



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

GUSTAVO DE MAGALHÃES BARBOSA

**ENERGIA DE INTERAÇÃO DE DÍMEROS DE METANO POR MONTE
CARLO QUÂNTICO**

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

Brasília – DF

1º/2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Gustavo de Magalhães Barbosa

**Energia de interação de dímeros de metano por Monte
Carlo Quântico**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Química.

Orientador(a): José Roberto dos Santos Politi

1º/2019

SUMÁRIO

Resumo.....	iv
Abstract.....	iv
1 Introdução.....	5
2 Metodologia.....	7
3 Resultados e Discussão.....	9
3.1 Moléculas.....	10
3.2 Dímeros.....	11
3.2.1 CH ₄ -CH ₄	11
3.2.2 CH ₄ -H ₂ O.....	12
3.2.3 CH ₄ -CO.....	12
3.2.4 CH ₄ -HF.....	13
3.2.5 CH ₄ -N ₂	15
3.3 Tempo computacional.....	18
4 Conclusão.....	19
5 Perspectivas Futuras.....	19
6 Referências Bibliográficas.....	20

RESUMO

O interesse no estudo de dímeros moleculares vem crescendo ao longo dos anos, à medida que esses sistemas apresentam cada vez mais aplicações desde espectroscopia até astrofísica. Por serem ligados por interações fracas, eles também são um desafio à química computacional e requerem métodos de grande precisão para serem descritos. Neste trabalho, são calculadas as energias de interação de cinco dímeros de metano e é analisada a performance dos métodos Monte Carlo Quântico para essa tarefa usando como referência o método CCSD(T). É observado que, pelo princípio variacional, o MCQ gera energias mais próximas do estado fundamental que o CCSD(T) nos sistemas estudados, mas não pode calcular a energia de interação com sucesso por produzir um desvio padrão muito grande.

Palavras-chaves: dímero, metano, MCQ

1 INTRODUÇÃO

O estudo teórico de dímeros vem crescendo ao longo dos anos e tem ganhado muita importância pelas aplicações em diversas áreas, como astrofísica e espectroscopia^[1-11]. Seu estudo em moléculas orgânicas pode até se revelar promissor no entendimento de moléculas biológicas. Foi realizado um estudo por ZENG e colaboradores em dímeros de grupos amida - que são modelos para interações entre diferentes porções de uma proteína - e pode ajudar a elucidar as forças que mantêm uma proteína em sua conformação enovelada^[12].

Com a superfície de potencial de um dímero, por exemplo, várias propriedades podem ser calculadas, como parâmetros termodinâmicos e coeficientes de transporte, já que essa superfície descreve como uma molécula interage com sua vizinha. Isso os torna muito relevantes em estudos de dinâmica molecular^[13].

As interações intermoleculares que formam os dímeros podem ser de diversas naturezas. Determinar essa natureza nem sempre é trivial. Por exemplo, o dímero silano-metano aparenta, à primeira vista, ter contribuição muito maior da energia de dispersão que do termo coulômbico. Apesar disso, em um estudo de ECHEVERRIA foi determinado que ambas as formas de interação têm igual contribuição para estabilizá-lo^[14].

Os dímeros de CH₄ com H₂O, HF, CO, N₂ e com outro CH₄ têm diferentes contribuições de energia eletrostática e de dispersão, tornando-se um desafio à Química Computacional e diversos dímeros de metano já foram abordados em estudos *ab initio*^[2-7,9,11]. O metano é um gás importante do efeito estufa e um dos principais constituintes da atmosfera de Titã, a maior lua de Saturno, que já foi sujeita a análises espectroscópicas elucidadas graças ao estudo teórico computacional de dímeros^[5].

Já foi observado que a descrição precisa de dímeros é bem sensível aos métodos e bases utilizados, por se tratar de um sistema com uma energia de interação muito fraca. O método Hartree-Fock, por exemplo, prevê que a interação entre duas moléculas de metano é sempre repulsiva, independente da base utilizada. Já os métodos MP2 e CCSD(T) preveem a

formação de um dímero estável e a energia de interação calculada é fortemente dependente da base utilizada^[11].

Uma estratégia para descrever esses sistemas é utilizar os métodos Monte Carlo Quântico (MCQ). Os métodos MCQ são abordagens estatísticas para resolver a equação de Schrödinger. Eles são baseados na integração de Monte Carlo, que calcula integrais utilizando números aleatórios. Esses métodos têm ganhado destaque nos últimos anos por conseguirem descrever muito bem sistemas relativamente grandes com custo computacional moderado, que aumenta com a terceira ou quarta potência do número de partículas, dependendo do método e têm alto potencial de paralelização^[15]. O MCQ é uma das mais novas e promissoras alternativas de cálculo de estrutura eletrônica que já vem sendo utilizada para o cálculo de propriedades de diversos sistemas de interesse químico e sendo considerada, em muitas oportunidades, como a referência na comparação com outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica^[1].

Esses métodos foram usados para determinar as transições rovibracionais de dímeros de CH₄-H₂O com resultados coincidentes com os experimentais, abrindo portas para estudo de sistemas com mais moléculas como moléculas de metano aprisionadas em *clusters* de água, por exemplo^[6,16].

AZADI e COHEN realizaram simulações de dímeros de benzeno-benzeno em MCQ para avaliar sua eficácia como método e o resultado foi concordante com os valores de referência. O dímero benzeno-benzeno é usado como padrão de acurácia de métodos por ter energia de interação muito fraca, em que diferentes conformações são tão semelhantes energeticamente que é difícil determinar corretamente qual o mínimo global^[17].

Para serem efetivos, os métodos MCQ precisam de uma função de onda tentativa (Ψ_T) gerada previamente como entrada. Os resultados do MCQ apresentam uma dependência relativa com a qualidade dessa função de onda. O método Monte Carlo Variacional (MCV) reflete diretamente a qualidade de Ψ_T enquanto o método Monte Carlo de Difusão (MCD) precisa apenas que os nós da função sejam precisos para gerar bons resultados. Além disso, parâmetros de otimização podem ser empregados em Ψ_T , dos quais destacam-se os fatores Jastrow e Backflow^[15]. Mais detalhes sobre MCV, MCD e Jastrow foram apresentados na seção metodologia.

Neste trabalho foram calculadas as energias de interação dos dímeros CH₄-CH₄, CH₄-H₂O, CH₄-HF, CH₄-N₂ e CH₄-CO através dos métodos MCQ usando como funções de onda

tentativa soluções do método Hartree-Fock (HF). Além de determinar energias, o trabalho espera avaliar a capacidade do MCQ em simular esses sistemas a partir de funções de onda originárias do HF.

2 METODOLOGIA

Os métodos MQC que foram utilizados neste trabalho foram o Monte Carlo Quântico Variacional (MCV) e o Monte Carlo Quântico de Difusão (MCD). Ambos precisam de uma função de onda inicial como entrada, chamada de função de onda tentativa. O MCV calcula propriedades da função de onda, resolvendo a integral de valor esperado (em unidades atômicas)^[15]:

$$E_v = \frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} = \frac{\int \psi_T^*(R) \hat{H} \psi_T(R) dR}{\int \psi_T^*(R) \psi_T(R) dR} = \frac{\int |\psi_T|^2(R) E_L dR}{\int |\psi_T|^2(R) dR} \quad (1)$$

Onde:

$$E_L = \frac{\hat{H} \psi_T(R)}{\psi_T(R)} \quad (2)$$

Por causa disso, o MCV fornece resultados tão bons quanto a função de onda tentativa, sem promover melhora em relação ao método que gerou a Ψ_T . Podem ser adicionadas funções de correlação explícitas à função de onda tentativa antes de executar o MCV, o que tende a aprimorar os resultados. Já o MCD relaciona a equação de onda de Schrödinger dependente do tempo com uma equação clássica de difusão^[15].

$$-\frac{\partial \psi}{i \partial t} = -\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\frac{1}{2} \nabla_R^2 \psi + V(R) \psi - E_R \psi \quad (3)$$

O tempo na equação de Schrödinger é substituído por it (tempo imaginário), representado pela letra τ e é adicionado um termo chamado Energia de referência (E_R), que serve como parâmetro para controlar a simulação. Se o primeiro termo do lado direito for desconsiderado, a equação se torna uma equação clássica de cinética química de primeira ordem e se o termo de potencial for desconsiderado, ela se torna uma equação clássica de difusão. Assim, a abordagem do MCD é simular esses processos, gerando um conjunto de

configurações. A cada passo de tempo imaginário as partículas são difundidas e configurações são destruídas ou criadas^[15].

Essas configurações são modificadas seguindo o algoritmo de Metropolis: são calculadas as densidades de probabilidade da configuração nova e da configuração atual. A probabilidade de a nova configuração ser aceita é a razão entre as densidades. Se a densidade da nova for maior que a atual (gerando uma razão maior que a unidade), o passo é aceito com certeza^[18]. Com a evolução da simulação, as configurações geradas se aproximam da representação do estado fundamental exato, o que faz com que o MCD melhore os resultados da função de onda tentativa, mesmo sem funções de otimização. Essa melhora é observável na energia pois, como demonstrado por HAMMOND *et al*^[20], o tipo de MCD utilizado neste trabalho segue o princípio variacional. Esse é o passo mais interessante da computação feita neste trabalho, sendo o MCV uma etapa de preparação para o MCD^[15].

Os métodos MCQ, por serem estatísticos, sempre têm um desvio padrão (aqui chamado de erro) associado às suas medidas. O tamanho desse erro depende de vários fatores, incluindo o número de passos e a presença de funções de correlação eletrônica.

Nesse trabalho, funções de onda tentativa foram geradas pelo método HF com a base aug-cc-pVTZ a partir do software Gaussian09. A geometria utilizada para o dímero CH₄-CH₄ foi a mesma do trabalho de CARVALHO^[18], já que o HF não é capaz de determinar uma geometria estável para esse dímero. Para o CH₄-H₂O e o CH₄-CO, as geometrias de CARVALHO^[18] foram otimizadas no Gaussian09 antes de determinar a função de onda. Para o CH₄-HF foram testadas duas geometrias, a utilizada por CARVALHO^[18] e uma geometria extra com os monômeros invertidos. Para o dímero CH₄-N₂ várias geometrias foram otimizadas no Gaussian09 e foram escolhidas as mais estáveis para continuar o trabalho.

As computações do MCQ foram efetuadas pelo software CASINO. As funções de onda tentativa foram incorporadas ao Monte Carlo Variacional e em seguida ao Monte Carlo de Difusão. Os cálculos de ambos contaram com 500.000 passos de equilíbrio e 3.000.000 de passos de amostragem.

Além disso, foram executados cálculos *single point* nas geometrias utilizadas com o método CCSD(T) com a base aug-cc-pV5Z para servir como referência na análise do método Monte Carlo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para calcular a energia de interação (ΔE) foram calculadas as energias absolutas dos monômeros e dímeros e feita a diferença entre a energia do dímero e a energia combinada dos monômeros.

$$\Delta E = E_{CH_4-X} - (E_{CH_4} + E_X) \quad (4)$$

Alguns dímeros tiveram problemas de explosão populacional, então foi ativada a rotina de recuperação de catástrofes do CASINO. Mesmo com essa rotina, alguns não puderam ser executados por sofrerem catástrofes mais vezes que o limite definido no programa.

Os trabalhos foram realizados majoritariamente com a versão 2.12 do CASINO, com alguns usando a versão 2.13, que está em fase BETA. Alguns sistemas foram executados em ambas as versões e houve um padrão preocupante: os resultados da versão 2.13 sempre apresentavam energia total maior (fora da barra de erro) que os resultados da versão 2.12. Essa variação de versões causou alguns problemas com os dímeros de N_2 . Esses problemas serão explorados com mais detalhes na respectiva seção. Todos os outros monômeros e dímeros foram executados com a versão 2.12.

O método MCQ foi avaliado em três aspectos: a capacidade de gerar uma energia mais próxima do estado fundamental, a capacidade de calcular a energia de interação e o custo computacional necessário para fazê-lo com funções de onda HF.

A maior parte dos cálculos foram realizados com um passo de tempo de 0,0015s e tiveram uma taxa de aceitação na ordem de 94%. Os demais contaram com um passo de 0,0005s e uma taxa de aceitação maior que 99%.

3.1 Moléculas

A seguir, uma tabela com os resultados dos diferentes métodos para cada um dos monômeros:

Tabela 1: Energias absolutas dos monômeros.

Método	E (Hartree)
CH ₄	
HF/aug-cc-pVTZ	-40,213702
MCV	-40,213 ±0,005
MCD	-40,5046 ±0,0004
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-40,492095
H ₂ O	
HF/aug-cc-pVTZ	-76,061203
MCV	-76,075 ±0,007
MCD	-76,4195 ±0,0004
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-76,408443
CO	
HF/aug-cc-pVTZ	-112,782944
MCV	-112,789 ±0,007
MCD	-113,2869 ±0,0005
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-113,269933
HF	
HF/aug-cc-pVTZ	-100,061464
MCV	-100,064 ±0,007
MCD	-100,4397 ±0,0004
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-100,425724
N ₂	
HF/aug-cc-pVTZ	-108,987796
MCV	-109,003 ±0,007
MCD	-109,4983 ±0,0005
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z	-109,485815

O resultado do MCV foi basicamente o mesmo que o HF, o que é esperado pela ausência de fatores de correlação. Como dito anteriormente, esse método reflete diretamente a qualidade da função de onda tentativa. Esse padrão se repete na maioria das moléculas.

Nota-se que, mesmo com uma função de onda advinda do método HF e sem fatores de correlação adicionais, o MCD foi capaz de gerar um resultado de energia comparável ao CCSD(T) com uma base maior. Isso evidencia bastante a capacidade do método em descrever esses sistemas.

3.2 Dímeros

Uma grande dificuldade da metodologia proposta nesse trabalho é encontrar uma geometria de equilíbrio no HF. Para o $\text{CH}_4\text{-CH}_4$, por exemplo, a otimização em HF não permite encontrar uma estrutura com um mínimo de energia e o cálculo termina com os monômeros muito distantes um do outro e uma energia de interação positiva. As opções disponíveis a partir daí são utilizar para o MCQ a geometria que o método provê assim mesmo ou utilizar uma geometria otimizada em outro método. Para este dímero a abordagem escolhida foi a segunda, então o método HF foi executado com a geometria de CARVALHO sem passar por otimização no HF. Já para o $\text{CH}_4\text{-N}_2$, foi usada a primeira abordagem, mais descrita na seção correspondente.

No caso dos dímeros de H_2O , HF e CO, as geometrias de CARVALHO foram otimizadas no HF e houve pouca mudança visto que esses dímeros têm um mínimo de ΔE visível pelo método. Isso provavelmente se deve aos dipolos permanentes das moléculas, o que acarreta em uma interação maior entre os monômeros.

A diminuição de energia absoluta no MCD também foi observada para todos os dímeros, mas os parâmetros utilizados resultaram em um erro grande demais para calcular a energia de interação.

3.2.1 $\text{CH}_4\text{-CH}_4$

Figura 1: $\text{CH}_4\text{-CH}_4$.

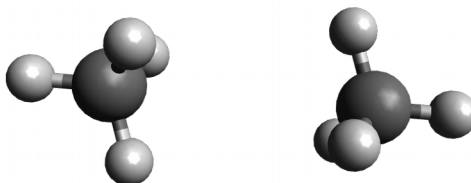


Tabela 2: Energias absolutas e de interação para o $\text{CH}_4\text{-CH}_4$.

Método	$R_{\text{C-C}}$ (Å)	$E_{\text{dímero}}$ (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/aug-cc-pVTZ	3,620	-80,4266361	+0,4814
MCV		$-80,436 \pm 0,007$	-6 ± 6
MCD		$-81,0100 \pm 0,0005$	$-0,5 \pm 0,4$
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		-80,985073834	-0,55466

Esse dímero é o um dos mais difíceis deste trabalho em ser bem descrito por ter a energia de interação mais fraca. Apesar de tecnicamente menor que a energia de interação, o erro do MCD ainda é muito grande, mesmo com 3 milhões de passos. Entretanto, o MCD pôde calcular a ΔE na ordem de grandeza certa e com um valor médio muito próximo da energia calculada no CCSD(T) para a mesma geometria.

3.2.2 CH₄-H₂O

Figura 2: CH₄-H₂O otimizado.

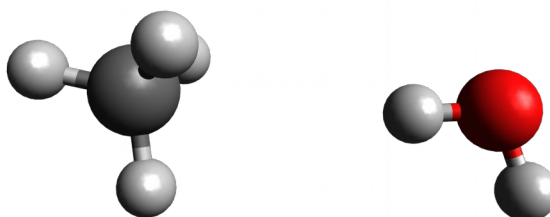


Tabela 3: Energias absolutas e de interação para o CH₄-H₂O.

Método	R _{C-H} (Å)	E _{dímero} (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/aug-cc-pVTZ	3,090	-116,2752207	-0,1980
MCV		-116,293 ± 0,009	-6 ± 6
MCD		-116,9255 ± 0,0006	-0,9 ± 0,5
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		-116,90162221	-0,68014

O erro na ΔE não varia muito para um mesmo passo de tempo entre os sistemas estudados, logo uma ΔE maior faz com que o erro seja um problema menor. Apesar disso, o erro ainda se mostra muito grande para haver uma conclusão definitiva quanto ao desempenho do MCD como um método. Com as configurações atuais, não houve uma boa descrição.

3.2.3 CH₄-CO

Figura 3: CH₄-CO otimizado.



Tabela 4: Energias absolutas e de interação para o CH₄-CO.

Método	R _{H-O} (Å)	E _{dímero} (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/aug-cc-pVTZ	3,374	-152,9967471	-0,06352
MCV		-152,991 ± 0,009	+0,006 ± 0,006
MCD		-153,793 ± 0,001	-0,4 ± 9
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		-153,762410	-0,240

O MCD foi executado com um passo de tempo de 0.0005 s ao contrário dos demais, por alguns problemas na logística de sua execução. Os monômeros também foram reexecutados com esse passo de tempo. Isso fez com que seu erro ficasse maior que os demais, mas mesmo se a execução tivesse sido bem-sucedida ainda haveria um problema: mesmo o CCSD(T) mediu um ΔE menor que 0,5 kcal/mol, o que é o erro comum para os dímeros desse trabalho. Esse é um dímero com uma interação muito fraca e a metodologia aqui presente não é suficiente para descrevê-lo bem no MCD, menos ainda que com o CH₄-CH₄.

3.2.4 CH₄-HF

Figura 4: CH₄-HF variação 1 otimizada.

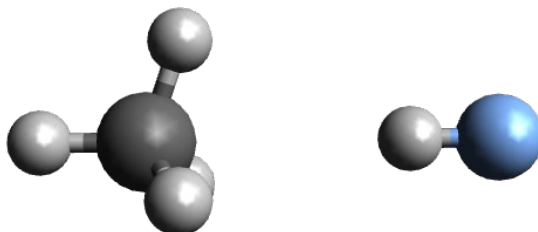


Tabela 5: Energias absolutas e de interação para o CH₄-HF variação 1.

Variação 1			
Método	R _{C-H} (Å)	E _{dímero} (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/aug-cc-pVTZ	2,674	-140,2760191	-0,535
MCV		-140,28 ± 0,01	0 ± 6
MCD		-140,9479 ± 0,0006	-2,6 ± 0,5
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		-140,92004107	-1,3935

Figura 5: CH_4 -HF variação 2 otimizada.

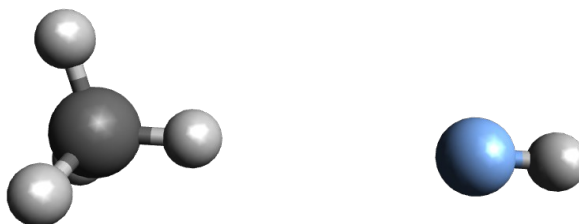


Tabela 5: Energias absolutas e de interação para o CH_4 -HF variação 2.

Variação 2			
Método	R_{H-F} (Å)	$E_{\text{dímero}}$ (Hartree)	ΔE (kcal/mol)
HF/aug-cc-pVTZ	3,151	-140,2753176	-0,0950
MCV		$-140,28 \pm 0,01$	0 ± 6
MCD		$-140,9445 \pm 0,0006$	$-0,1 \pm 0,5$
CCSD(T)/aug-cc-pV5Z		-140,91828675	-0,2934

Para o CH_4 -HF foram calculadas duas variações: uma conforme CARVALHO e outra com os monômeros invertidos. Ambas foram submetidas a otimização no HF antes de prosseguir. Havia ao início do trabalho a suspeita de que, talvez, a segunda variação pudesse representar uma ΔE concorrente com a primeira, ao se imaginar a interação mais forte do átomo de flúor com o hidrogênio do metano. Essa suspeita foi contraposta pelos resultados, que mostram uma ΔE muito pequena tanto no MCD quanto no CCSD(T) para a variação 2.

Para a variação 1, o MCD resultou em uma ΔE discordante com o CCSD(T), mesmo considerando a barra de erro, mas não se pode concluir uma melhora na descrição por dois motivos. O primeiro é que o desvio padrão relativo ainda é da ordem de 20%: menor que em todos os outros dímeros estudados, mas ainda muito alto. O segundo é a possibilidade de o MCD ter se aproximado muito do estado fundamental no dímero, mas não tanto nos monômeros, o que explicaria a ΔE mais negativa. Comparação com dados experimentais solucionaria essa dúvida.

Com o resultado do CH_4 -HF foi possível perceber que, quando já é conhecida a geometria do dímero e quando a energia de interação é grande o suficiente, o MCQ com função de onda tentativa advinda do HF talvez seja capaz de gerar resultados comparáveis ao método CCSD(T), possivelmente melhores.

3.2.5 CH₄-N₂

Para este dímero foi empregada a abordagem oposta ao CH₄-CH₄: foram testadas várias conformações e foi executada uma simulação HF para cada uma delas com otimização. As geometrias testas foram as seguintes:

Figura 6: Dímeros CH₄-N₂ pré otimização.

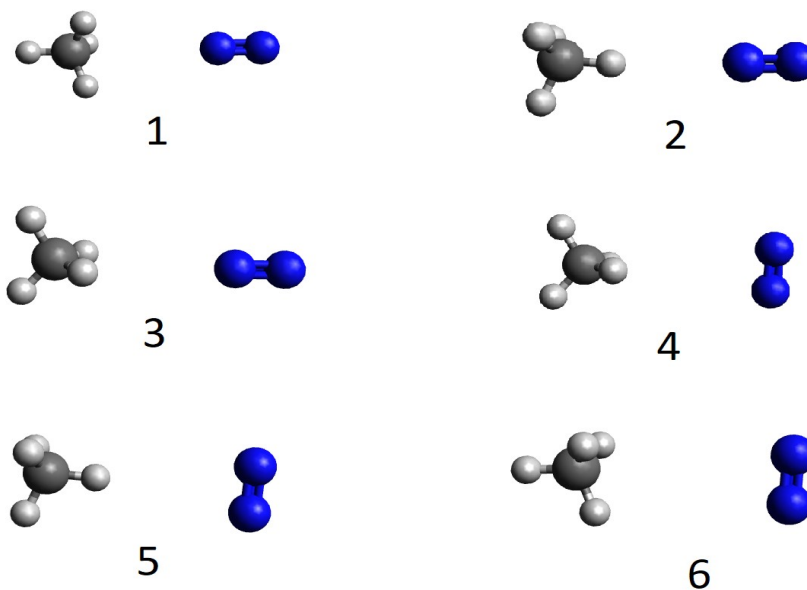
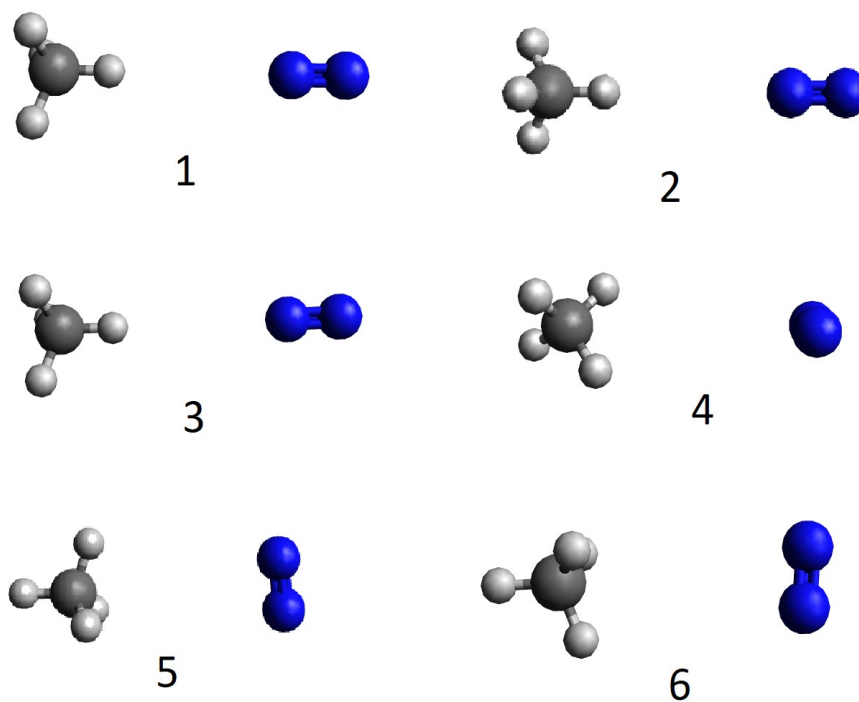


Figura 7: Dímeros de N₂ pós otimização.



A simulação não foi concluída nas variações 1, 3 e 4 mas a análise dos arquivos de saída mostrou que quase todos estavam sendo otimizados para geometrias próximas da variação 2 (geometria A) ou da variação 6 (geometria B). Nenhuma corrida terminou com sucesso com geometria igual à variação 4. Com isso, os arquivos de saída 2 e 6 foram escolhidos para serem simulados no MCQ. Comparação com um estudo de 2009 sobre esse mesmo dímero^[19] mostra que mais orientações poderiam ter sido testadas. A conformação com energia de interação mais forte de tal estudo corresponde à geometria B.



Partindo para os cálculos com o MCQ, houve mais problemas com esse dímero. A função de onda da variação 2 gerou explosões populacionais incontroláveis na versão 2.12 do CASINO. É possível que com fatores de correlação isso possa ser mitigado. Já a função de onda da variação 1 (que também foi otimizada para a geometria A) pôde ser executada nesta versão com passo de tempo de 0,0005 s. A variação 6 também não pôde ser executada na 2.12 devido a uma correção de cúspide do GAUSSIAN que encontrou algum problema no CASINO, mas na 2.13 a execução tanto da var. 2 quanto da 6 foram um sucesso.

Graças à diferença de resultados entre as versões do CASINO, não é confiável calcular a ΔE usando dados de versões distintas. Por isso, foram também calculadas as energias dos monômeros nessa nova versão. Segue abaixo uma tabela com todas as energias relacionadas a esse dímero. Dímeros na conformação A em verde e dímeros na conformação B em azul:

Tabela 6: Energias absolutas e de interação para o CH_4-N_2 .

Método	Varição 1 (Hartree)	Varição 2 (Hartree)	Varição 6 (Hartree)	CH_4 (Hartree)
HF	Falha	-149,2015828	-149,201549	-40,2137019
CCSD(T)	-149,9782249	-149,97823068	-149,9782666	-40,492094666
MCD 2.12	-150,007 ± 0,001	Explosão	Explosão	-40,5047 ± 0,0006
MCD 2.13	-149,9944 ± 0,0006	-149,9885 ± 0,0006	-149,9942 ± 0,0006	-40,5014 ± 0,0003
Método	ΔE var. 1 (kcal/mol)	ΔE var. 2 (kcal/mol)	ΔE var. 5 (kcal/mol)	N_2 (Hartree)
HF	Falha	-0,0536	-0,0320	-108,9877955
CCSD(T)	-0,19752	-0,20115	-0,22367	-109,48581525
MCD 2.12	-1 ± 1	Explosão	Explosão	-109,4998 ± 0,0008
MCD 2.13	-3,1 ± 0,5	+0,6 ± 0,5	-3,0 ± 0,5	-109,4880 ± 0,0005

Observando os dados da geometria A, há uma discordância forte entre as variações 1 e 2, o que é inesperado considerando a geometria semelhante entre elas. É possível que a ΔE de 1 tão negativa seja resultante de uma simulação HF não finalizada com sucesso.

Em ambas as variações os resultados de MCD da versão 2.13 discordam bastante dos resultados de CCSD(T), mas os CCSD(T) concordam entre si. Considerando a instabilidade das simulações tanto no HF quanto no MCD, é possível que haja um problema na implementação no programa, seja no *software* CASINO, na instalação local ou nos arquivos de entrada. Já a versão 2.12 prevê uma ΔE com um desvio padrão enorme, mas que contém a ΔE do CCSD(T).

Para a geometria B também há discordância entre MCD e CCSD(T), o que talvez possa ser explicado pela utilização da versão 2.13. Comparação com o estudo de SHADMAN executado com o método MP2 (ΔE de $-0,65688$ kcal/mol)^[19] contribui para a ideia que o MCD esteja superestimando a atração entre os monômeros nessa nova versão.

Com isso, não foi possível obter uma descrição confiável do dímero $\text{CH}_4\text{-N}_2$ com a metodologia aqui empregada.

3.3 Tempo computacional

Os cálculos foram realizados em um *cluster* com a seguinte configuração:

- 3 computadores com 2x Xeon E5520 + 64GB RAM
- 3 computadores com Core i7-3930K + 64GB RAM
- 4 computadores com Core i7-2600K + 16GB RAM
- 2 computadores com Core 2 Quad Q9550 + 8GB RAM
- 2 computadores com Core i7-870 + 16 GB RAM
- 2 computadores com Xeon E31270 + 16GB RAM
- 2 computadores com Core i7-4790 +16GB RAM
- 7 computadores com Ryzen 7 2700X + 32GB RAM

A instalação do CASINO 2.12 não estava programada para usar múltiplos núcleos de processamento, por isso o tempo de processamento do MCQ ficou bastante alto, na faixa de 4 a 6 dias para os monômeros e mais de 10 dias para os dímeros. Um dos cálculos nessa versão, o do $\text{CH}_4\text{-CO}$, conseguiu usar 8 núcleos (Ryzen 7) e demorou apenas 4,7 dias, menos até que o *single point* do CCSD(T) no GAUSSIAN09 que demorou 6,5 dias nos mesmos 8 núcleos.

A versão 2.13 estava programada de forma a utilizar melhor os recursos e os monômeros em torno de 6 horas com 4 processadores e os dímeros levaram entre 1,6 e 4 dias com 8 processadores.

No CCSD(T) os monômeros levaram todos menos de duas horas, mas com 8 processadores o que dificultou a comparação com os monômeros do CASINO, que usaram só 4. Os dímeros levaram entre 2 e 6 dias com 8 processadores.

A conclusão é que, para o resultado atual, o custo computacional do MCD é equivalente (e, em alguns casos, até menor) ao CCSD(T), mas o erro do MCQ foi muito grande. Para um erro aceitável, é bem provável que esse tempo deva ser maior, seja por aumentar o número de passos, seja por utilizar uma função de onda mais complexa.

4 CONCLUSÃO

O método Monte Carlo Quântico consegue descrever sistemas com mais exatidão (pelo princípio variacional) que o CCSD(T), mesmo com uma base menor e uma função de onda mais simples. Essa descrição, porém, não permite cálculo da energia de interação de dímeros com os parâmetros aqui utilizados por gerar um desvio padrão na ordem de grandeza da própria ΔE .

O método foi capaz de prever uma interação atrativa no dímero de $\text{CH}_4\text{-CH}_4$, coisa que o HF não permite. Os dímeros de $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4\text{-HF}$ foram os que tiveram o menor problema com a barra de erro, apesar de ainda muito grande, por terem energias de interação mais intensas. Já o $\text{CH}_4\text{-CO}$ e o $\text{CH}_4\text{-N}_2$ tiveram um resultado inconclusivo por ter uma ΔE muito fraca.

O fato de ser uma técnica mais nova torna natural a implementação do *software* ser menos robusta que de técnicas mais tradicionais como CCSD(T), mas espera-se que isso melhore com o tempo. A utilização da versão BETA do CASINO gerou resultados pouco confiáveis, mas a versão estável não teve esses problemas e gerou resultados mais próximos do estado fundamental.

O custo computacional é comparável ao CCSD(T) para os parâmetros atuais, mas é incerto se ainda será caso esses parâmetros sejam otimizados de forma a deixar o erro num nível aceitável.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

A principal otimização é utilizar funções de correlação como *Jastrow* e *Backflow* para diminuir o erro. Além disso, aumentar o tempo computacional também pode melhorar o erro, mas isso pode fazer com que valha mais a pena usar o CCSD(T) para o mesmo resultado, já que o erro diminui com a raiz quadrada do tempo de processamento^[21].

Outra estratégia interessante é fazer uma curva de potencial na geometria de equilíbrio em vez de *single points* dos monômeros e dímeros, o que fornece mais informações ainda, como constantes espectroscópicas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bonfim V. S.; Borges N. M.; Martins J. B. L.; Gargano R.; Politi J. R. S.; J. Mol. Model. 23, 104 (2017)
2. Gillan M. J.; Alfè D.; Manby F. R.; J. Chem. Phys. 143, 102812 (2015)
3. Hoshina H.; Skvortsov D.; Slipchenko M. N.; Sartakov B. G.; Vilesov A. F.; J. Chem. Phys. 143, 084305 (2015)
4. Kalugina Y. N.; Lokshantov S. E.; Cherepanov V. N.; Vigasin A. A.; J. Chem. Phys. 144, 054304 (2016)
5. Courtin R.; Gautier D.; Icarus 114, 144 (1995)
6. Sarkra J.; Császár A. G.; Althorpe S. C.; Wales D. J.; Mátyus E.; Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 22816 (2016)
7. Akin-Ojo O.; Szalewicz K.; J. Chem. Phys. 123, 134311 (2005)
8. Tsuzuki S.; Uchimaru T.; Mikami M.; Tanabe K.; J. Phys. Chem. A, Vol. 106, No. 15 (2002)
9. Johnson E. R.; DiLabio G. A.; Chemical Physics Letters 397, 314 (2004)
10. Gurtubay I. G.; Needs R. J.; J. Chem. Phys. 127, 124306 (2007)
11. Li A. H.; Chao S. D.; Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 897, 90 (2009)

12. Zeng Z.; Wang Y.; Chao S. D.; Computational and Theoretical Chemistry 1113, 1 (2017)
13. Tashakor S.; Noorbala M. R.; Namazian M.; Int. J. Quantum Chem. 116, 1477 (2016)
14. Echeverria J.; Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 32663 (2017)
15. Needs R. J.; Towler M. D.; Drummond N. D.; Ríos P. L.; J. Phys.: Condens. Matter 22, 023201 (2010)
16. Sarkra J.; Császár A. G.; Mátyus E.; Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 15335 (2017)
17. Azadi S.; Cohen R. E.; J. Chem. Phys. 143, 104301 (2015)
18. Carvalho C. M. C.; Cassius Marcellus Costa. Estudo de propriedades energéticas de dímeros via Monte Carlo Quântico. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade de Brasília, Brasília, (2016)
19. Shadman M.; Yeganegi S.; Ziaie F.; Chemical Physics Letters 467, 237 (2009)
20. Hammond B. L.; Lester Jr W. A.; Reynolds P. J.; Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry World Scientific, Singapore (1994)
21. Nemeš N.; Physical Review B 81, 035119 (2010)