaussiano (*Gaussian Type Orbital* - GTO); os STO possuem a forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (4.1)$$

sendo N uma constante de normalização e $Y_{l,m}$ os harmônicos esféricos.

Os STO possuem a mesma dependência exponencial para a distância entre o núcleo e o elétron que os orbitais para o átomo de hidrogênio. Porém, os STO não possuem nós radiais, os quais são introduzidos fazendo-se combinações de STO. A dependência exponencial garante uma convergência bastante rápida com o aumento do número de funções, porém, o cálculo de integrais de dois elétrons de três ou quatro centros não pode ser feito analiticamente. STO são bem sucedidos para sistemas atômicos e diatômicos onde uma alta precisão é requerida, e em métodos semi-empíricos onde todas as integrais de três ou quatro centros são desprezadas [32]. Eles também podem ser usados com métodos do funcional densidade, que não incluem troca exata [32].

Os GTO possuem a forma [6]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2} \quad (4.2)$$

¹Outro termo para essas funções de base é o *Orbital*. Não há problema em usá-lo, desde que tenhamos em mente que em geral, eles não são solução da equação de Schroedinger para um dado sistema.

ou ainda, em coordenadas cartesianas [32];

$$\chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2}, \quad (4.3)$$

em que a soma $l_x + l_y + l_z$ determina o tipo de orbital.

A dificuldade inicial das aplicações HF foi o grande número de integrais de difícil solução, especialmente aquelas tipo dois elétrons [29]. Uma integral de dois elétrons sobre funções de base tem a forma [29]:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \chi_i(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{r}_2) \chi_l(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2,$$

podendo envolver quatro funções de base diferentes, as quais podem estar centradas sobre centros atômicos diferentes, ou até mesmo fora dos centros atômicos. Geralmente haverá várias delas; não existe escolha óbvia da origem, a integral tem uma singularidade (ou seja, ela se torna infinita quando os dois elétrons ocupam o mesmo ponto do espaço) e ela é 6-dimensional. Autores fizeram menção do termo *gargalo integral*², que não foi quebrado até 1950 [29].

A real ruptura desse gargalo veio a partir de 1950 com a introdução das funções de base Gaussianas, equação (4.3), cuja principal diferença em relação aos STO é que as primeiras possuem um fator exponencial que varia com o quadrado da distância entre o elétron e o centro orbital [32].

A principal vantagem das Gaussianas na resolução das integrais multicêntricas está na possibilidade de conversão de centros. Se temos duas Gaussianas distintas G_A e G_B centradas em pontos diferentes, podemos determinar o centro da Gaussianas produto $G_C = G_A G_B$ de uma forma bem simples [29].

As equações (4.2) e (4.3) são similares, todavia, há uma diferença sutil entre elas. Um GTO tipo-d escrito em termos das funções esféricas tem as seguintes cinco componentes ($Y_{2,2}, Y_{2,1}, Y_{2,0}, Y_{2,-1}, Y_{2,-2}$), diferente do que acontece em coordenadas cartesianas, na qual temos seis componentes ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$). Porém, as últimas seis funções podem ser transformadas para cinco funções d esféricas e uma função s adicional ($x^2 + y^2 + z^2$). Da mesma forma, há 10 funções f cartesianas que podem ser transformadas em sete funções f esféricas e um conjunto de funções p esféricas. Alguns programas modernos para calcular integrais de dois elétrons são orientados para coordenadas cartesianas, e eles geram funções d esféricas puras transformando seis componentes cartesianas para as cinco funções esféricas. Quando somente uma função d está presente por átomo a economia via remoção do excesso de funções s é pequena, mas se muitas funções d e/ou funções de momento angular mais alto (funções f, g, h , etc.) estão presentes, a economia pode ser

²Uma tradução para *bottleneck*. Esse termo traduz a ideia de uma barreira, ou de algo que obstrui; destacando que essas integrais representam um grande entrave nas aplicações HF

substancial. Além disso, o uso de somente componentes esféricas reduz os problemas de dependência linear para conjuntos de base grandes [32].

A dependência exponencial com r^2 pode tornar os GTO menos adequados que STO em dois aspectos: *i*) com a consideração de núcleo puntiforme, a derivada descontínua dos STO (um bico) torna-se mais adequada, enquanto a derivada nula sobre o núcleo do GTO cria problemas na representação do comportamento da função de onda próximo ao núcleo; *ii*) comparando-se com um STO, o GTO decai muito mais rapidamente conforme nos afastamos do núcleo e a extremidade da função de onda é mal representada. GTO e STO podem ser escolhidas para formar uma base completa, mas as considerações acima indicam que há necessidade de um número maior de GTO do que STO para atingirmos a mesma precisão [32]. O aumento no número de funções de base, porém, é compensado pela facilidade com que as integrais resultantes são calculadas. Em termos de eficiência computacional, GTO são preferidas às STO e usadas quase que universalmente como funções de base em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas moleculares. Para certos tipos de cálculos o centro de uma função de base pode ser tomado de forma a não coincidir com o núcleo, por exemplo, sendo colocado no centro de uma ligação.

4.1 Classificação de Conjuntos de Base

Tendo decidido o tipo de função (GTO ou STO) bem como sua localização, o fator mais importante é o número de funções a serem usadas. O conjunto com menor número de funções possível é um conjunto de base mínima. Somente o número suficiente de funções é empregado para descrever todos os elétrons do átomo neutro. Para o hidrogênio (e o hélio) isso significa uma única função s . Para o 2º período da tabela periódica isso significa duas funções s ($1s, 2s$) e um conjunto de funções p ($2p_x, 2p_y, 2p_z$). O lítio e o berílio requerem somente duas funções s . Para os elementos do terceiro período da tabela periódica, três funções ($1s, 2s, 3s$) e dois conjuntos de funções p ($2p, 3p$) são usados [32].

A próxima melhoria nos conjuntos de base é uma duplicação de todas as funções de base, produzindo uma base Dupla Zeta (*Double Zeta* - DZ). Uma base DZ emprega duas funções s para o hidrogênio ($1s, 1s'$), quatro funções s ($1s, 1s', 2s, 2s'$) e duas funções p ($2p, 2p'$) para os elementos da primeira linha, e seis funções s e quatro funções p para os elementos da segunda linha. Dobrando-se o número de funções de base temos uma descrição muito melhor do fato de que a distribuição eletrônica é diferente em distintas direções [32].

A ligação química ocorre entre orbitais de valência. Uma variação da base tipo DZ duplica somente o número de orbitais de valência, produzindo uma base de valência separada. Em cálculos atuais, uma duplicação dos orbitais internos (do “caroço”) raramente seria considerada, e o termo “base DZ” é usado também para conjuntos de base de valência separada, ou às vezes Dupla Zeta de Valência (*Valence Double Zeta* - VDZ), [32].

A próxima configuração no tamanho da base é uma Tripla Zeta (*Triple Zeta* - TZ). Tal base contém três vezes o número de funções de uma base mínima, ou seja, seis funções s e três funções p para os elementos da primeira linha. Retirando funções do “caroço”, teremos um conjunto de base tripla zeta de valência separada. Os nomes Quádrupla Zeta (*Quadruple Zeta* - QZ) e Quintupla Zeta (*Quintuple Zeta* - 5Z) para os próximos níveis também são usados, mas conjuntos grandes são frequentemente nomeados explicitamente em termos do número de funções de base de cada tipo.

Funções de momento angular mais elevado que os do estado fundamental também são muito importantes; dá-se a elas o nome de funções de polarização. O orbital p introduz uma polarização dos orbitais s . Analogamente, orbitais d podem ser usados para a polarização de orbitais p , orbitais f para a polarização de orbitais d , etc. Uma vez adicionado um orbital p a um orbital s do hidrogênio, pode-se argumentar que o orbital p agora deve ser polarizado pela adição de um orbital d , o qual deve ser polarizado por um orbital f , etc. Para funções de onda de um único determinante, onde a correlação eletrônica não é considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização (por exemplo, funções p para o hidrogênio e funções d para o cloro) é, de longe, o mais importante, e descreverá em geral todos os efeitos de polarização de carga relevantes [32].

As funções de momento angular mais elevado são essenciais em métodos que incluem a correlação eletrônica. A correlação eletrônica descreve a redução na energia pelo fato dos elétrons evitarem uns aos outros, além do efeito médio levado em consideração pelos métodos HF. Dois tipos de correlação podem ser identificados, uma correlação “in-out” e uma “angular”. A “in-out”, ou correlação radial, refere-se à situação em que um elétron está próximo do núcleo e o outro está longe. Para descrever isso, o conjunto de base precisa de funções do mesmo tipo mas com expoentes diferentes. A correlação angular refere-se a situação em que dois elétrons estão em lados opostos do núcleo. Para descrever isso, o conjunto de base precisa de funções de mesma magnitude de expoentes mas diferentes momentos angulares. Por exemplo, para descrever a correlação angular de uma função s são necessárias funções p . A correlação angular é de importância similar à correlação radial, e, conseqüentemente, funções de momento angular mais alto são essenciais em cálculos correlacionados. Embora essas funções de correlação devam ser apropriadamente identificadas, elas servem como funções de polarização para funções de onda HF, e é comum denotá-las como funções de polarização [32]. A convergência em termos do momento angular é mais lenta para as funções de onda correlacionadas do que para as HF. Para um conjunto de base o qual é completo até o momento angular L , análise numérica sugere que a convergência assintótica no nível HF é exponencial, $e^{-\sqrt{L}}$, enquanto que em níveis correlacionados ela é aproximadamente do tipo $(L)^{-3}$ [37].

Funções de polarização são adicionadas à bases sp escolhidas. Adicionando um único conjunto de funções de polarização (funções p do hidrogênio e funções d para átomos pesados) à base DZ, temos uma base tipo Dupla Zeta mais Polarização (*Double Zeta plus*

Polarization - DZP) [32]. Analogamente aos conjuntos de base *sp*, conjuntos múltiplos de funções de polarização com diferentes expoentes podem ser adicionados. Se dois conjuntos de funções de polarização são adicionados a uma base *sp* TZ, obtemos uma base tipo Tripla Zeta mais Dupla Polarização (*Triple Zeta plus Double Polarization - TZ2P*). Para conjuntos de base grandes com muitas funções de polarização a composição explícita em termos do número e dos tipos de função é usualmente dada [32].

4.2 Conjuntos de Bases Igualmente Temperadas e Bem Temperadas

A otimização de expoentes de funções de base é um exemplo de uma otimização altamente não linear. Quando as bases se tornam grandes o problema de otimização torna-se ainda mais difícil. As funções de base começam a se tornar linearmente dependentes (a base se aproxima da completeza) e a energia, em função dos expoentes, torna-se uma função aproximadamente constante. Além disso, o problema dos múltiplos mínimos locais é encontrado. Análise de bases otimizadas por métodos variacionais revela que a razão entre dois expoentes sucessivos é aproximadamente constante. As bases igualmente temperadas consideram essa razão constante, o que implica em reduzir o problema de otimização a somente dois parâmetros para cada tipo de função de base, independentemente do tamanho da base. Nas bases *igualmente temperadas*, o i -ésimo expoente é definido a partir da expressão [53]:

$$\zeta_i = \alpha\beta^i \quad (4.4)$$

em que α e β são constantes fixadas para um dado tipo de função e para uma dada carga nuclear e $i = 1, 2, \dots, M$.

Os valores ótimos de α e β para uma boa aproximação podem ser escritos como funções do tamanho do conjunto de base, M [60]

$$\ln(\ln\beta) = b\ln M + b' \quad (4.5)$$

$$\ln\alpha = a\ln(\beta - 1) + a' \quad (4.6)$$

As constantes a, a', b e b' dependem somente do tipo de átomo e do tipo de função.

Conjuntos de bases igualmente temperadas tem a vantagem de facilitar a geração de uma sequência de conjuntos de bases as quais estão garantidas para convergir para uma base completa. Isso é útil se a tentativa é extrapolar uma dada propriedade para o limite do conjunto de base. A desvantagem é que a convergência é um pouco lenta, e um conjunto de base explicitamente otimizado de um dado tamanho usualmente fornecerá uma resposta melhor do que uma base igualmente temperada do mesmo tamanho [32].

A partir de considerações químicas sabemos que é usualmente preferível cobrir a região de valência melhor do que a região interna. Isso motivou a ideia de conjuntos de bases *bem temperadas* [31]. A ideia das bases bem temperadas é similar à dos conjuntos de base igualmente temperadas, porém agora os expoentes são gerados por uma fórmula contendo quatro parâmetros a serem otimizados. Os expoentes em uma base bem temperada de tamanho M são gerados através da expressão [31];

$$\zeta_i = \alpha \beta^{i-1} \left(1 + \gamma \left(\frac{i}{M} \right)^\delta \right) \quad (4.7)$$

sendo $i = 1, 2, \dots, M$.

Os parâmetros α, β, γ e δ são otimizados para cada átomo. Os expoentes são os mesmos para todos os tipos de funções de momento angular, e funções s , p e d (e funções de momento angular mais alto), tem, conseqüentemente a mesma parte radial.

4.3 Conjuntos de Base Contraídas

Uma desvantagem de todos os conjuntos de base otimizados em relação à energia é o fato de que eles dependem primariamente da função de onda na região de elétrons das camadas internas. Os elétrons $1s$ contribuem para uma grande parte da energia total, logo, a minimização da energia produzirá um conjunto de base em que a região dos elétrons mais próximos ao núcleo é melhor descrita do que a região de valência. Porém, as ligações químicas dependem principalmente dos elétrons de valência. Além disso, muitas propriedades (por exemplo, polarizabilidade) dependem, principalmente, da porção final (mais distante do núcleo) da função de onda, a qual é pouco importante energeticamente. Um conjunto de base otimizado em relação à energia, e que forneça uma boa descrição da parte mais externa da função de onda necessita, portanto, ser muito grande, com a maioria das funções sendo usadas para descrever os elétrons $1s$ com uma precisão comparada à dos elétrons mais externos. Essa não é a forma mais eficiente de projetar conjuntos de base para descrever a parte mais externa da função de onda. Ao invés disso, conjuntos de base otimizados são usualmente aumentados explicitamente com funções difusas (funções de base com expoentes pequenos). Funções difusas são necessárias sempre que os elétrons fracamente ligados estão presentes (por exemplo em ânions ou estados excitados) ou quando a propriedade de interesse é dependente da porção final da função de onda - polarizabilidade por exemplo [32].

A combinação linear fixa de um conjunto de funções de bases, conhecidos como Orbitais Tipo Gaussianos Primitivos (*Primitive Gaussian Type Orbitals* - PGTO) em um conjunto menor de funções é conhecido como contração de conjunto de base e as funções resultantes são chamadas Orbitais Tipo Gaussianas Contraídas (*Contracted Gaussian Type Orbitals* - CGTO) [32].

$$\chi(CGTO) = \sum_i^k a_i \chi_i(PGTO) \quad (4.8)$$

As siglas DZP, TZ2P, etc., referem-se ao número de funções de base contraídas. A contração é especialmente útil quando a base usada descreve melhor os elétrons mais internos do que os de valência, visto que nesse caso ela requer um número relativamente grande de funções para representar parte da função de onda próxima ao núcleo, que é mais importante para o cálculo da energia, porém é pouco alterada com as reações químicas que afetam mais os orbitais de valência. A contração de um conjunto de base geralmente produz aumento na energia, visto que cada contração restringe o número de parâmetros variacionais e torna o conjunto de base menos flexível. O uso de bases contraídas, ao invés de não contraídas, pode produzir uma redução significativa no custo computacional. Uma questão importante é: Até que ponto pode-se perder em precisão buscando, com isso, um ganho computacional?

O grau de uma contração é definido como o número de PGTO que entra no CGTO, a variação típica é de 1 a 10. A especificação de um conjunto de base em termos de funções primitivas e contraídas é dado pela notação $(10s4sp1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$. Os termos entre parênteses representam, antes da barra, o número de primitivas nos átomos mais pesados (elementos das primeiras linhas) e após a barra os do hidrogênio. A base entre colchetes é o número de funções contraídas [32].

Há duas formas diferentes de contrair um conjunto de PGTO primitivas³: contração segmentada [65] e geral [52]. Numa contração segmentada, um dado conjunto de PGTO é particionado em conjuntos menores de funções, os quais são feitos em CGTO pela determinação dos coeficientes apropriados. Por exemplo, uma base 10s pode ser contraída para 3s na forma [32]:

$$\begin{aligned} \chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i(PGTO), \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=7}^9 a_i \chi_i(PGTO), \\ \chi_3(CGTO) &= \chi_{10}(PGTO), \end{aligned} \quad (4.9)$$

de modo as seis funções mais internas formam a primeira CGTO, as próximas três a segunda CGTO e a PGTO é a terceira “CGTO” .

Em uma contração segmentada cada primitiva é usada somente em uma função contraída, porém em alguns casos pode ser necessário duplicar um ou dois PGTO em CGTO’s adjacentes. Os coeficientes de contração podem ser determinados por uma otimização variacional, por exemplo a partir de um cálculo atômico HF.

³Orbitais naturais também são considerados uma terceira alternativa.

Em uma contração geral, todas as primitivas de certo momento angular são aplicadas em todas as funções contraídas que possuam o mesmo momento angular, mas com coeficientes de contração distintos. Por exemplo, uma base 10s contraída para 3s tem a forma [32]:

$$\begin{aligned}\chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} b_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_3(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i(PGTO)\end{aligned}\tag{4.10}$$

Há vários conjuntos de bases de contração segmentada na literatura, dentre eles, temos: conjuntos de base XZP e AXZP ($X = D, S, T, Q, 5$) de Jorge e colaboradores [34]; Canal e colaboradores [10], Barbieri e colaboradores [4], Muniz e colaboradores [48], Fantin e colaboradores [19], Camiletti e colaboradores [8], Oliveira e Jorge [49], Camiletti e colaboradores [9]; os conjuntos de base STO-nG (que consistem de n Gaussianas primitivas cujos expoentes são determinados para ajustar os STO [27] e que também são abordados por Morgon e Custódio [47]); conjuntos de base de valência separada k-nlmG (3-21G [5], [28] e 3-311G [38]), neste último há possibilidade de adição de funções difusas [23] e/ou de polarização [22]); conjunto de bases tipo Dunning-Huzinaga (DH), [16] (deduz-se esquemas de contração a partir das GTO primitivas de Huzinga); conjuntos de base de Tatewaki [66], a saber, MINI, MIDI e MAXI.

Da mesma forma, há vários conjuntos de bases de contração geral, alguns deles são: Orbitais atômicos naturais (*Atomic Natural Orbitals* - ANO) [1]; conjuntos de correlação consistente, a saber, cc-pVXZ de Dunning [17] e Wilson [71] e aug-cc-pVXZ ($X = D, T, Q, 5, 6$) de Kendall e colaboradores [35].

Algumas funções mais próximas ao núcleo, com expoentes grandes, podem ser inseridas aos conjuntos de base *cc* [73].

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste trabalho propomos um estudo de diferentes esquemas de resfriamento no MCSA usado durante o processo de geração de bases Gaussianas adaptadas para os átomos do 2º, 3º e 4º períodos da Tabela Periódica. Com o objetivo de determinar o esquema de resfriamento estudado mais eficiente e mais eficaz na geração dessas bases, escolhemos uma amostra de átomos em cada período, a saber: 3 átomos (*Li*, *C* e *O*) do 2º período, 3 do 3º período (*Na*, *Si* e *S*) e 4 do 4º período (*K*, *Fe*, *Ge* e *Se*) da Tabela Periódica, perfazendo um total de 10 átomos a serem estudados. Esperamos representar o comportamento médio de todos os átomos desses períodos apenas com os átomos escolhidos.

Um conjunto de bases TZ não contraído foi construído a partir do conjunto de bases TZP de Barbieri e colaboradores [4] e Machado e colaboradores [40]. O conjunto TZ não contraído pode ser obtido, retirando as funções de polarização e desfazendo as contrações do conjunto TZP mencionado. As bases geradas neste trabalho para os 10 átomos escolhidos, são construídas com o mesmo número de funções Gaussianas primitivas do conjunto TZ em cada simetria atômica considerada. O conjunto TZ não contraído, definido como acima, é um conjunto de bases totalmente otimizadas, em que todos os expoentes são otimizados individualmente utilizando como partida as bases geradas com o método IGCHF [33]. Neste trabalho, também usamos bases de partida geradas pelo IGCHF, dessa forma, podemos comparar diretamente os resultados teóricos para as energias HF totais obtidos com nossas bases, com os obtidos com as bases pertencentes ao conjunto TZ não contraído.

Utilizamos as bases geradas com o IGCHF para os 10 átomos escolhidos como ponto de partida para geração das nossas bases totalmente otimizadas. A otimização foi realizada por procedimento variacional, com uso do método MCSA para obtenção dos expoentes das funções de base Gaussianas, que minimizam a energia HF total.

Para cada átomo estudamos duas alternativas para o esquema de resfriamento do método MCSA, uma baseada num esquema adaptativo [68] e outra num esquema que chamamos de não adaptativo, embora o último seja uma forma adaptativa da aproximação “dividir e conquistar” [36]. Para uma melhor avaliação de alguns parâmetros (nº de passos

externos e internos) utilizados no método MCSA, criamos 3 versões do esquema de resfriamento adaptativo, diferentes apenas pelos valores atribuídos a esses parâmetros. Por motivo idêntico, criamos 4 versões para o esquema não adaptativo. Para produzir dados suficientes para avaliar a confiabilidade dos procedimentos de otimização baseados em cada alternativa do esquema de resfriamento do método MCSA, repetimos a otimização 20 vezes para cada versão do método MCSA que propomos. Bases de partida idênticas, para cada átomo, foram utilizadas em todas as 20 otimizações de base efetuadas com uma das 7 versões do método MCSA.

As funções utilizadas para variar a temperatura nas otimizações MCSA propostas neste trabalho serão chamadas de Esquema 1 (não-adaptativo) e Esquema 2 (adaptativo).

No estudo do Esquema 1, escolhemos, para cada átomo, as temperaturas final e inicial, os coeficientes de variação para cada intervalo de temperatura (tomados entre as temperaturas inicial e final), e o número de passos internos (l) e externos (n). A escolha do número de passos foi feita com intenção de observarmos a sensibilidade do método com relação à alterações nas quantidades de passos internos e externos. Com o Esquema 1, as otimizações foram feitas implementando os seguintes conjuntos de passos externos e internos: $\{200, 35\}$ ¹, $\{100, 25\}$, $\{100, 35\}$, $\{100, 45\}$. Os valores das temperaturas final e inicial escolhidos foram $40K$ e $800K$, respectivamente.

A função que usamos para regular o decréscimo de temperatura para o Esquema 1 (não adaptativo), proposta neste trabalho foi ²:

$$T_n = \frac{162,5839}{\ln(0,1144815n + 1)}, \quad (5.1)$$

na qual n representa o número de passos externos.

Essa função ³ produz um decréscimo mais rápido de temperatura nos passos iniciais do processo de resfriamento e um decréscimo lento de temperatura nos passos finais deste processo.

A variação da temperatura está vinculada à variação de n , que é o número inteiro que varia de 1 até n_{max} (está vinculado ao *loop* externo do algoritmo MCSA). Em nosso trabalho usamos n_{max} igual a 100 ou 200. A curva gerada pela equação (5.1) com n variando entre 1 e 200 é mostrada na figura 5.1. É interessante olhar para o processo de arrefecimento nas faixas de intervalo que concentramos nossos estudos. Na figura 5.1 (gráfico da equação (5.1)) podemos observar o decréscimo vagaroso de temperatura nos últimos passos considerados. Vemos então que o Esquema 1 expõe a amostra a uma queda acentuada de temperatura nos primeiros passos e passa a maior parte do processo incrementando pequenas variações de temperatura até o fim da otimização. Conforme

¹ $\{n, l\}$, onde $\{n = \text{número de passos externos}, l = \text{número de passos internos}\}$

²Uma adaptação nas constantes foi feita para que o valor de T_{200} correspondesse a $40K$.

³proposta com a colaboração do professor Mauro César Martins Campos do departamento de Estatística da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

o número de passos n cresce, as variações de temperatura se tornam cada vez menores. Quando analisamos os últimos 100 passos do Esquema 1, percebemos esse comportamento com clareza.

No esquema de resfriamento adaptativo (Esquema 2) a temperatura depende diretamente da base parcial, ou seja, da base gerada até o passo anterior. Usamos a expressão para temperatura proposta por [69]:

$$T_{n+1} = \frac{3\sigma T_n}{3\sigma + T_n \ln(1, 1)} \quad (5.2)$$

em que σ representa o desvio padrão calculado a cada passo tendo-se em vista os valores da última iteração.

O desvio padrão da equação (5.2) depende da temperatura do passo anterior e é recalculado a cada passo. O número total de passos externos é feito com base nesse desvio padrão. Nomeamos de adaptativo e não adaptativo, em referência à forma da função que regula o decréscimo de temperatura. A cada iteração, o Esquema 2, equação (5.2), “se adapta”, de acordo com o desvio padrão calculado na iteração anterior.

Triki [68] mostra que com o uso de novas regras de decremento equivalentes às originais, os esquemas de resfriamento adaptativos clássicos propostos para o método MCSA por van Laarhoven [69], Otten [50] e Huang [30], possuem esquemas de resfriamento também equivalentes.

Os resultados de nossas otimizações podem ser sintetizados nos gráficos e tabelas apresentados neste capítulo. Todos os valores de energia HF total apresentados neste capítulo são dados em Hartree.

Na Tabela 5.1, a primeira coluna mostra o átomo analisado. A segunda coluna apresenta, além do espaço destinado à comparação entre as diferenças dos melhores resultados obtidos com os dois Esquemas estudados, as siglas “MR” e “MRO” que significam; “Melhores Resultados” e “Melhores Resultados para o Outro Esquema”, respectivamente. A terceira coluna (Energia HF Média/Esquema) mostra os resultados correspondente às melhores médias e o Esquema que gerou este melhor resultado, além das diferenças de energia entre as melhores médias de energia HF total advindas dos Esquemas 1 e 2. A quarta coluna contém resultados análogos aos da coluna anterior, porém, os resultados são referentes à confiabilidade. Para nós, confiabilidade é a diferença entre o maior e o menor resultado de energia HF atômica total obtidos nas vinte otimizações.

Por exemplo, examinando Li , na Tabela 5.1, temos que; a menor média de energia total HF (MR) encontrada foi $-7,43256262$ Hartree. Este resultado foi obtido através do Esquema 1, quando este fora regulado com 45 passos internos e 100 passos externos (uma das quatro versões do Esquema 1), o que totaliza 4500 passos. Ainda analisando o Li na Tabela 5.1, a terceira coluna mostra também que o menor resultado de energia obtido com o outro Esquema (MRO), neste caso, o Esquema 2, foi $-7,43243658$ Hartree, quando este fora regulado com 35 passos internos, neste caso, o número médio de passos realizados foi

22. A diferença entre os melhores resultados obtidos com os esquemas 1 e 2 foi 0,00012604 Hartree. Logo, a melhor média de energia total HF para o Li foi obtida com 4500 passos (produto 100x45), a melhor média com o outro Esquema (neste caso o Esquema 2) foi obtida com 770 passos (produto 22x35) e a diferença entre essas duas melhores médias é de 0,00012604 Hartree. Raciocina-se analogamente para a confiabilidade.

Sobre os dados da Tabela 5.1 obtidos através do Esquema 2, o número total de passos que o Esquema 2 executou para fornecer a melhor média de energia total HF para o Li foi 770. Como não regulamos, a priori o número de passos externos do Esquema 2, consideramos os valores médios das vinte rodadas para representar o número total de passos externos para cada versão deste Esquema. No caso dos 770 passos executados, houve 35 passos internos e um valor médio de 22 passos externos ($\{22, 35\}$). Para a análise da confiabilidade que o Esquema 2 produziu para o Li , o total de 990 passos é resultado de 45 passos internos e 22 passos externos. Para o C , o Esquema 2 gerou os melhores resultados, com a versão de 45 passos internos e uma média de 78 passos externos, resultando um total de 3510 passos. Para o O a versão do Esquema 2 configurada com 45 passos internos executou, em média 126 passos externos, perfazendo um total de 4410 passos. Essa versão produziu o melhor resultado de energia HF total dentre as versões do Esquema 2, e a maior confiabilidade dentre os dois Esquemas estudados.

A Tabela 5.2 mostra que o Esquema 2 foi mais eficaz para a maioria dos átomos. Todavia a eficiência computacional do esquema adaptativo ficou comprometida quando comparada àquelas produzidas pelo Esquema 1. Para o Si o número total de passos executados para fornecer a melhor média de energia total HF foi 32085, que corresponde à versão do Esquema 2 configurada com 45 passos internos; e que, neste caso, executou 713 passos externos, em média. A melhor energia obtida para o S foi através da versão do Esquema 2 configurada com 35 passos internos, e que neste caso, executou 421 passos, em média; o que totaliza 14735 passos. Quando comparamos os melhores valores de energia gerados para estes dois átomos com os melhores valores obtidos pelo Esquema 1, notamos que tal Esquema produz valores de energia que diferem dos valores obtidos com o Esquema 2 na quarta casa decimal. Contudo, o Esquema 1 é, notadamente, mais eficiente; visto que para o Si o melhor valor foi obtido com a versão configurada com 45 passos internos e 100 passos externos, e para o S , o melhor valor foi obtido com a versão configurada com 35 passos internos e 100 passos externos. Examinando o Na , vemos que o Esquema 1 foi, além de mais eficaz, mais eficiente computacionalmente do que o Esquema 2. A melhor energia obtida com o Esquema 2 para o Na foi produzida com a versão configurada com 45 passos internos, que neste caso executou 322 passos externos em média; por isso o total de 14490 passos. A maior confiabilidade que o Esquema 2 produziu para o Na foi obtida com a versão configurada com 25 passos internos, que neste caso executou 279 passos externos em média.

Os dados da Tabela 5.3 mostram que o Esquema 2 foi mais eficaz para os átomos do

4° período. Porém, nota-se que foi necessário um número total de passos relativamente grande. As versões do Esquema 1 que produziram os melhores valores de energia para esses átomos e que diferem dos valores de energia otimizados a partir do Esquema 2 na terceira casa decimal para o *Fe*, *Ge* e *Se*, e na quarta casa decimal para o *K*, foram configuradas com 35 passos internos e 200 passos externos. Esses dados mostram que os átomos da nossa amostra com maior número atômico executam, em média, muito mais passos do que o total realizado com as versões do Esquema 1.

Os resultados de confiabilidade presentes nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, gerados a partir das tabelas contendo os valores de energia HF total das vinte rodadas (mostradas nos apêndices), mostram que a maior diferença entre o maior e menor valor de energia está, no máximo, na terceira casa decimal, e em média está na quarta casa decimal. Além disso, a diferença de confiabilidade dos Esquemas 1 e 2 são pequenas, ou seja, em média na quarta casa decimal.

Sobre a eficácia dos Esquemas analisados neste trabalho, vamos comparar as melhores médias obtidas com os valores de partida (energia inicial do processo de otimização), com o limite numérico HF [7] e com uma base TZ não contraída otimizada por outro método ⁴.

A Tabela 5.4 mostra os melhores resultados obtidos com os Esquemas estudados, o tamanho da base utilizada e os resultados obtidos a partir da base TZ não contraída.

Analisando a Tabela 5.4, vemos que para o *Li*, o resultado obtido com a base TZ não contraída é $-7,432551435$ Hartree, nosso valor de partida (advindo do método IGCHF), foi $-7,432363591$ Hartree. O valor numérico HF para a energia total é $-7,432726927$ Hartree [7]. A melhor média obtida com o Esquema 1 para a energia HF total foi $-7,43256262$ Hartree, já para o Esquema 2, a melhor média de energia HF total foi $-7,43243658$ Hartree. A melhor média obtida para o *Li*, presente nas Tabelas 5.1 e 5.4, melhorou cerca de duas unidades na quarta casa decimal, com relação ao valor de partida; e foi melhor do que o valor da base TZ não contraída, otimizada por um outro método, cerca de uma unidade na quinta casa decimal.

Ainda na Tabela 5.4, vemos que para o *S*, por exemplo, o valor obtido com a base TZ é $-397,5015633$ Hartree, nosso valor de partida (advindo do método IGCHF), foi $-397,4980097$ Hartree. O valor numérico HF para a energia total é $-397,5048958$ Hartree [7]. A melhor média obtida para o *S*, presente nas Tabelas 5.2 e 5.4, melhorou cerca de três unidades na terceira casa decimal, com relação ao valor de partida; e foi pior do que o valor da base TZ não contraída, otimizada por um outro método, cerca de cinco unidades na quarta casa decimal.

Para o átomo da nossa amostra com maior número atômico, o *Se*, o resultado obtido com a base TZ não contraída foi $-2399,847251$ Hartree, nosso valor de partida (advindo do método IGCHF), foi $-2399,817286$ Hartree. O valor numérico HF para a energia total

⁴Para todos os átomos utilizaremos essa mesma base para comparar os valores de energia total HF.

é $-2399,867611$ Hartree [7]. A melhor média obtida para o *Se*, presente nas Tabelas 5.3 e 5.4, melhorou cerca de duas unidades na segunda casa decimal, com relação ao valor de partida; e foi pior do que o valor da base TZ não contraída, otimizada por um outro método, cerca de nove unidades na terceira casa decimal.

É interessante observar que a maior confiabilidade e a diferença de confiabilidade entre os Esquemas possui ordem de grandeza menor que a melhora de energia com relação ao valor de partida. Logo, temos a garantia de que a variação de energia observada entre as vinte execuções do método para cada átomo não compromete as análises feitas para a energia total. Comparando nossos resultados de energia total HF com os obtidos através da base TZ extraída da TZP otimizada por outro método, Barbieri (2006) e Machado (2009), notamos que a maior diferença encontrada está na terceira casa decimal. Tendo em vista os valores pequenos dos coeficientes de variação (calculados pelas tabelas dos apêndices), vemos que as médias encontradas representam muito bem o conjunto de valores, ou seja, as diferenças entre os maiores e os menores valores de energia total encontrados para as diversas versões dos Esquemas 1 e 2 são muito pequenas (ver tabelas 5.1, 5.2 e 5.3).

Os gráficos que exibem a variação de temperatura dos Esquemas 1 e 2 foram construídos a partir das rodadas que forneceram os valores de energia total HF mais próximos da média. Para o Esquema 1, a função é a mesma para todos os átomos e para todas as versões do Esquema. Já para o Esquema 2, o decréscimo de temperatura depende das escolhas que foram feitas para os valores dos coeficientes de variação em cada intervalo de temperatura escolhido entre as temperaturas final e inicial. No intervalo de temperatura otimizado ($880K$ a $40K$) fizemos, para o Esquema 2, a seguinte escolha dos coeficientes de variação: 0,1 (para a região entre $800K$ e $675K$); 0,07 (para a região entre $675K$ e $550K$); 0,03 (para a região entre $550K$ e $425K$); 0,01 (para a região entre $425K$ e $300K$); 0,005 (para a região entre $300K$ e $175K$) e 0,001 (para a região entre $175K$ e $40K$).

Os gráficos que mostram o decréscimo de temperatura do Esquema 2 apresentam derivada descontínua em pontos muito próximos onde essas mudanças de coeficientes de variação ocorrem; vê-se isso facilmente quando olhamos para os átomos cujo número médio de passos com o Esquema 2 é relativamente maior. Este coeficiente de variação tem relação direta com o tamanho do intervalo onde os números aleatórios são produzidos. Os três gráficos de temperaturas apresentados correspondem aos átomos que, dentro da nossa amostra, apresentam números atômicos representativos, o *Li* é o menor deles, o *S*, é aproximadamente intermediário e o *Se* é o átomo com maior número atômico dentro da amostra estudada. Porém, analisamos todos os gráficos, e os átomos do mesmo período apresentam gráficos de temperatura muito próximos das curvas mostradas nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

A partir da observação dos gráficos mostrando a otimização da energia para os átomos estudados notamos que, principalmente para os átomos com maior número atômico, há

uma grande quantidade de passos externos em que não há alteração da energia inicial, ou seja, durante esses passos, nenhuma energia melhor do que a inicial é encontrada (para o Esquema 1, a repetição ocorreu de maneira quase uniforme para todos os átomos sendo que, para a versão com 200 passos externos, teve repetição em cerca 50% dos passos, em média; já as versões com 100 passos externos tiveram a energia inicial repetida em 25%, em média, dos passos). Dessa forma, a partir de um estudo mais aprofundado da variação da temperatura inicial para cada átomo, o Esquema 2 pode tornar-se mais eficiente. A cada otimização completada, registramos, além do número total de passos, a quantidade de passos externos em que a energia inicial se repetiu no Esquema 2. Para o *Li* a energia inicial HF se repetiu, em média, durante sete passos. Para o *C* a repetição foi de 18 passos, em média. Para o *O*, a energia inicial se repetiu, em média, durante os 45 primeiros passos. Para o *Na*, essa repetição inicial da energia foi de 80 passos, em média. Para o *Si* a mesma repetição ocorreu durante os 110 primeiros passos, em média. Para o *S*, a energia inicial se repetiu durante os 220 primeiros passos, em média. Para o *K* essa repetição de energia inicial ocorreu durante os 420 primeiros passos. Para o *Fe*, a repetição inicial do valor da energia ocorreu durante os 700 primeiros passos, em média. Para o *Ge*, a repetição inicial do valor da energia ocorreu, em média, durante os 1200 primeiros passos. Para o *Se* a repetição inicial do valor da energia ocorreu durante os 1200 primeiros passos.

Sabendo a partir do passo, no qual, em média, a energia começa a variar, obtemos a temperatura média que corresponde à este número de passos através dos gráficos de temperatura que foram construídos. Observamos os seguintes valores para essas temperaturas: Para o *Li*, $T = 375K$; para o *C*, $T = 450K$; para o *O*, $T = 150K$; para o *Na*, $T = 650K$; para o *Si*, $T = 650K$; para o *S*, $T = 650K$; para o *K*, $T = 250K$; para o *Fe*, $T = 200K$; para o *Ge*, $T = 450K$; para o *Se*, $T = 500K$. Com essas informações, construímos o gráfico da figura 5.15. Este gráfico mostra essa temperatura (onde a energia HF total começa a mudar efetivamente) não possui uma dependência trivial com o número atômico; de modo que não fica evidente uma fórmula direta que represente essa variação, porém o gráfico mostrado pode permitir uma estimativa de previsão para os valores dessas temperaturas para os demais átomos dos períodos estudados. Todavia, temos um indicativo de que a temperatura inicial $800K$ retardou o processo de otimização para o Esquema 2 (principalmente para os átomos mais pesados). Uma escolha mais adequada do valor inicial de temperatura para este Esquema, garantiria uma redução do total de passos externos. Claramente, essas análises não são imediatas ou mesmo intuitivas; para resultados concretos sobre esta questão, é necessário um outro estudo explorando essa escolha da temperatura inicial para o Esquema 2.

Com o intuito de estimar a possibilidade de tornar o Esquema 2 mais eficiente, faremos no parágrafo seguinte um pequeno cálculo para tratar de uma expectativa com relação à eficiência do Esquema 2.

A Tabela 5.1 mostra que a melhor média da energia HF total para o *Li* foi obtida com o Esquema 1, em um total de 4500 passos. O melhor valor da energia HF total, obtida com o Esquema 2, executou um total de 770 passos; 35 passos internos e 22 passos externos. Como, em média, a mudança de energia para o *Li*, no processo de otimização, ocorreu, após os 7 primeiros passos (ver figura 5.2), analisando a figura 5.12, notamos que a temperatura correspondente ao sétimo passo é cerca de $375K$, logo, esperamos que uma escolha mais adequada da temperatura inicial, no caso do *Li*, em torno de $375K$ (figura 5.15), faria com que, em média, o número de passos externos caísse para 15 passos. Com isso a otimização ocorreria em 525 passos, sendo 35 internos e 15 externos. Raciocinando da mesma forma para os demais átomos da amostra do 2° período da Tabela Periódica, não encontraremos mudanças significativas na quantidade total de passos. Essas mudanças tornam-se relevantes para os átomos da nossa amostra com maior número atômico. Para o *S*, a Tabela 5.2 mostra que o melhor resultado da energia HF total obtida com o Esquema 2 executando-se um total de 14735 passos. Tendo em vista a figura 5.15, uma escolha mais adequada da temperatura inicial para o *S*, seria em torno de $560K$; com essa escolha, esperamos que a quantidade média de 220 passos externos em que a energia inicial se repete seja suplantada. Logo, a otimização, neste caso, teria ao invés de 440 passos externos em média (figura 5.7) 220 passos externos e um total de 7700 passos, ao invés de 15400 passos. Grande melhora na eficiência do Esquema 2 é observada também para o *Se*. Como visto na Tabela 5.3, o melhor valor da energia total HF para este átomo foi obtida com a versão de 45 passos externos, que neste caso, executou, em média, 2244 passos externos. Para construirmos o gráfico da figura 5.15 identificamos que a energia inicial se repete, em média, para o *Se*, durante os 1200 primeiros passos (figura 5.11), e esta quantidade de passos, corresponde a uma temperatura de aproximadamente $450K$, na curva de temperatura do Esquema 2 (figura 5.14). Ou seja, se a temperatura inicial for regulada aproximadamente com este valor para o *Se*, esperamos, em média, que sejam executados 1090 passos externos ao invés de 2290. Logo, o total de passos, neste caso seria, 38150, sendo 35 internos e 1090 externos, ao invés de 80150; ou seja, cerca de 47% dos passos executados originalmente.

Estas análises mostram que seria possível aumentar a eficiência do Esquema 2, todavia, para a amostra de átomos do 2° período o número total de passos realizados, em média, para fornecer as melhores energias com o Esquema 2, são da mesma ordem de grandeza que o número de passos que produziu os melhores resultados de energia com o Esquema 1. Para os átomos com maior número atômico, essa nova regulagem de temperatura inicial poderia reduzir o total de passos em cerca de 50% (como estimado anteriormente para o *Se*), o mesmo sendo válido para os demais átomos da amostra do 4° período da Tabela Periódica. Contudo permanecendo bem acima do número de passos usado no Esquema 1.

Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Química Quântica Computacional ligado ao Departamento de Física da UFES. Os cálculos das energias atômicas HF totais

foram realizados com o programa ATOMSCF [11] e diferentes versões do método MCSA, uma para o esquema adaptativo e outra para o não adaptativo foram programadas no software “Mathematica”.

Tabela 5.1: Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 2° período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).

Átomo		Energia HF Média / Esquema	Confiabilidade / Esquema
Li	MR	-7,43256262 / 1 {100, 45}	0,00006445 / 2 {22, 45}
	MRO	-7,43243658 / 2 {22, 35}	0,00006512 / 1 {100, 35}
	Diferenças	0,00012604	0,00000067
C	MR	-37,68727277 / 1 {100, 35}	0,00015566 / 1 {100, 25}
	MRO	-37,68715949 / 2 {78, 45}	0,00021663 / 2 {78, 45}
	Diferenças	0,000113283	0,00006097
O	MR	-74,806324672 / 1 {100, 45}	0,00029126 / 2 {126, 35}
	MRO	-74,806152536 / 2 {126, 35}	0,00031568 / 1 {200, 35}
	Diferenças	0,00017214	0,00002442

Tabela 5.2: Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 3° período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).

Átomo		Energia HF Média / Esquema	Confiabilidade / Esquema
Na	MR	-161,85690091 / 1 {200, 35}	0,0005805 / 1 {200, 35}
	MRO	-161,85671505 / 2 {322, 45}	0,00069249 / 2 {279, 25}
	Diferenças	0,00018587	0,000112
Si	MR	-288,84941869 / 2 {713, 45}	0,00180269 / 2 {625, 35}
	MRO	-288,84890205 / 1 {100, 45}	0,00286990 / 1 {100, 25}
	Diferenças	0,000516645	0,0010672
S	MR	-397,501021571 / 2 {421, 35}	0,00014924 / 2 {411, 25}
	MRO	-397,500912460 / 1 {100, 35}	0,00063080 / 1 {100, 25}
	Diferenças	0,000109111	0,00048156

Tabela 5.3: Comparação entre os melhores resultados obtidos com os Esquemas 1 e 2 para a amostra do 4º período (Energias e Confiabilidade dadas em Hartree).

Átomo		Energia HF Média / Esquema	Confiabilidade / Esquema
K	MR	-599,16215633 / 2 {701, 45}	0,00069370 / 1 {200, 35}
	MRO	-599,16156722 / 1 {200, 35}	0,00122625 / 2 {701, 45}
	Diferenças	0,00058911	0,00053255
Fe	MR	-1262,43182910 / 2 {1537, 45}	0,001464 / 2 {1537, 45}
	MRO	-1262,43056645 / 1 {100, 45}	0,002254 / 1 {100, 35}
	Diferenças	0,00126265	0,00079
Ge	MR	-2075,3352245 / 2 {2095, 45}	0,00393199 / 2 {1608, 25}
	MRO	-2075,3325448 / 1 {200, 35}	0,00398500 / 1 {100, 45}
	Diferenças	0,0026797	0,000053
Se	MR	-2399,83868281 / 2 {2244, 35}	0,00331800 / 2 {1895, 25}
	MRO	-2399,83582301 / 1 {200, 35}	0,01088500 / 1 {100, 35}
	Diferenças	0,00285979	0,007567

Tabela 5.4: Energias totais HF (em Hartree) para o estado fundamental dos átomos de *Li, C, O, Na, Si, S, K, Fe, Ge, Se*.

Átomo	Tamanho	Energia Inicial	MR Esq1	MR Esq2	TZ não contraída
Li	(10s)	-7,432363591	-7,43256262	-7,43243658	-7,432551435
C	(10s 6p)	-37,68662023	-37,68727277	-37,68715949	-37,68668431
O	(10s 6p)	-74,80502741	-74,80632467	-74,80615254	-74,80753711
Na	(13s 10p)	-161,8550202	-161,8569009	-161,8567151	-161,8565192
Si	(13s 10p)	-288,8217929	-288,8489021	-288,8494187	-288,8512416
S	(13s 10p)	-397,4980097	-397,5009125	-397,5010216	-397,5015633
K	(16s 13p)	-599,1602466	-599,1615672	-599,1621563	-599,1626408
Fe	(16s 13p 6d)	-1262,423383	-1262,43056645	-1262,43182910	-1262,43617
Ge	(16s 13p 6d)	-2075,316385	-2075,332545	-2075,335225	-2075,338449
Se	(16s 13p 6d)	-2399,817286	-2399,835823	-2399,838683	-2399,847251

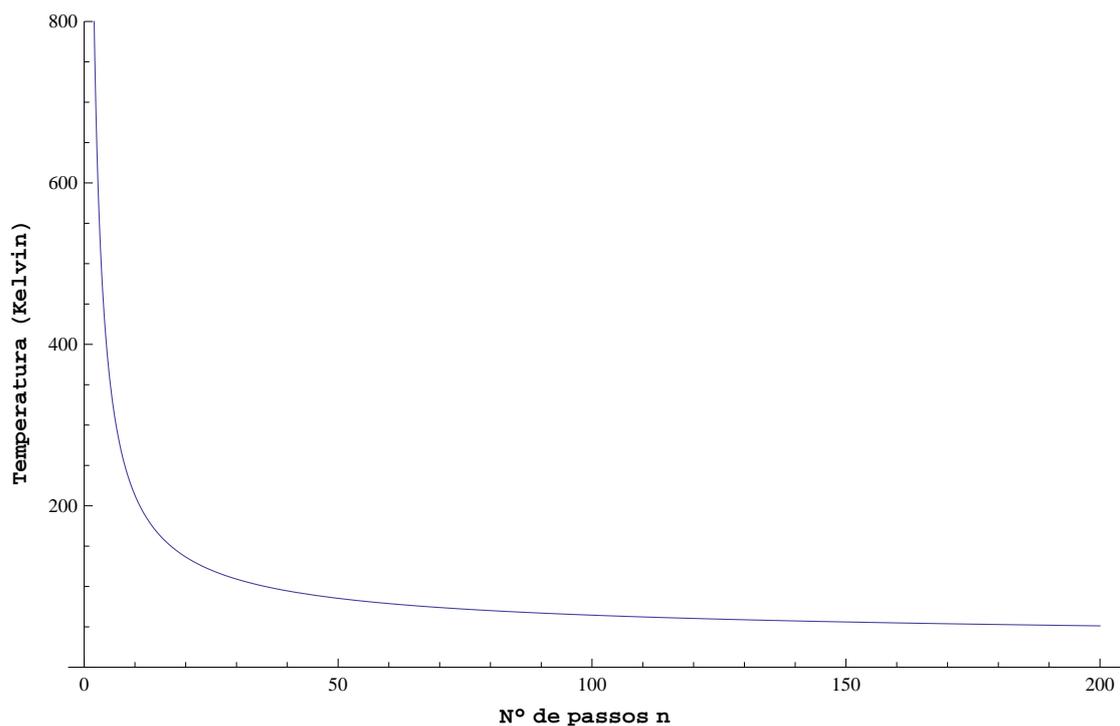


Figura 5.1: Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o Esquema 1.

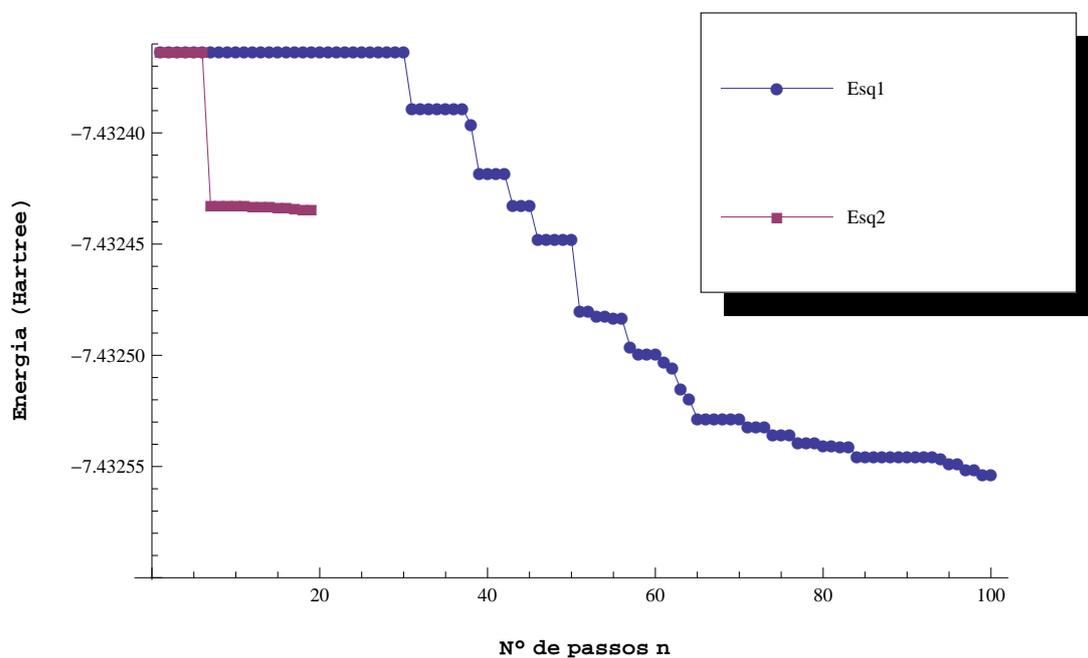


Figura 5.2: Variação da energia total HF (em Hartree) para do *Li* obtida na rodada 9 do Esquema 1 {100, 35} e na rodada 8 do Esquema 2 com 35 passos internos.

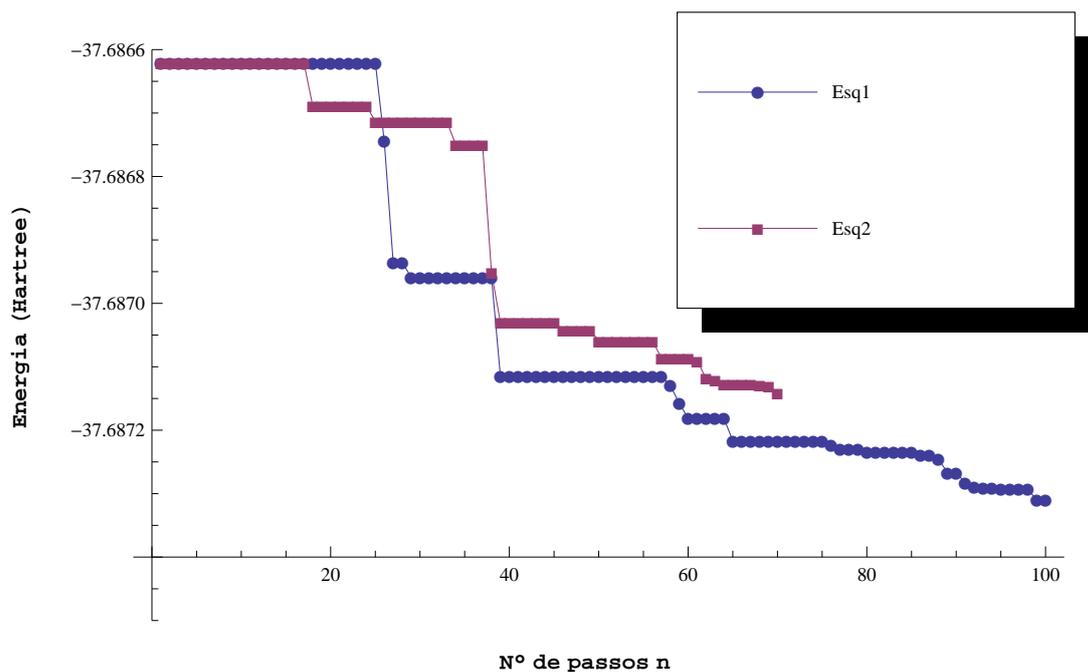


Figura 5.3: Variação da energia total HF (em Hartree) para o C obtida na rodada 4 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 9 do Esquema 2 com 25 passos internos.

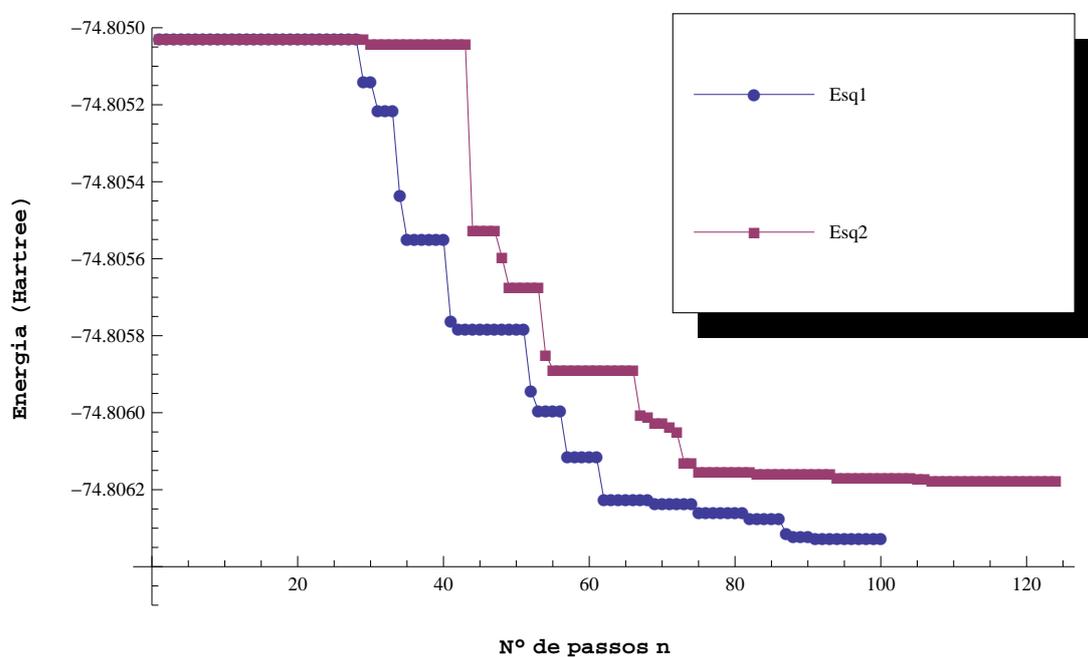


Figura 5.4: Variação da energia total HF (em Hartree) para o O obtida na rodada 11 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 18 do Esquema 2 com 25 passos internos.

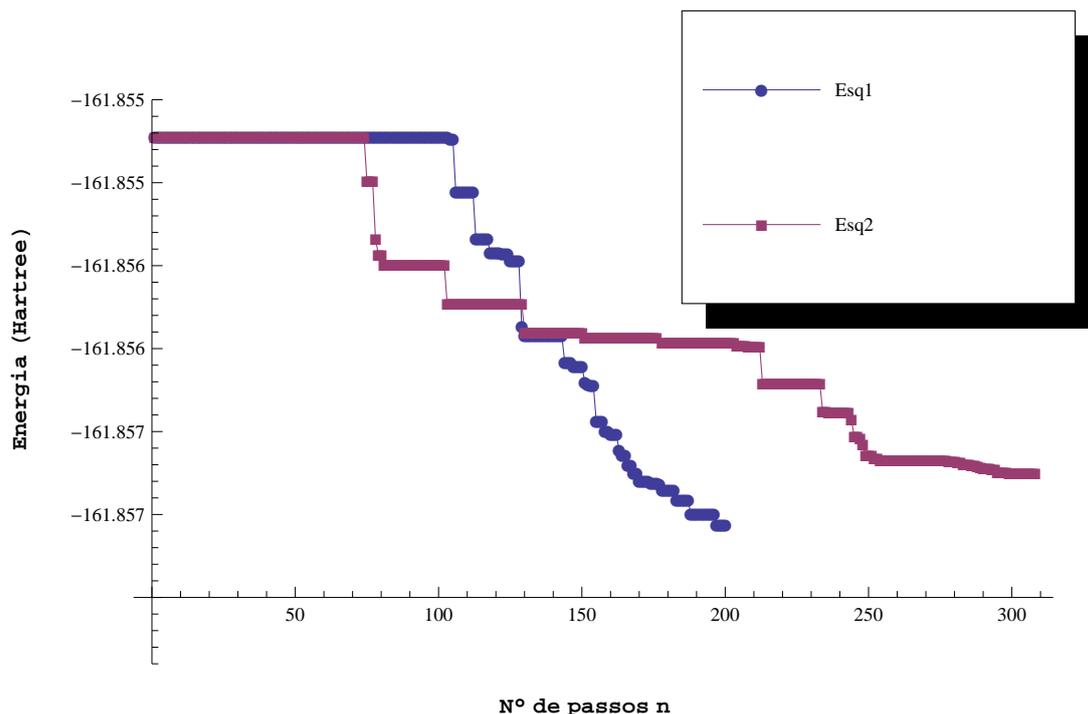


Figura 5.5: Variação da energia total HF (em Hartree) para o Na obtida na rodada 4 do Esquema 1 $\{200, 35\}$ e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.

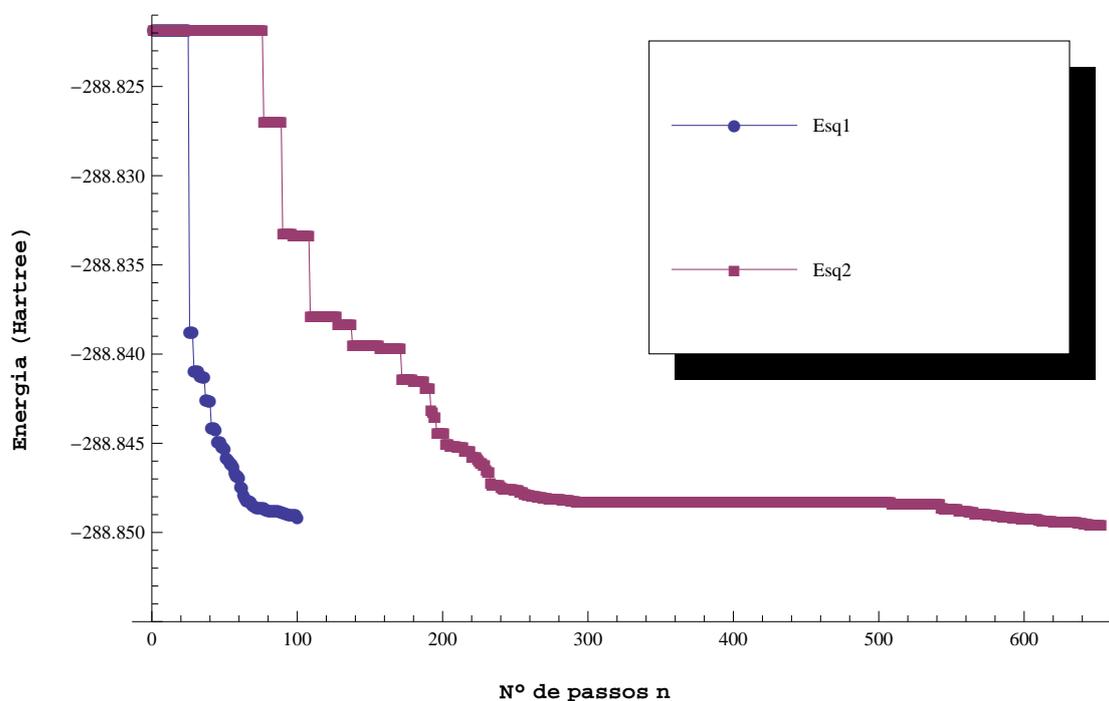


Figura 5.6: Variação da energia total HF (em Hartree) para o Si obtida na rodada 11 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 6 do Esquema 2 com 45 passos internos.

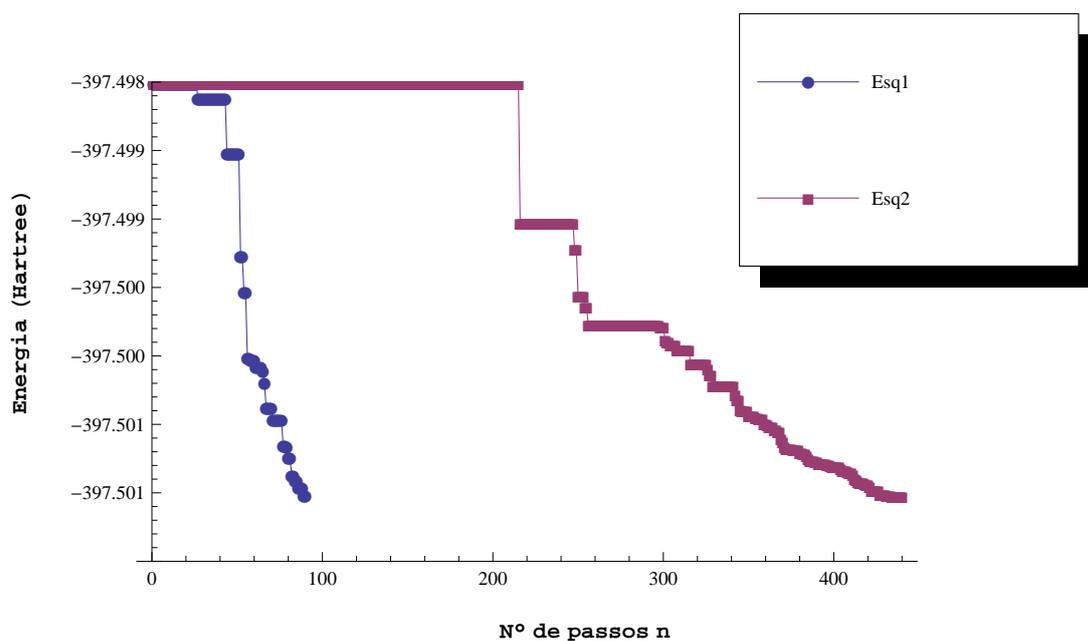


Figura 5.7: Variação da energia total HF (em Hartree) para o S obtida na rodada 17 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.

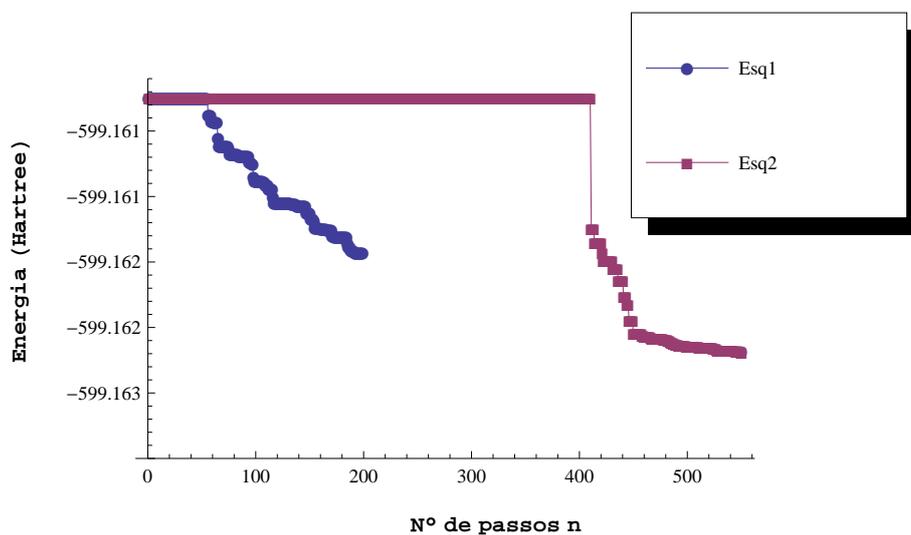


Figura 5.8: Variação da energia total HF (em Hartree) para o K obtida na rodada 9 do Esquema 1 $\{200, 35\}$ e na rodada 17 do Esquema 2 com 35 passos internos.

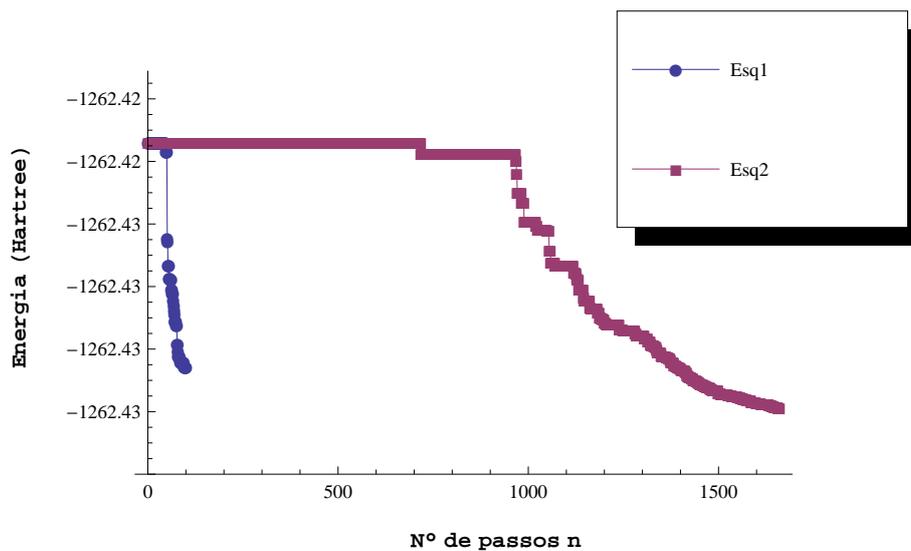


Figura 5.9: Variação da energia total HF (em Hartree) para o *Fe* obtida na rodada 14 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 10 do Esquema 2 com 45 passos internos.

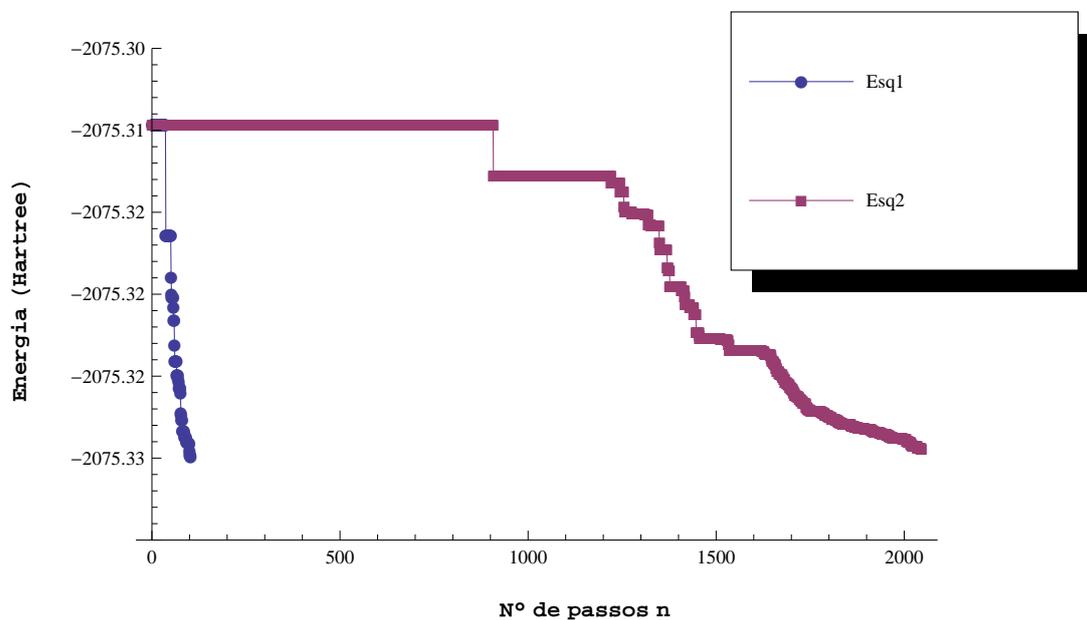


Figura 5.10: Variação da energia total HF (em Hartree) para o *Ge* obtida na rodada 15 do Esquema 1 {100, 45} e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.

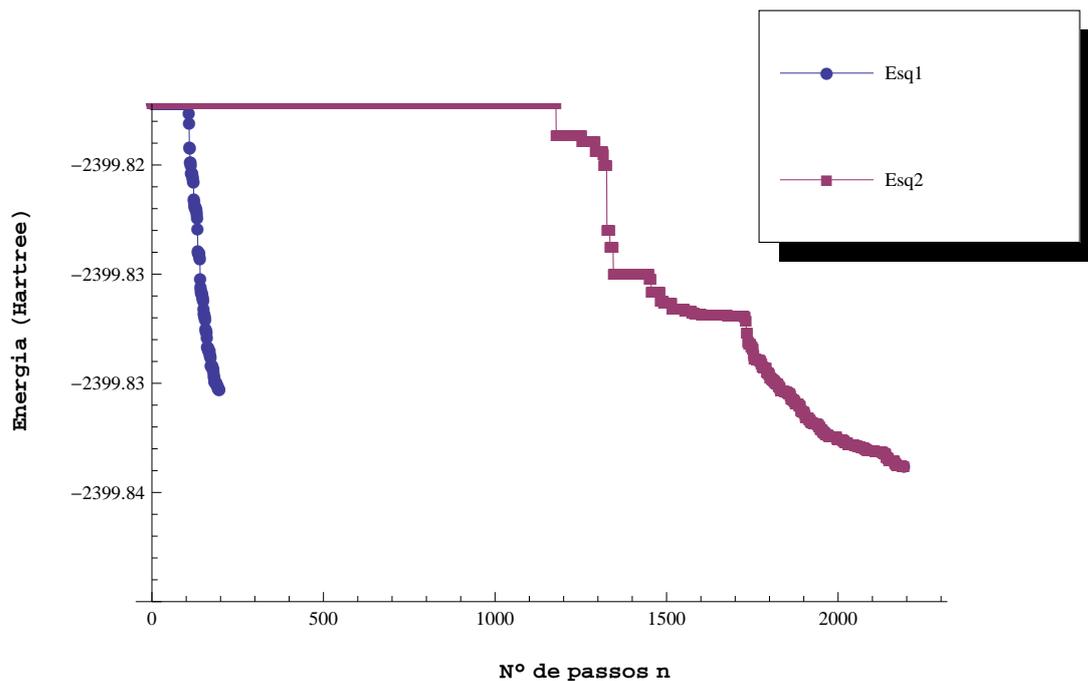


Figura 5.11: Variação da energia total HF (em Hartree) para o *Se* obtida na rodada 10 do Esquema 1 {200, 35} e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.

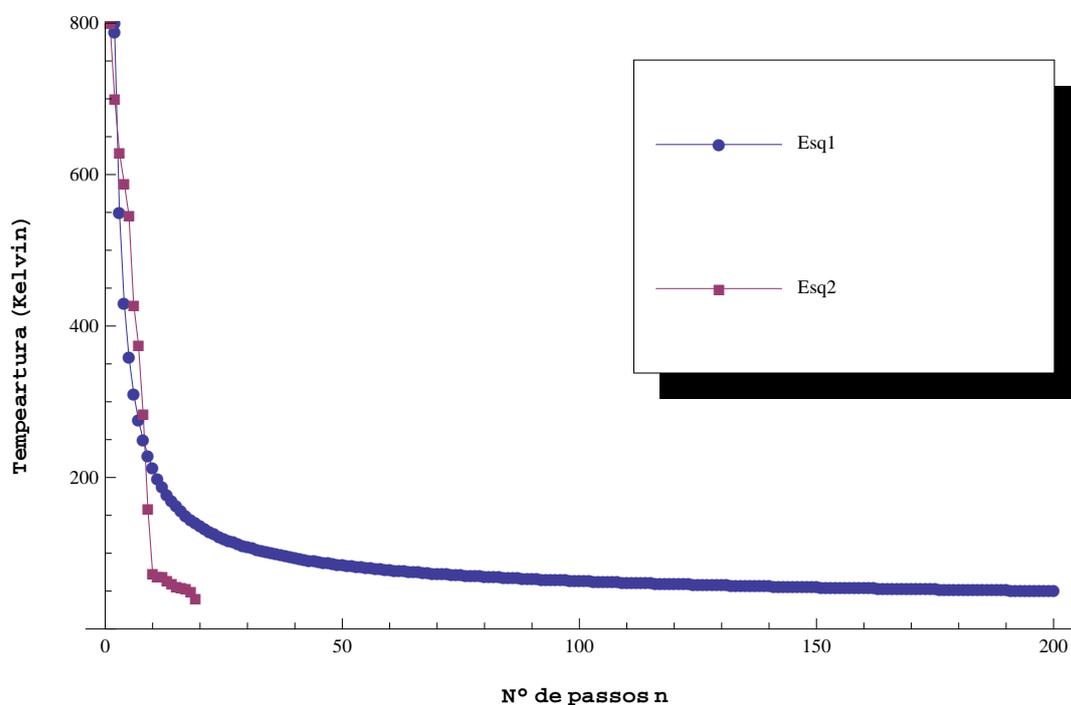


Figura 5.12: Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o *Li* obtida na rodada 9 do Esquema 1 {100, 35} e na rodada 8 do Esquema 2 com 35 passos internos.

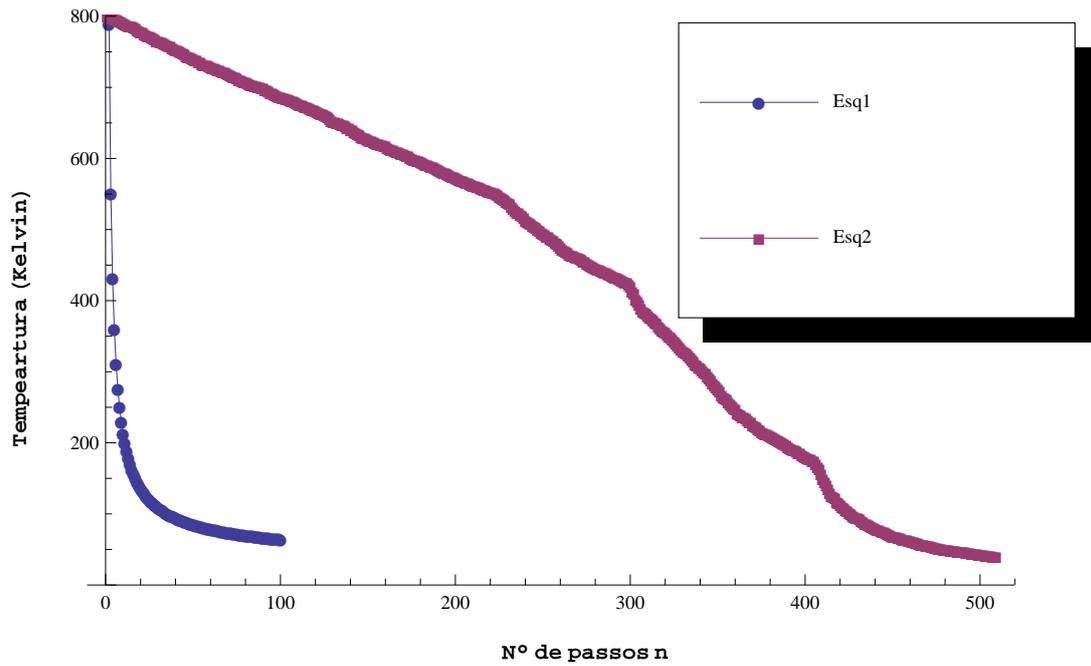


Figura 5.13: Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o S obtida na rodada 17 do Esquema 1 $\{100, 45\}$ e na rodada 6 do Esquema 2 com 35 passos internos.

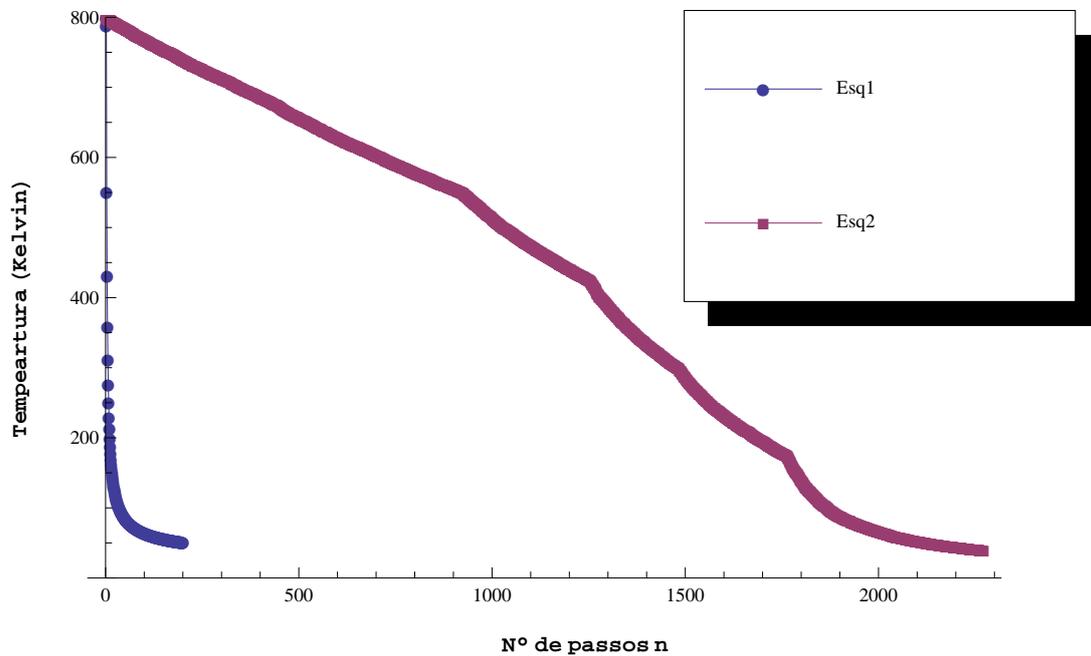


Figura 5.14: Variação do parâmetro temperatura (em Kelvin) para o Se obtida na rodada 10 do Esquema 1 $\{200, 35\}$ e na rodada 14 do Esquema 2 com 45 passos internos.

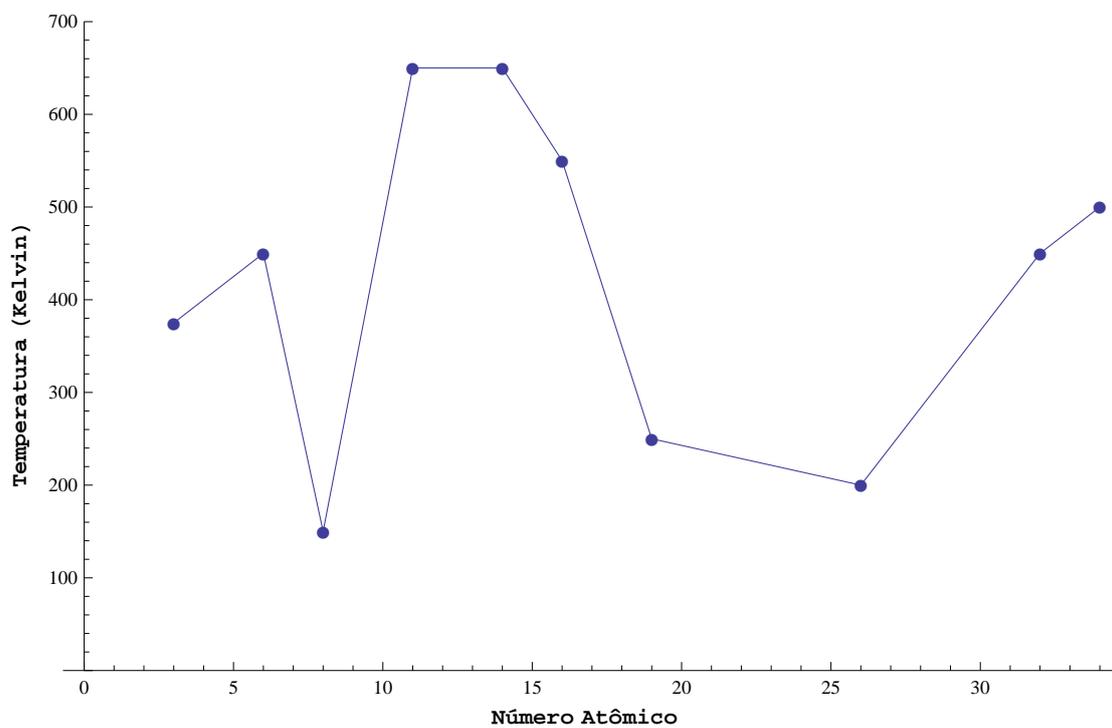


Figura 5.15: Valores do parâmetro temperatura (em Kelvin) correspondentes às primeiras mudanças no valor da energia HF total para o Esquema 2 em função do número atômico Z .

Capítulo 6

Conclusões

A partir dos resultados apresentados no capítulo anterior constatamos que os Esquemas de resfriamento 1 e 2 estudados, em suas respectivas versões do método MCSA, são precisos, ou seja, a diferença entre os valores de energia HF total obtidos, nas vinte otimizações realizadas (valores presentes nos apêndices), são pequenas, o que resulta na boa confiabilidade exposta nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

As médias dos vinte resultados obtidos para as energias HF totais de cada átomo estudado (ver tabelas nos apêndices) são, para cada versão que propomos do método MCSA, comparáveis aos valores obtidos com a base TZ não contraída de mesmo tamanho, construída a partir das bases TZP (Barbieri - 2006 [4] e Machado - 2009 [40]). Isso sugere que resultados semelhantes podem ser obtidos para todos os átomos de H até Kr . A Tabela 5.4 mostra que há átomos em que as energias HF totais médias, resultantes da aplicação do método MCSA, com os Esquemas 1 e/ou 2 fornecem resultados de energia HF total melhores que os resultados correspondentes para bases que não foram otimizadas pelo MCSA.

Dentre os Esquemas 1 e 2, o Esquema 1 é, em média, o mais eficiente em termos de custo computacional. Todavia, as Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, mostram a maior eficácia do Esquema 2 na otimização da energia HF total para seis, dos dez átomos estudados. Os resultados de energia HF total otimizadas com cada uma das sete versões dos dois esquemas estudados são relativamente próximos (maior diferença entre as médias = 0,0028598 Hartree, para o Se). O Esquema 1, que chamamos de não adaptativo, apresenta melhor relação entre os aspectos eficiência computacional e eficácia no cálculo da energia HF total, do que o Esquema que chamamos de adaptativo. Logo, o indicamos para aplicações futuras do método MCSA ao processo de geração de bases para átomos de H até Kr .

Após análise dos gráficos das temperaturas produzidas com uso dos Esquemas 1 e 2 propostos, percebemos que temperaturas inicial e final mais adequadas para cada átomo podem ser escolhidas. Com isso, esperamos que uma energia melhor que a inicial seja encontrada já nos primeiros passos externos, e as curvas típicas de arrefecimento [68] ocorreriam na maior parte do processo, não somente nos últimos passos, como mostrado,

por exemplo, na figura 5.14. Além disso, o número de passos com repetição da energia inicial seria pequeno. A partir do gráfico da figura 5.15 verificamos que essas temperaturas (melhores para iniciar o arrefecimento) não variam linearmente com o número atômico. Temperaturas iniciais ideais para cada sistema poderiam corrigir a baixa eficiência computacional relativa observada para o Esquema 2. Sugerimos um estudo mais aprofundado sobre a variação da temperatura inicial ideal para cada sistema para a aplicação do Esquema adaptativo ao método MCSA.

A confirmação da boa qualidade das bases geradas neste trabalho podem ser feitas através da inclusão de funções de polarização e difusas o que possibilita melhor adequação dessas bases para cálculos de propriedades de sistemas moleculares.

Apêndice A

Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 2^o Período

Este apêndice apresenta as tabelas contendo os resultados de energias totais HF para a amostra de átomos do 2^o período, (*Li, C, O*), obtidos com as bases Gaussianas resultantes da aplicação de cada uma das 7 versões do método MCSA, propostos neste trabalho. Executamos cada versão do método MCSA 20 vezes, o que corresponde aos resultados das 20 rodadas apresentadas em cada tabela.

Tabela A.1: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.

Rodada	Li	C	O
1	-7,43252422	-37,6872897	-74,80618906
2	-7,432539316	-37,68723025	-74,80642252
3	-7,432521181	-37,68720248	-74,80637651
4	-7,432565802	-37,68732226	-74,8062804
5	-7,432552298	-37,68722311	-74,80644401
6	-7,432480305	-37,68721519	-74,80630969
7	-7,43251517	-37,68725652	-74,80623108
8	-7,432523824	-37,68718125	-74,80604175
9	-7,432528467	-37,68731892	-74,80625395
10	-7,432549794	-37,68724117	-74,80636956
11	-7,432532975	-37,68723714	-74,80598435
12	-7,432504602	-37,68722481	-74,80608777
13	-7,432545183	-37,68729069	-74,80601319
14	-7,432493491	-37,68726972	-74,80632225
15	-7,432573679	-37,6872676	-74,80609851
16	-7,432558628	-37,68725036	-74,80606018
17	-7,432508847	-37,68719527	-74,80598779
18	-7,432545961	-37,68733691	-74,80627045
19	-7,432521041	-37,68732895	-74,8063016
20	-7,432571853	-37,68726384	-74,80621269

Tabela A.2: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.

Rodada	Li	C	O
1	-7,432593431	-37,68727489	-74,80621274
2	-7,432528315	-37,68731817	-74,80635408
3	-7,432543867	-37,68726696	-74,80606712
4	-7,432548974	-37,68716165	-74,80620759
5	-7,432531938	-37,68736482	-74,8062246
6	-7,432539169	-37,68720798	-74,80632943
7	-7,432552196	-37,68732567	-74,80635045
8	-7,43255888	-37,68728345	-74,80608704
9	-7,432555957	-37,68735519	-74,80629743
10	-7,432561866	-37,68717777	-74,80628356
11	-7,432551744	-37,6872348	-74,80611012
12	-7,432566351	-37,68723957	-74,80635085
13	-7,432544025	-37,68727684	-74,80634138
14	-7,432560257	-37,68729600	-74,80634128
15	-7,432567021	-37,68730965	-74,80628987
16	-7,432545569	-37,68735091	-74,80637366
17	-7,432533689	-37,68724113	-74,80611089
18	-7,43253783	-37,68727688	-74,80644979
19	-7,432555997	-37,68724308	-74,80632295
20	-7,43256004	-37,68725004	-74,80626872

Tabela A.3: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.

Rodada	Li	C	O
1	-7,43258898	-37,6872867	-74,80638595
2	-7,432558769	-37,68720012	-74,80636722
3	-7,432560512	-37,6873012	-74,80636204
4	-7,432584016	-37,68735528	-74,80638438
5	-7,432579293	-37,68734072	-74,80625517
6	-7,432556149	-37,68716461	-74,80633452
7	-7,432553037	-37,68732349	-74,80624204
8	-7,432513628	-37,68724908	-74,80635046
9	-7,432547647	-37,68726304	-74,80641691
10	-7,432553496	-37,68724716	-74,80639391
11	-7,432562598	-37,68721415	-74,8062837
12	-7,432528775	-37,68723124	-74,80640106
13	-7,432601848	-37,68727313	-74,80639877
14	-7,432564033	-37,68722303	-74,80643733
15	-7,432584765	-37,68723755	-74,80614232
16	-7,432562872	-37,68729288	-74,80608087
17	-7,432559642	-37,68720698	-74,80632456
18	-7,432566409	-37,68729700	-74,80623534
19	-7,432550109	-37,68726701	-74,80637211
20	-7,432575828	-37,68728455	-74,80632478

Tabela A.4: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.

Rodada	Li	C	O
1	-7,432565746	-37,68726198	-74,8062689
2	-7,432575298	-37,68720716	-74,80617684
3	-7,432526183	-37,68727179	-74,80632777
4	-7,432571889	-37,6873105	-74,8062322
5	-7,432564297	-37,68726560	-74,80633243
6	-7,432522952	-37,68729845	-74,80639397
7	-7,432609889	-37,68728665	-74,80626057
8	-7,432517011	-37,68726383	-74,80638556
9	-7,432535845	-37,68729614	-74,80607829
10	-7,432567657	-37,68723785	-74,80615621
11	-7,432560198	-37,68727712	-74,80635406
12	-7,432584551	-37,68712963	-74,80625473
13	-7,432545995	-37,6871802	-74,80626316
14	-7,43257003	-37,68730852	-74,80630437
15	-7,432586666	-37,68728629	-74,80616228
16	-7,432533931	-37,68728633	-74,80637259
17	-7,432562888	-37,68731241	-74,8062919
18	-7,432575064	-37,68733748	-74,80629304
19	-7,432560045	-37,68724085	-74,80612853
20	-7,43256911	-37,68730092	-74,80624175

Tabela A.5: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.

Rodada	Li	C	O
1	-7,432476612	-37,68706494	-74,806125
2	-7,432428145	-37,68698923	-74,80570887
3	-7,43245058	-37,68714839	-74,8060618
4	-7,4324387	-37,68708729	-74,80611955
5	-7,432431267	-37,68717405	-74,80608419
6	-7,432428567	-37,68711741	-74,80610798
7	-7,432433667	-37,68697416	-74,8062042
8	-7,432447522	-37,68704097	-74,80592887
9	-7,432405528	-37,68716017	-74,80600143
10	-7,432442627	-37,68705997	-74,80600669
11	-7,432435698	-37,68711335	-74,80630042
12	-7,432466367	-37,68709539	-74,8062088
13	-7,432370504	-37,6870889	-74,80591879
14	-7,432405378	-37,68713571	-74,80604122
15	-7,432417489	-37,68723098	-74,80620585
16	-7,432411227	-37,68713285	-74,80613747
17	-7,432423236	-37,68723403	-74,80622543
18	-7,4324464	-37,68713219	-74,8061667
19	-7,432519745	-37,68709695	-74,80606288
20	-7,432431286	-37,68710976	-74,80608239

Tabela A.6: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.

Rodada	Li	C	O
1	-7,432446117	-37,68714882	-74,80609906
2	-7,432442765	-37,68720623	-74,80607686
3	-7,432420848	-37,68718194	-74,8060848
4	-7,432440224	-37,68716327	-74,80610263
5	-7,432421894	-37,68710054	-74,80606117
6	-7,432532556	-37,68704961	-74,8061668
7	-7,432422615	-37,68712653	-74,8062105
8	-7,432402937	-37,68705373	-74,8061302
9	-7,432409919	-37,68722997	-74,80607066
10	-7,432414474	-37,68721979	-74,80611434
11	-7,432436589	-37,68710884	-74,806295
12	-7,432448184	-37,68717098	-74,80617591
13	-7,432446176	-37,68703311	-74,80615267
14	-7,432435087	-37,68718883	-74,8061646
15	-7,432414356	-37,68700395	-74,80626561
16	-7,432408849	-37,68711458	-74,80623473
17	-7,432430825	-37,68711502	-74,80600374
18	-7,432464968	-37,68710077	-74,80624879
19	-7,432448534	-37,68713215	-74,80623167
20	-7,432443619	-37,68712891	-74,80616098

Tabela A.7: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 2º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.

Rodada	Li	C	O
1	-7,432405616	-37,6871231	-74,80606463
2	-7,432434656	-37,68713763	-74,80601212
3	-7,432438288	-37,687137	-74,80600783
4	-7,43242812	-37,68723587	-74,80597722
5	-7,432412527	-37,6870726	-74,8059922
6	-7,432429542	-37,68723679	-74,80618076
7	-7,432427081	-37,68717244	-74,8060649
8	-7,432435987	-37,68711316	-74,80600095
9	-7,432426999	-37,68714085	-74,80615841
10	-7,432435147	-37,6871190	-74,8062445
11	-7,43242987	-37,68715376	-74,8060079
12	-7,43242557	-37,68715447	-74,80579782
13	-7,432419523	-37,68713351	-74,8060824
14	-7,432414617	-37,68705194	-74,80612751
15	-7,432438693	-37,68719899	-74,80612692
16	-7,432470062	-37,68718794	-74,80631754
17	-7,432414692	-37,68717725	-74,80599041
18	-7,432413524	-37,68726857	-74,80610338
19	-7,432449467	-37,68721347	-74,80629112
20	-7,432424953	-37,68716145	-74,8060835

Apêndice B

Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 3^o Período

Este apêndice apresenta as tabelas contendo os resultados de energias totais HF para a amostra de átomos do 3^o período, (*Na, Si, S*), obtidos com as bases Gaussianas resultantes da aplicação de cada uma das 7 versões do método MCSA, propostos neste trabalho. Executamos cada versão do método MCSA 20 vezes, o que corresponde aos resultados das 20 rodadas apresentadas em cada tabela.

Tabela B.1: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8567498	-288,8486465	-397,5007142
2	-161,8567239	-288,8481782	-397,5004856
3	-161,856804	-288,8478607	-397,5010708
4	-161,8566963	-288,8475306	-397,500596
5	-161,8568407	-288,8484113	-397,5009884
6	-161,8565754	-288,8493438	-397,5005381
7	-161,8563563	-288,8491309	-397,5006724
8	-161,856669	-288,8487018	-397,5006742
9	-161,8566501	-288,8477264	-397,500726
10	-161,8569683	-288,8484418	-397,5005601
11	-161,8565584	-288,8470387	-397,5008213
12	-161,8568148	-288,8498416	-397,5006576
13	-161,856928	-288,8488026	-397,5008702
14	-161,8567579	-288,8487975	-397,5005683
15	-161,8562698	-288,8499086	-397,5005842
16	-161,8569952	-288,8491438	-397,5008115
17	-161,8568571	-288,8494945	-397,5011164
18	-161,856905	-288,8494884	-397,5005201
19	-161,8570007	-288,8478947	-397,5005214
20	-161,8568809	-288,8486681	-397,5005349

Tabela B.2: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8567573	-288,8488423	-397,5009458
2	-161,8569836	-288,848845	-397,5010392
3	-161,8566551	-288,8492291	-397,5007966
4	-161,8563678	-288,8490056	-397,5005267
5	-161,856861	-288,8492958	-397,5007136
6	-161,856694	-288,8461059	-397,5010685
7	-161,8563472	-288,8482585	-397,5009342
8	-161,8569033	-288,8501247	-397,5009825
9	-161,8570094	-288,8467034	-397,5009939
10	-161,8564284	-288,8474978	-397,5008734
11	-161,8568558	-288,8478877	-397,5010887
12	-161,8569255	-288,8498569	-397,501308
13	-161,8567696	-288,8500000	-397,5008077
14	-161,8566317	-288,8500407	-397,500945
15	-161,85715	-288,8483897	-397,5007192
16	-161,8566061	-288,8495265	-397,5008064
17	-161,8567446	-288,8488472	-397,5012985
18	-161,8570885	-288,8489216	-397,5006446
19	-161,8568367	-288,8495091	-397,5009216
20	-161,8566216	-288,8499035	-397,5008351

Tabela B.3: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8568794	-288,8489125	-397,5008871
2	-161,8572245	-288,8464644	-397,500781
3	-161,8571779	-288,8486537	-397,5013647
4	-161,8568396	-288,8490428	-397,5008199
5	-161,8570179	-288,8498053	-397,5010611
6	-161,856743	-288,84897400	-397,5010802
7	-161,8568701	-288,8487032	-397,5007571
8	-161,8566969	-288,8480348	-397,5008516
9	-161,8568938	-288,8499813	-397,5006757
10	-161,8567317	-288,8494632	-397,5006553
11	-161,8570149	-288,8496536	-397,5006897
12	-161,8568796	-288,849391	-397,5006985
13	-161,8569815	-288,8495542	-397,5011797
14	-161,8566174	-288,8476561	-397,5009666
15	-161,8568577	-288,84871	-397,5013523
16	-161,8569106	-288,8489938	-397,5008678
17	-161,8570038	-288,8487342	-397,5010196
18	-161,8568408	-288,8491313	-397,5003302
19	-161,8567329	-288,8502506	-397,5006413
20	-161,8569171	-288,8479309	-397,5010967

Tabela B.4: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8566638	-288,8486391	-397,5006358
2	-161,8566586	-288,8492721	-397,5006123
3	-161,8570598	-288,8474207	-397,5006192
4	-161,8572391	-288,8462423	-397,5007717
5	-161,8571481	-288,8467573	-397,5007011
6	-161,8568652	-288,8501412	-397,5004487
7	-161,8569723	-288,8487518	-397,500985
8	-161,8571278	-288,8484735	-397,5008917
9	-161,8568695	-288,8494701	-397,5001225
10	-161,8567399	-288,8489387	-397,5008212
11	-161,8570619	-288,8498102	-397,5003091
12	-161,8568879	-288,8492013	-397,5006184
13	-161,8567861	-288,8466779	-397,5006307
14	-161,8570782	-288,8487835	-397,5003754
15	-161,8566901	-288,849153	-397,5008088
16	-161,8570188	-288,8484824	-397,5009502
17	-161,8568792	-288,8490902	-397,5007645
18	-161,8567728	-288,8488069	-397,5002146
19	-161,8567979	-288,8499519	-397,5009221
20	-161,8567012	-288,8487389	-397,5006466

Tabela B.5: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8566321	-288,8494427	-397,5008914
2	-161,8566869	-288,8490503	-397,5008289
3	-161,8569011	-288,8494259	-397,5009112
4	-161,856829	-288,8492587	-397,5010873
5	-161,8565165	-288,8471113	-397,500838
6	-161,8566671	-288,8492271	-397,5007702
7	-161,8563350	-288,8484920	-397,5008559
8	-161,8567299	-288,8497059	-397,5007423
9	-161,8567182	-288,8481244	-397,5005841
10	-161,8569342	-288,8494682	-397,5006888
11	-161,8566611	-288,8502145	-397,5007345
12	-161,8566525	-288,8485508	-397,5007269
13	-161,8568442	-288,8482907	-397,5009438
14	-161,8570039	-288,8493085	-397,5009855
15	-161,8563114	-288,8495632	-397,5010078
16	-161,8566655	-288,8476696	-397,5008884
17	-161,8564347	-288,8488644	-397,5009418
18	-161,8565303	-288,8476224	-397,5006279
19	-161,8565759	-288,848743	-397,5005075
20	-161,8566472	-288,8488452	-397,5010039

Tabela B.6: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8561971	-288,8489042	-397,5010287
2	-161,8565336	-288,849514	-397,5010135
3	-161,8567072	-288,8493043	-397,501037
4	-161,8567465	-288,8481782	-397,5006883
5	-161,8564562	-288,8494121	-397,5011
6	-161,8564865	-288,8490454	-397,5011513
7	-161,8568133	-288,8492691	-397,5011223
8	-161,856663	-288,848711	-397,5011662
9	-161,8562541	-288,8480132	-397,5010745
10	-161,8570154	-288,8482867	-397,5009657
11	-161,8566717	-288,8485269	-397,5009866
12	-161,8569695	-288,8493923	-397,5010047
13	-161,856618	-288,8493696	-397,5009011
14	-161,8566141	-288,849439	-397,5010937
15	-161,8565237	-288,8484733	-397,5012962
16	-161,8565219	-288,8488619	-397,5010211
17	-161,8567356	-288,8497834	-397,5008495
18	-161,8564914	-288,8485551	-397,5012708
19	-161,8567769	-288,8498159	-397,5009514
20	-161,8566204	-288,8489917	-397,5007088

Tabela B.7: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 3° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.

Rodada	Na	Si	S
1	-161,8567589	-288,8470118	-397,5009569
2	-161,8569918	-288,8494502	-397,5010093
3	-161,856683	-288,8493113	-397,5011538
4	-161,8567263	-288,8498544	-397,5009291
5	-161,8559951	-288,8487978	-397,5011393
6	-161,8568515	-288,8500699	-397,5010013
7	-161,8567037	-288,8502185	-397,5009645
8	-161,8568958	-288,8479259	-397,500971
9	-161,856686	-288,8485155	-397,5010078
10	-161,856438	-288,8501956	-397,5010467
11	-161,8566411	-288,849637	-397,5011309
12	-161,8569204	-288,8495325	-397,5008129
13	-161,8565377	-288,8496092	-397,5007208
14	-161,8570328	-288,8495897	-397,5012349
15	-161,8565635	-288,8496077	-397,5003206
16	-161,8567258	-288,8501961	-397,500881
17	-161,8568462	-288,8496878	-397,5011795
18	-161,8568435	-288,849878	-397,5008536
19	-161,8567245	-288,8498661	-397,5008616
20	-161,8567353	-288,8494188	-397,5011945

Apêndice C

Resultados de Energia Total HF Obtidos para a Amostra de Átomos do 4^o Período

Este apêndice apresenta as tabelas contendo os resultados de energias totais HF para a amostra de átomos do 4^o período, (*K, Fe, Ge, Se*), obtidos com as bases Gaussianas resultantes da aplicação de cada uma das 7 versões do método MCSA, propostos neste trabalho. Executamos cada versão do método MCSA 20 vezes, o que corresponde aos resultados das 20 rodadas apresentadas em cada tabela.

Tabela C.1: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 25}.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1608916	-1262,43006200	-2075,330172	-2399,826199
2	-599,1611379	-1262,42997900	-2075,326774	-2399,822776
3	-599,1607721	-1262,43079000	-2075,32816	-2399,826597
4	-599,1604969	-1262,43047100	-2075,326136	-2399,828217
5	-599,1609012	-1262,42983800	-2075,328858	-2399,826207
6	-599,1608551	-1262,43061800	-2075,329663	-2399,834915
7	-599,1607787	-1262,42959900	-2075,326213	-2399,830784
8	-599,1607671	-1262,42844300	-2075,327714	-2399,82301
9	-599,1608273	-1262,42972800	-2075,326764	-2399,826246
10	-599,1611322	-1262,43041300	-2075,326626	-2399,827498
11	-599,1608938	-1262,42950700	-2075,327991	-2399,834385
12	-599,1604139	-1262,43048600	-2075,328891	-2399,830798
13	-599,1606317	-1262,42976300	-2075,327825	-2399,832885
14	-599,1606308	-1262,42912300	-2075,328047	-2399,830313
15	-599,160959	-1262,42919500	-2075,32636	-2399,824227
16	-599,1607652	-1262,43078400	-2075,327253	-2399,827359
17	-599,1606975	-1262,42990700	-2075,326856	-2399,829499
18	-599,1606916	-1262,43039800	-2075,326518	-2399,819537
19	-599,1608079	-1262,43011300	-2075,328458	-2399,835858
20	-599,1607315	-1262,42932400	-2075,327678	-2399,828346

Tabela C.2: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 35}.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1609905	-1262,43061300	-2075,328908	-2399,829973
2	-599,1609775	-1262,42996700	-2075,327513	-2399,825394
3	-599,1608776	-1262,43000400	-2075,328396	-2399,823818
4	-599,1607669	-1262,43028800	-2075,3269	-2399,826036
5	-599,1610929	-1262,42925300	-2075,328668	-2399,833272
6	-599,1608274	-1262,42995300	-2075,329643	-2399,831595
7	-599,1609846	-1262,43057100	-2075,331265	-2399,82826
8	-599,1611641	-1262,43040300	-2075,32806	-2399,834036
9	-599,161104	-1262,42983000	-2075,327891	-2399,830517
10	-599,1607889	-1262,42944900	-2075,329779	-2399,83448
11	-599,1611813	-1262,43070700	-2075,327217	-2399,832444
12	-599,1614914	-1262,42895500	-2075,330335	-2399,834703
13	-599,1607612	-1262,43120900	-2075,329003	-2399,829971
14	-599,1614277	-1262,42954100	-2075,327595	-2399,825829
15	-599,1613037	-1262,43010700	-2075,327463	-2399,829125
16	-599,1610165	-1262,42999800	-2075,329277	-2399,825487
17	-599,1614518	-1262,43104900	-2075,327271	-2399,830848
18	-599,1609541	-1262,43045100	-2075,329454	-2399,832804
19	-599,1613412	-1262,43057300	-2075,330336	-2399,829871
20	-599,1607808	-1262,43097700	-2075,328716	-2399,829956

Tabela C.3: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {100, 45}.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1609102	-1262,43032100	-2075,328822	-2399,832419
2	-599,1613564	-1262,42962800	-2075,330764	-2399,829441
3	-599,1612531	-1262,43052100	-2075,330261	-2399,83161
4	-599,1611171	-1262,43031900	-2075,329711	-2399,827642
5	-599,1605572	-1262,42927000	-2075,328396	-2399,835094
6	-599,1613295	-1262,43152300	-2075,329221	-2399,835999
7	-599,1612152	-1262,42979400	-2075,329419	-2399,832868
8	-599,1607108	-1262,43035300	-2075,330249	-2399,828966
9	-599,1610209	-1262,43026800	-2075,330504	-2399,82576
10	-599,1604486	-1262,43122000	-2075,331541	-2399,835725
11	-599,1609864	-1262,43117500	-2075,331831	-2399,830278
12	-599,1610251	-1262,42996800	-2075,332381	-2399,838918
13	-599,161349	-1262,43038000	-2075,330083	-2399,834008
14	-599,1608908	-1262,43056200	-2075,331383	-2399,839846
15	-599,161052	-1262,43079200	-2075,330048	-2399,834196
16	-599,1609563	-1262,43105500	-2075,328481	-2399,833698
17	-599,1611324	-1262,43084600	-2075,329999	-2399,826759
18	-599,1613325	-1262,43015700	-2075,330136	-2399,830405
19	-599,1611931	-1262,43176200	-2075,328888	-2399,832467
20	-599,1612593	-1262,43141500	-2075,328989	-2399,832483

Tabela C.4: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 1 na configuração {200, 35}.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1617314	-1262,43024600	-2075,33122	-2399,835175
2	-599,1612156	-1262,42834300	-2075,333441	-2399,840346
3	-599,16177	-1262,42925400	-2075,33266	-2399,839708
4	-599,1617391	-1262,42972200	-2075,33337	-2399,834246
5	-599,1614299	-1262,42862600	-2075,332461	-2399,839691
6	-599,1613899	-1262,42877400	-2075,332721	-2399,835281
7	-599,1616855	-1262,42827300	-2075,332157	-2399,823509
8	-599,161428	-1262,42785600	-2075,333824	-2399,832077
9	-599,1617665	-1262,42753300	-2075,331639	-2399,84112
10	-599,1616804	-1262,42849300	-2075,330259	-2399,835817
11	-599,1617593	-1262,42833800	-2075,333326	-2399,839382
12	-599,1616814	-1262,42971500	-2075,332551	-2399,838301
13	-599,161427	-1262,42839300	-2075,331679	-2399,834633
14	-599,1615609	-1262,42879500	-2075,331711	-2399,836245
15	-599,1612502	-1262,42924900	-2075,330851	-2399,835777
16	-599,1613538	-1262,42935400	-2075,33355	-2399,835335
17	-599,1614275	-1262,42801500	-2075,332335	-2399,82884
18	-599,1619093	-1262,42939600	-2075,334375	-2399,840311
19	-599,1614664	-1262,42824800	-2075,333515	-2399,834805
20	-599,1616723	-1262,42874600	-2075,333251	-2399,835861

Tabela C.5: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 25 passos internos.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,161004	-1262,43099100	-2075,329716	-2399,839402
2	-599,1612245	-1262,43106000	-2075,329811	-2399,838492
3	-599,1605286	-1262,43156800	-2075,330763	-2399,83819
4	-599,160852	-1262,43028600	-2075,327423	-2399,83812
5	-599,1608605	-1262,43202700	-2075,330119	-2399,839509
6	-599,1611996	-1262,43090100	-2075,327743	-2399,838434
7	-599,1613946	-1262,43052300	-2075,33083	-2399,837077
8	-599,1610157	-1262,43114400	-2075,330286	-2399,83684
9	-599,1604332	-1262,43113500	-2075,329664	-2399,836201
10	-599,1617759	-1262,43148700	-2075,328316	-2399,837898
11	-599,1607486	-1262,43191900	-2075,331131	-2399,83831
12	-599,1610105	-1262,43181700	-2075,328023	-2399,83725
13	-599,1613122	-1262,43102300	-2075,330749	-2399,83627
14	-599,1605677	-1262,43205800	-2075,33071	-2399,839519
15	-599,161003	-1262,43107100	-2075,329549	-2399,838542
16	-599,1618462	-1262,43187200	-2075,331123	-2399,838097
17	-599,1611364	-1262,43087500	-2075,329151	-2399,838628
18	-599,1609347	-1262,43142600	-2075,331355	-2399,838675
19	-599,1609562	-1262,43183100	-2075,328503	-2399,837425
20	-599,1608166	-1262,43088500	-2075,330474	-2399,836757

Tabela C.6: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4° período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 35 passos internos.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1614098	-1262,43216900	-2075,330591	-2399,839122
2	-599,161942	-1262,43237100	-2075,329638	-2399,840385
3	-599,1608006	-1262,43154500	-2075,329635	-2399,839128
4	-599,1617462	-1262,43154500	-2075,330419	-2399,839536
5	-599,161783	-1262,43194100	-2075,329846	-2399,839325
6	-599,1608489	-1262,43129800	-2075,333293	-2399,837712
7	-599,1606805	-1262,43128300	-2075,330371	-2399,839021
8	-599,1611329	-1262,43138700	-2075,331557	-2399,838984
9	-599,1607827	-1262,43127800	-2075,33033	-2399,837676
10	-599,161292	-1262,43223300	-2075,330482	-2399,840012
11	-599,1617752	-1262,43021300	-2075,330345	-2399,839128
12	-599,1607393	-1262,43117500	-2075,329977	-2399,830241
13	-599,1614213	-1262,43172800	-2075,329256	-2399,838038
14	-599,1608519	-1262,43193900	-2075,329924	-2399,839893
15	-599,1606219	-1262,43189200	-2075,329686	-2399,838929
16	-599,1613064	-1262,43191900	-2075,329091	-2399,840242
17	-599,1619056	-1262,43170800	-2075,330253	-2399,838718
18	-599,1616809	-1262,43234200	-2075,330046	-2399,839461
19	-599,1616025	-1262,43110100	-2075,332008	-2399,838874
20	-599,1616921	-1262,43180000	-2075,330394	-2399,839231

Tabela C.7: Resultados de energia total HF (em Hartree) para os átomos da amostra do 4º período obtidos após aplicação do método MCSA, com o Esquema 2 na configuração; 45 passos internos.

Rodada	K	Fe	Ge	Se
1	-599,1623073	-1262,43190900	-2075,335416	-2399,835238
2	-599,1613073	-1262,43213700	-2075,335893	-2399,836376
3	-599,1623706	-1262,43240500	-2075,335459	-2399,839859
4	-599,1611723	-1262,43180500	-2075,334109	-2399,835081
5	-599,1623403	-1262,43169900	-2075,33438	-2399,836742
6	-599,1623287	-1262,43250500	-2075,335382	-2399,839741
7	-599,1623986	-1262,43107200	-2075,335618	-2399,838278
8	-599,1616682	-1262,43195000	-2075,334531	-2399,839368
9	-599,1623177	-1262,43169800	-2075,335499	-2399,837835
10	-599,1623325	-1262,43187100	-2075,335289	-2399,835973
11	-599,1622778	-1262,43113200	-2075,335871	-2399,837850
12	-599,1620369	-1262,43184400	-2075,334913	-2399,837159
13	-599,1621578	-1262,43147700	-2075,335428	-2399,837141
14	-599,1622835	-1262,43122300	-2075,334713	-2399,838323
15	-599,1623964	-1262,43158800	-2075,335738	-2399,838966
16	-599,1623148	-1262,43253600	-2075,335298	-2399,835100
17	-599,1623573	-1262,43230200	-2075,335641	-2399,839846
18	-599,1620126	-1262,43153900	-2075,335782	-2399,839190
19	-599,162373	-1262,43138600	-2075,334718	-2399,838955
20	-599,162373	-1262,43250400	-2075,334812	-2399,838271

Apêndice D

Alguns Exemplos das Bases Geradas Neste Trabalho

Neste apêndice apresentaremos os conjuntos de expoentes das funções gaussianas que compõem algumas das bases geradas neste trabalho.

Tabela D.1: Expoentes das funções gaussianas do Li obtidos com o Esquema 1 (rodada 9) $\{100, 35\}$ e com o Esquema 2 (rodada 8) $\{18, 35\}$.

Lítio (10s)	
<i>Esquema 1</i>	<i>Esquema 2</i>
<i>Simetria s</i>	<i>Simetria s</i>
1751,18527858	1441,99215316
280,18968757	253,36029368
67,15833689	74,46144134
19,59715238	23,91654329
6,52435973	7,73119319
2,40278309	2,63227664
0,96358124	0,93403051
0,40239736	0,31016767
0,0733394	0,10216246
0,02726249	0,03395434

Tabela D.2: Expoentes das funções gaussianas do S obtidos com o Esquema 1 (rodada 17) $\{100, 45\}$ e com o Esquema 2 (rodada 6) $\{418, 35\}$.

Enxofre (13s 10p)			
<i>Esquema 1</i>		<i>Esquema 2</i>	
<i>Simetria s</i>	<i>Simetria p</i>	<i>Simetria s</i>	<i>Simetria p</i>
93584,92945209	929,00047676	87759,92307382	753,37801972
16372,31835616	204,03077160	18,20145407	182,50275555
4410,85615462	61,56045367	4797,98696487	59,24069976
1386,89372922	22,22508966	1405,15102807	22,58028128
470,78855543	8,80683408	461,50313056	9,26079611
170,49575603	3,65820054	163,76410271	3,92480369
65,25743684	1,56283554	62,39158915	1,70429922
25,72978590	0,58099786	24,73650543	0,62577678
8,11374410	0,22243539	7,86681825	0,23704494
3,48210157	0,08606213	3,24869385	0,08791058
1,48819027		1,26820087	
0,43404779		0,44416747	
0,15191018		0,15351964	

Tabela D.3: Expoentes das funções gaussianas do Se obtidos com o Esquema 1 (rodada 10) $\{100, 45\}$ e com o Esquema 2 (rodada 14) $\{1962, 45\}$.

Selênio (16s 13p 6d)						
<i>Esquema 1</i>			<i>Esquema 2</i>			
<i>Simetria s</i>	<i>Simetria p</i>	<i>Simetria d</i>	<i>Simetria s</i>	<i>Simetria p</i>	<i>Simetria d</i>	
478410,11341917	4746,76259825	150,52267546	481924,61402923	5216,64058758	153,75086341	
124058,33259023	1896,18377232	43,98190425	121025,27981747	1769,55321156	44,87673223	
53205,87423411	778,42841243	15,97670212	54281,00019668	749,59677699	16,12145664	
21135,11542728	290,42391709	6,25320610	19930,09954429	292,80790435	6,26315758	
7376,40138787	116,44829416	2,43040140	7520,59347593	116,91296237	2,42582452	
2557,55876805	49,93106614	0,87111917	2730,35527598	49,39019889	0,87721635	
931,26284748	22,04643616		991,43614853	21,56708438		
356,66738412	9,40530412		375,62414247	8,99827025		
142,53677753	4,13285843		148,69694995	3,85760386		
53,83966591	1,77587581		55,50967148	1,60837811		
23,76987601	0,7484754		24,22749620	0,62799009		
10,34204778	0,27649923		10,37678174	0,26763547		
3,53862247	0,09459265		3,59096586	0,10251810		
1,37941630			1,35668642			
0,47201905			0,49684067			
0,15894396			0,15693638			

Referências Bibliográficas

- [1] Almlöf, J. e Taylor, P. R. *Adv. Quantum. Chem.*, **22**, 301, 1991.
- [2] Angelotti, W. F.; Fonseca, A. L.; Torres, G. B.; Custódio, R. *Quim. Nova*, **31**, 2, 2008.
- [3] Batista, H. J. *Novos Desenvolvimentos e Aplicações de Métodos de Química Quântica para Compostos de Coordenação com Íons Lantanídeos*. Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, 2003.
- [4] Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.*, **104**, 2945, 2006.
- [5] Binkley, J. S. e Pople, J. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 939, 1980.
- [6] Boys, S. F. *Proc. R. Soc. (London)*, **200**, 542, 1950.
- [7] Bunge, C. F; Barrientos, J. A.; Bunge, A. V. e Cogordan, J. A. *Phys. Rev. A*, **46**, 3691-3699, 1992.
- [8] Camiletti, G. G.; Machado, S. F.; Jorge, F. E. *J. Comp. Chem.*, **29**, 2434, 2008.
- [9] Camiletti, G. G.; Neto, A. C.; Jorge, F. E.; Machado, S. F. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **910**, 122, 2009.
- [10] Canal, N. A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struc. (Theochem)*, **718**, 219, 2005.
- [11] Chakravorty, S. J.; Corongiu, G.; Flores, J.R.; Sonnad, V.; Clementi, E.; Carravetta, V.; Cacelli, I. *Techniques in Computational Chemistry*, MOTECC-89, ch. 3, ESCOM, Leiden, 1989.
- [12] Churchill, G. *Bull. Math. Biol.*, **51**, 79-94, 1989.
- [13] Dias, A. M. *Ciência e Natura*, UFSC, **2**, 7-14, 2005.
- [14] Doucet, A.; Godsill, S.; Andrieu, C. *Statistics and Computing*, **10**, 197-208, 2000.

- [15] Duarte, M. S. *O Método de Monte Carlo*, Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Estatística, 2005.
- [16] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, **55**, 716, 1971.
- [17] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007, 1989.
- [18] Edwards, W. D. e Zerner, M. C. *Theor. Chim. Acta*, **72**, 347, 1987.
- [19] Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Neto, A. C.; Jorge, F. E. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **810**, 103, 2007.
- [20] Farias, A. M.; Mendonça, F. C.; Tasso, J. P.; Ishibashi, R. *Determinação da Integral de Uma Função Utilizando o Método de Monte Carlo*. UNESP Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, Sessão de Estatística, 2005.
- [21] Fock, V. A. *Z. Physik*, **56**, 340, 1930.
- [22] Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654, 1982.
- [23] Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3265, 1984.
- [24] Geyer, C. J. *In Markov chain Monte Carlo in Practice*. 241-258, 1996.
- [25] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89, 1928.
- [26] Hájek, B. *Math. Oper. Res.*, **13**, 311-329, 1988.
- [27] Hehre, W. J.; Stewart R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657, 1969.
- [28] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2257, 1972.
- [29] Hinchliffe, A. *Molecular Modeling for Beginners*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003.
- [30] Huang, M.D.; Romeo, F.; *An efficient general cooling schedule for simulated annealing*, *In: Proceedings of the IEEE International Conference on Computer-Aided Design*, Santa Clara, Sangiovanni-Vincentelli, A.L., **381**, 1986.
- [31] Huzinaga, S.; Klobukowski, M.; Tatewski, H. *Can. J. Chem.*, **63**, 1812, 1985.
- [32] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.
- [33] Jorge, F. E. e Castro, E. V. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 454-460, 1999.
- [34] Jorge, F. E.; Sagrillo, P. S.; Oliveira, A. R. *Chem. Phys. Lett.*, **432**, 558, 2006.

- [35] Kendall, R. A.; Dunning Jr, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.*, **96**, 6796, 1992.
- [36] Kirkpatrick, S; Gelatt Jr, C. D; Vecchi, M. P. *Science, New Series*, **220**, 671-680, 1983.
- [37] Klopper, W. e Kutzelnigg, W. *J. Mol. Struct.*, **135**, 339, 1986.
- [38] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **72**, 650, 1980.
- [39] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5^o ed, 2001.
- [40] Machado, S. F.; Camiletti, G. G.; Neto, A. C.; Jorge, F. E.; Jorge, R. S. *J. Mol. Phys.*, **107**, 1713, 2009.
- [41] Metropolis, N. e Ulam, S. *J. Amer. Stat. Assoc.*, **44**, 335-341, 1949.
- [42] Metropolis, N. *Los Alamos Science, Special Issue dedicated to Stanislaw Ulam*, 125-130, 1987.
- [43] Metropolis, N; Eosenbluth, A; Rosenbluth, M; Teller, A. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087, 1953.
- [44] Miura, S. *Advances in Quantum Monte Carlo*, ACS, 177-186, 2012.
- [45] Mohallem, J.R.; Dreizler, R.M.; Trsic, M. *Int. J. Quantum Chem. (Symp.)*, **20**, 45, 1986.
- [46] Monte, S. A. e Ventura, E. *Química Nova*, **15**, 1-8, 2010.
- [47] Morgon, N. H.; Custódio, R. *Química Nova*, **18(1)**, 44-55, 1995.
- [48] Muniz, E. P.; Jorge, F. E. *Inter. J. Quantum Chem.*, **106**, 943, 2006.
- [49] Oliveira, P. J.; Jorge, F. E. *Chem. Phys. Lett.*, **463**, 235, 2008.
- [50] Otten, R.H.; van Ginneken, L.P.; *Floorplan design using simulated annealing. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Computer-Aided Design*, Santa Clara, **96**, 1984.
- [51] Pople, J. A. e Nesbet R. K. *J. Chem. Phys.*, **22**, 571, 1954.
- [52] Raffenetti, C. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4452, 1973.
- [53] Reeves, C. M. *J. Chem. Phys.*, **39**, 1, 1963.
- [54] Reif, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics.*, McGraw-Hill, 1965.

- [55] Robert, C. P. e Casela, G. *Monte Carlo Statistical Methods*, Springer Science+Business Media Inc, 2º ed, 2004.
- [56] Rodrigues, A. L. *Simulações de Monte Carlo Quântico: Técnica Variacional e Integral de Caminho*, Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, 2009.
- [57] Roothaan, C. C. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 161, 1951.
- [58] Roothaan, C. C. *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179-185, 1960.
- [59] Sala, F. D.; Vitale, V.; Görling, A. *J. Chem. Phys.*, **122(24)**, 244102, 2005.
- [60] Schmidt, M. W. e Ruedenberg, K. *J. Chem. Phys.*, **71**, 3951, 1979.
- [61] Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **35**, 210, 1930.
- [62] Soeiro, F. J.; Becceneri, J. C.; Neto, J. A. *Técnicas de Inteligência Computacional Inspiradas na Natureza*, SBMAC, 2009.
- [63] Streit, L. *Aplicação do Método Monte Carlo Quântico de Difusão no Cálculo de Energias de Ionização de Camadas Interna e Valência em Moléculas Simples*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2009.
- [64] Szabo, A. e Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Books on Chemistry, New Edition, 1996.
- [65] Taketa, H.; Huzinaga, S.; Oohata, K. *J. Phys. Soc. Jap.*, **21**, 2313, 1966.
- [66] Tatewaki, H. e Huzinaga, S. *J. Comp. Chem.*, **1**, 205, 1980.
- [67] Thijssen, J. M. *Computational Physics*, Cambridge University Press, 2003.
- [68] Triki E.; Collette Y.; Siarry P. *Euro. J. Oper. Res.*, **166**, 77-92, 2005.
- [69] van Laarhoven, P. J.; Aarts, E. H. *Simulated Annealing: Theory and Applications*, CIP, 1987.
- [70] Vivan, J. C. *Aplicação do Método Simulated Annealing em um Problema Real de Sequenciamento da Produção*, Universidade Federal do Paraná, Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, 2010.
- [71] Wilson, A. K.; Mourik, T. van.; Dunning Jr, T. H. *J. Mol. Struct.*, **388**, 339, 1996.
- [72] Winkler, G. *Image Analysis, Random Fields and Dynamic Monte Carlo Methods*, Springer, 2º ed, 1995.
- [73] Woon, D. E. e Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4572, 1995.