

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

“Estudos de Propriedades de Muitos Corpos em Sistemas
Confinados: Simulações via Monte Carlo Quântico”

Nilton Luis Moreira

*Tese apresentada ao Departamento de Física da
Universidade Federal de São Carlos como requi-
sito necessário para obtenção do título de Doutor
em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Gilmar Eugenio Marques*

SÃO CARLOS
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M838ep

Moreira, Nilton Luis.

Estudos de propriedades de muitos corpos em sistemas confinados : simulações via Monte Carlo Quântico / Nilton Luis Moreira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
90 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Semicondutores. 2. Pontos quânticos. 3. Correlação eletrônica. I. Título.

CDD: 537.622 (20^a)

NILTON LUIS MOREIRA

Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 28 de agosto de 2009.

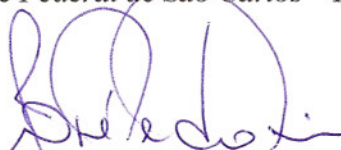
BANCA EXAMINADORA



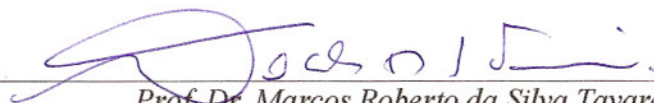
*Prof. Dr. Gilmar Eugenio Marques
Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. Victor Lopez Richard
Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. José Pedro Rino
Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. Marcos Roberto da Silva Tavares
Universidade Federal do ABC - DF*



*Prof. Dr. Ladir Candido da Silva
Universidade Federal de Goiás - IF*

*à minha esposa Elisangela por toda paciência
e compreensão demonstradas durante todo este tempo.*

*ao meu filho Nilton por todos aqueles momentos em que tudo que
ele queria era minha companhia para brincar.*

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Gilmar Eugenio Marques pela orientação, amizade e liberdade concedida na realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Nicodemos Teixeira Rabelo que, terminada a Orientação no Mestrado, me recebeu como colaborador no Instituto de Física para que eu pudesse conduzir e finalizar os trabalhos do Doutorado em Goiânia.
- Ao Prof. Dr. Ladir Cândido Silva pela colaboração, e as inúmeras discussões e sugestões que me guiaram na realização deste trabalho.
- Ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.
- Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.
- Enfim, agradeço à Deus pela fé que motiva e criação que inspira.

Este trabalho foi financiado pela CAPES.

Conteúdo

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Introdução	1
1 Sistemas de Muitos Corpos	4
2 Teoria do Monte Carlo Quântico	7
2.1 Integração de Monte Carlo	7
2.1.1 Amostragem por Importância	8
2.2 Amostragem de Metropolis e Processos de Markov	9
2.2.1 O Algoritmo de Metropolis Simples	11
2.2.2 O Algoritmo de Metropolis Generalizado	12
2.3 Aplicação para o Estado Fundamental	14
2.3.1 Monte Carlo Variacional	15
2.3.2 O Monte Carlo por Difusão	18
2.3.3 Monte Carlo por Difusão Simples	24
2.3.4 Algoritmo DMC com Amostragem por Importância	26
2.3.5 A Aproximação dos Nós Fixos	27
2.3.6 Estimativa da Energia do Estado Fundamental	28
2.4 Aplicação para Estados Excitados	30
2.4.1 Monte Carlo com Correlação Temporal	31

3	Função de Onda	36
3.1	Propriedades das Funções de Onda Tentativas	37
3.2	Otimização das Funções de Onda Tentativas	39
4	Pontos quânticos esféricos com potencial do tipo parede dura	41
4.1	O modelo	43
4.2	Resultados e Discussões	45
5	Moléculas de pontos quânticos parabólicos	52
5.1	Modelo	54
5.2	Resultados e Discussões	59
6	Conclusões	68
	Apêndices	71
A	Código para Monte Carlo Difusão com Correlação Temporal	71
	Referências Bibliográficas	86

Lista de Figuras

2.1	Fluxograma para o algoritmo de Metropolis. O oráculo contém a probabilidade de transição para aceitar/rejeitar o movimento proposto.	14
2.2	Esquema para o processo de branching: (a) um caminhante é morto; (b) ele é mantido na trajetória; (c) uma cópia idêntica é feita.	20
4.1	Extrapolação para $\tau = 0$. para a energia total de três elétrons com $S = 1/2$ confinados em um ponto quântico com potencial do tipo parede dura.	47
4.2	O potencial químico (círculos cheios) e energia de adição (quadrados cheios) como uma função do número de elétrons N no ponto, em unidades de Hartree efetivo (H^*) para um ponto quântico com potencial parede dura e raio $R_0 = 20$ em unidades de a_B^*	49
4.3	A função de correlação de pares, a partir do método DMC para um ponto quântico com potencial do tipo parede dura com 6 elétrons e (a) raio $R_0 = 5$ e (b) $R_0 = 20$ em unidades de a_B^*	50
4.4	A função de correlação de pares, a partir do método DMC para um ponto quântico com potencial do tipo parede dura com 10 elétrons e $R_0 = 20$ em unidades de a_B^*	51
5.1	Energia potencial para uma molécula de ponto quântico com os mínimos separados por uma distância d	56
5.2	Minimização da energia (escala da direita e curva vermelha) e variância σ (escala da esquerda e curva preta), para o quinto estado excitado singleto em função do parâmetro variacional γ . Consideramos $d = 20 \text{ nm}$ sem campo magnético aplicado.	59
5.3	Alguns níveis de energia por ED (linhas azuis) [75] e DMC (linhas vermelhas pontilhadas) para um ponto quântico com dois elétrons interagentes para $d = 0 \text{ nm}$ e campo magnético aplicado.	60

5.4	Espectro de energia singlete (linhas pretas) e tripleto (linhas vermelhas) para um ponto quântico com dois elétrons por Monte Carlo difusão com nós fixos para $d = 10 \text{ nm}$	61
5.5	Espectro de energia singlete (linhas pretas) e tripleto (linhas vermelhas) para um ponto quântico com dois elétrons por Monte Carlo difusão com nós fixos para $d = 40 \text{ nm}$	62
5.6	Energia de transição dos estados singlete $S = 0$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.	63
5.7	Energia de transição dos estados singlete $S = 0$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.	64
5.8	Energia de transição dos estados tripleto $S = 1$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.	65
5.9	Energia de troca para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.	66
5.10	Energia do estado fundamental e os primeiros estados excitados singlete e tripleto para um ponto quântico com $d = 0 \text{ nm}$ calculados por ED (linhas azuis contínuas), DMC com nós fixos (círculos vermelhos) e TCQMC (quadrados verdes).	67

Lista de Tabelas

4.1	Resumo das energias para baixo e alto valor de spin S obtidas por DMC para comparação com UHF and FCI [29] para varios valores de R_0 como alta (H), média (M) e baixa (L) densidade. Os parênteses refere-se á incerteza no último dígito.	46
5.1	Parâmetros usuais para o cálculo em heteroestruturas semicondutoras.	56
5.2	Polinômios de Hermite para construção dos orbitais de partícula única.	58
5.3	Comparação entre os resultados da refência [1] (primeira coluna) e os nossos resultados (segunda coluna) para estados com simetria par, para uma única parícula em uma molécula de ponto quântico em uma dimensão. Energias em unidades atômicas	65

Resumo

O método de Monte Carlo Quântico tem se constituído em uma poderosa ferramenta de primeiros princípios capaz de fornecer estimativas precisas das propriedades dos estados fundamental e excitado para sistemas de muitos corpos. Tendo isto em mente, nós primeiramente apresentamos uma revisão do método em suas variações mais populares: O Monte Carlo Variacional (MCV) e Monte Carlo Difusão (MCD). Nós aplicamos o método, ambos, MCV e MCD, para pontos quânticos esféricos com potencial do tipo parede dura com até 10 elétrons confinados. Em seguida nós apresentamos o Monte Carlo Quântico com Correlação Temporal, aplicamos para moléculas de pontos quânticos e comparamos com resultados da literatura para calibração do código.

Abstract

The Quantum Monte Carlo Method has been constituted in a powerful ab-initio tool which can afford accurate estimates of the ground-state properties of quantum many-body systems. With this subject in mind, we first present a review of the method in the well-known variations: the Variational Monte Carlo and Diffusion Monte Carlo. We have applied both methods to quantum dots containing up to 10 electrons confined to a hard wall spherical model. After the general ground-state analysis we present the Time Correlation Quantum Monte Carlo for excited states and apply to quantum dot molecules. Finally, as a first application we compare our results to models found in the literature, in order to calibrate our code.

Introdução

Antes do advento dos computadores modernos, gastavam-se longos períodos de tempo para se realizar cálculos numéricos simples. Atualmente, com a combinação de computadores poderosos e novos algoritmos, a ciência computacional desempenha um papel importante na pesquisa científica. A simulação numérica é essencial para o estudo de sistemas muito complexos ou cujo estudo teórico ou experimental é muito dispendioso. A física computacional é amplamente empregada como um terceiro ramo e complementar para as físicas teórica e experimental tradicionais. Nas várias áreas de pesquisa, o papel da simulação computacional é trabalhar juntamente com a teoria e a observação experimental, servindo como fonte de verificação e/ou validação para os outros modelos.

Para sistemas de muitos corpos, como muitos elétrons interagentes, moléculas e nanoestruturas semicondutoras, é essencial o tratamento preciso das interações. Sistemas eletrônicos fortemente correlacionados são de grande interesse, sobretudo as nanoestruturas semicondutoras, porque constituem um sistema quase ideal para o estudo das propriedades de muitos corpos além da potencial aplicação na construção de dispositivos em escala nanométrica. Portanto, técnicas que descrevem corretamente as interações eletrônicas em moléculas e nanoestruturas semicondutoras contribuem tanto para engenharia de novos dispositivos como para o desenvolvimento científico em geral.

Neste contexto, as técnicas de Monte Carlo Quântico (QMC - *Quantum Monte Carlo*) destacam-se como uma técnica capaz de descrever tais sistemas com a fidelidade necessária¹ e com um custo computacional relativamente baixo quando comparadas com outras técnicas

¹Por exemplo com precisão próxima da energia química

mais difundidas tais como Hartree Fock (HF) e Teoria do Funcional Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e comparáveis com resultados obtidos por Diagonalização Exata (ED - *Exact Diagonalization*). Entre as muitas variações atualmente existentes das técnicas QMC podemos citar as mais tradicionais, o Monte Carlo Variacional (VMC - *Variational Monte Carlo*), Monte Carlo por Difusão (DMC - *Diffusion Monte Carlo*), Monte Carlo por Integrais de Trajetória (PIQMC - *Path Integral Quantum Monte Carlo*) e por fim o Monte Carlo com Correlação Temporal (TCQMC - *Time Correlation Quantum Monte Carlo*) apresentado pela primeira vez por Ceperley e Bernu [1] e do qual, apesar de completamente geral para o tratamento de estados excitados e outras propriedades físicas de interesse, surpreendentemente poucas aplicações são encontradas na literatura.

Nesta tese, além da apresentação do TCQMC com a construção de um código próprio e independente de máquina, estamos interessados na aplicação desta técnica para uma classe específica de nanoestruturas semicondutoras: os pontos quânticos. Os pontos quânticos (PQ), ou átomos artificiais, são excelentes candidatos a aplicações tecnológicas tanto na optoeletrônica convencional como na spintrônica moderna, devido as suas excelentes propriedades eletrônicas e ópticas. As propriedades ópticas dos pontos quânticos são governadas pelas transições inter-bandas entre as bandas de condução e valência bem como as transições inter-sub-bandas dentro das bandas de condução ou de valência. Uma das mais ambiciosas aplicações decorrentes da engenharia da separação dos níveis de energia é a realização do computador quântico baseado na manipulação do spin do elétron confinado no ponto quântico. Neste sistema o spin de um elétron é usado como um “*qubit*”, que é o elemento básico da computação quântica. Um ingrediente necessário para o processamento quântico é a possibilidade de se acoplar dois “*qubit*”-s. Portanto, no PQ uma operação de lógica quântica fundamental em uma porta quântica pode ser alcançada misturando os estados de spin de dois elétrons por meio de um campo elétrico ou magnético externo. A mistura entre os estados de spins pode ser quantificada calculando-se a energia de troca como a diferença entre as energias do estado fundamental singleto e o primeiro estado excitado tripleto do sistema de dois elétrons.

Aquí apresentamos simulações por QMC para pontos quânticos esféricos com potencial do tipo parede dura e simulações para transições ópticas em moléculas de pontos quânticos parabólicos. Antes, no capítulo 1, discutimos as aproximações usuais mais bem sucedidas no tratamento de problemas de muitos corpos. No capítulo 2 discutimos a integração de Monte Carlo e introduzimos a técnica de *"importance sampling"* bem como o processo de amostragem via algoritmo de Metropolis, descrevemos o Monte Carlo Variacional, o Monte Carlo por Difusão e apresentamos o Monte Carlo com correlação temporal para o cálculo de estados excitados. No capítulo 3, apresentamos uma discussão sobre as funções de onda tentativas e suas propriedades bem como um esquema para sua otimização. No capítulo 4, apresentamos o modelo, resultados e discussões para os pontos esféricos. Estes resultados mostram a superioridade das simulações por QMC, vez que, obtemos resultados comparáveis aos da literatura, extendemos para mais elétrons, sendo todos os cálculos realizados utilizando uma função de onda muito simples como um produto de dois determinantes (um up e um down) e um fator de correlação eletrônica. Este trabalho mostra considerável economia de cálculo em tempo computacional para o cálculos de estrutura eletrônica. No capítulo 5 discutimos o modelo para pontos quânticos parabólicos bidimensionais acoplados com os nossos resultados e discussões. Neste capítulo, além de simulações de estados excitados com códigos para QMC tradicionais para estado fundamental, intentamos na construção de um código QMC próprio para estados excitados obtendo primeiros resultados em excelente concordância com a literatura. Finalmente, no capítulo 6 apresentamos nossas conclusões para os modelos discutidos nos capítulos 4 e 5 e nossas perspectivas. No apêndice desta tese apresentamos uma cópia do código desenvolvido.

Capítulo 1

Sistemas de Muitos Corpos

Os problemas tratados nesta tese são inerentes a sistemas de muitos corpos interagentes. As soluções analíticas são possíveis apenas para modelos muito simples. Assim, a integração da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos é um problema de difícil solução, às vezes impossível [2]. O tratamento numérico de tais problemas é um ponto crítico, dadas as limitações da maioria dos métodos em aspectos importantes da interação de muitos corpos, como, por exemplo, a correlação eletrônica nos cálculos de estrutura eletrônica.

Para um sistema de dois elétrons, a equação de Schrödinger tem solução analítica, como por exemplo para o átomo de Hélio artificial, com energia calculada exatamente [3] ou para ponto quântico em duas dimensões sem [4] e com campo magnético [5]. Porém, se um terceiro elétron é adicionado ao sistema, a solução analítica torna-se impossível devido à correlação de um dado elétron com os outros dois, ou seja, fixando-se um elétron, haverá um número extremamente grande de combinações das posições dos outros dois elétrons com a mesma energia de interação, tornando o problema impossível de ser tratado analiticamente. O cálculo da correlação eletrônica é de grande interesse em problemas de física da matéria condensada, e as soluções existentes geralmente partem, a despeito de outros métodos relativamente bem sucedidos, de cálculos pelo método de Hartree-Fock (HF), o mais conhecido, e pelo método de Interação de configurações (CI - *Configuration Interaction*) que é o mais preciso.

A teoria de HF assume que a função de onda é formada por um único determinante e despreza a correlação entre os elétrons. Nesta aproximação, um elétron é submetido a um potencial médio não local criado por todos os outros elétrons. Esta forma de levar em conta a

presença dos outros elétrons do sistema dificulta a descrição correta da correlação eletrônica já que o método não leva em conta a interação eletrônica instantânea entre os elétrons.

O método de HF usa um conjunto finito de orbitais quando o conjunto de funções base usado na expansão também é finito. Em geral, um conjunto de M funções base resulta em $2M$ diferentes orbitais. Os N orbitais ocupados são usados para formar o estado fundamental, e os $2M - N$ orbitais restantes são os chamados orbitais virtuais. Usando uma única função de onda determinantal Φ_0 como referência, é possível classificar todos os outros determinantes de acordo com o número de elétrons que são promovidos, a partir dos orbitais ocupados, para os orbitais virtuais. Assim, um determinante unicamente excitado corresponde a um para o qual um único elétron é excitado; um determinante duplamente excitado a um para o qual dois elétrons são excitados, e assim por diante. Cada um dos determinantes, ou uma combinação linear de um pequeno número deles e construída com a simetria correta, é chamada uma função estado de configuração (CSF- *configuration State function*). Estas CSF excitadas podem ser usadas para aproximar a função de onda de um estado excitado, ou ainda, em uma combinação linear com Φ_0 para melhorar a estimativa do estado fundamental ou algum estado excitado.

Em cálculos de CI, a função de onda do estado fundamental ou de um estado excitado é representada por uma combinação linear dos determinantes de Slater. O método é flexível e fornece funções de onda altamente precisas para sistemas pequenos, e pode ser usado para descrever problemas de estrutura eletrônica complexos. O principal problema do método CI é que ele não fornece uma descrição compacta da correlação eletrônica e o número de configurações cresce muito com o tamanho do sistema. A partir de m conjuntos completos de orbitais, a função de onda exata do sistema Ψ para algum estado pode ser escrita como

$$\Psi = C_0\Phi_0 + \sum_{a,i} C_a^i\Phi_a^i + \sum_{ab,ij} C_{ab}^{ij}\Phi_{ab}^{ij} + \sum_{abc,ijk} C_{abc}^{ijk}\Phi_{abc}^{ijk} + \dots \quad (1.1)$$

onde os C são os coeficientes da expansão e os Φ_a^i 's são os determinantes unicamente excitados, os Φ_{ab}^{ij} 's são os determinantes duplamente excitados, e etc. Os elétrons são promovidos de ϕ_a para ϕ_i , de ϕ_a para ϕ_b e ϕ_j , etc. Um cálculo é classificado como um CI-total se todos os CSF's

de simetria apropriada são usados para um dado conjunto base. O número de determinantes de Slater a ser determinado em um esquema CI é

$$\binom{2M}{N}. \quad (1.2)$$

Como consequência, a equação (1.1) na prática deve ser truncada, sendo também na prática um cálculo de CI limitado. O estado Ψ_s é escrito como a combinação linear

$$\Psi_s = \sum_{I=1}^L C_{I,s} \Phi_I, \quad (1.3)$$

onde a soma é sobre um número finito (L) de CSF. Os coeficientes da expansão são determinados variacionalmente minimizando-se o valor esperado da energia como

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi}{\int \Psi^* \Psi}. \quad (1.4)$$

Reescrevendo a equação (1.4) na forma matricial, obtemos a equação de auto-valores generalizada

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ESC} \quad (1.5)$$

onde

$$H_{IJ} = \int \Psi_I^* \hat{H} \Psi_J \quad (1.6)$$

são os elementos da matriz Hamiltoniana e os elementos da matriz de correlação S são escritos como

$$S_{IJ} = \int \Psi_I^* \Psi_J. \quad (1.7)$$

Esta forma de escrever o princípio variacional, conhecida como a razão de Rayleigh, conforme a equação (1.4) e as seguintes, serão úteis na formulação do Monte Carlo com Correlação Temporal que será apresentada no capítulo seguinte.

Uma deficiência dos cálculos de CI limitado é a falta de consistência com o tamanho do sistema. Um método tem consistência com o tamanho se a energia de um sistema de muitos corpos é proporcional ao número de elétrons N no limite $N \rightarrow \infty$. Em particular, a energia de um sistema AB calculada quando os sistemas separados é igual à soma das energias dos dois sistemas A e B quando calculados separadamente.

Capítulo 2

Teoria do Monte Carlo Quântico

2.1 Integração de Monte Carlo

Uma aplicação clássica do esquema de Monte Carlo é na solução de integrais definidas, em particular de integrais multidimensionais com condições de contorno complicadas. De acordo com o método, a integração de uma função $f(x)$ é realizada sobre um conjunto de pontos distribuídos de acordo com uma densidade de probabilidade $p(x)$

$$I = \int f(x) p(x) dx. \quad (2.1)$$

Se considerarmos uma distribuição de probabilidade uniforme, então a equação (2.1) poderá ser reescrita como

$$I = \int f(x) dx. \quad (2.2)$$

Assim sendo, escolhemos um conjunto de M pontos (x_i) distribuídos aleatoriamente¹, nos quais o integrando é avaliado como (f_i) . A integral na equação (2.2) é então estimada como

$$I = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f_i. \quad (2.3)$$

A equação (2.3) mostra que o integrando $f(x)$ deve ser amostrado um número infinito de vezes. Contudo, na prática isto não ocorre e em algum momento é preciso truncar o processo de amostragem. Como consequência disto, o método de Monte Carlo estima a integral com um erro estatístico associado, que é decorrente do truncamento do processo de amostragem. Se os

¹No programa esses pontos são obtidos a partir de um gerador de números aleatórios ou pseudo-aleatórios.

pontos de integração são independentes², este erro estatístico é determinado por

$$\sigma_I = \frac{\sigma_f}{\sqrt{M}}, \quad (2.4)$$

onde σ_f é a variância do integrando sobre o conjunto de pontos amostrados, e é dado por

$$\sigma_f^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (f(x_i) - \bar{f})^2. \quad (2.5)$$

O erro, σ , que é a raiz quadrada da variância, é proporcional a $1/\sqrt{N}$. Uma afirmação forte sobre a distribuição de I no limite assintótico é dada pelo teorema do limite central [6]. O teorema diz que no limite de infinitas amostragens, o valor observado de I será normalmente distribuído com média $\langle f \rangle$ e a variância será proporcional a $1/N$.

Esta forma de integração de Monte Carlo, utilizando uma distribuição de probabilidade uniforme não é muito eficiente³. Se considerarmos, por exemplo, um integrando que varia muito rapidamente e é diferente de zero em grandes intervalos, um esquema de Monte Carlo usando uma amostragem uniforme terá um alto custo computacional devido ao grande número de pontos amostrados por unidade de volume para avaliar corretamente a integral. Neste mesmo espírito, a variância dos pontos amostrados será grande e conseqentemente a eficiência baixa. Uma forma de contornar estes problemas de eficiência é usar o procedimento de amostragem por importância (*importance sampling*), que descrevemos abaixo.

2.1.1 Amostragem por Importância

No procedimento de amostragem por importância, multiplicamos e dividimos o integrando na equação (2.2) por uma função distribuição de probabilidade $w(x)$, cujo comportamento é semelhante ao da função que será integrada $f(x)$. A integral I pode ser reescrita como

$$\int \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx. \quad (2.6)$$

²Os pontos de integração são independentes ou não correlacionados, se o gerador gera números aleatoriamente, melhor do que pseudo-aleatoriamente.

³A eficiência ξ de um esquema de integração está relacionada com o tempo de computação T necessário para se obter um erro estatístico σ como $\xi = \frac{1}{\sigma^2} T$ onde T é o tempo de computação por passo de Monte Carlo.

Em lugar de uma distribuição uniforme, os pontos amostrados são distribuídos agora com uma probabilidade $w(x_i)$. Como as funções $f(x)$ e $w(x)$ possuem comportamentos semelhantes, somente as regiões onde $f(x)$ é diferente de zero serão amostrados. Conseqüentemente maior esforço computacional será direcionado para as regiões onde $f(x)$ é grande. Outra conseqüência do comportamento semelhante das funções $f(x)$ e $w(x)$, é que o novo integrando $\frac{f(x)}{w(x)}$ da equação (2.6) passa a ser uma função mais suave que o integrando original, o que contribui para a redução do erro estatístico na determinação da integral. O valor da integral com o procedimento de amostragem por importância é dado por

$$I \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{f_i}{w_i}, \quad (2.7)$$

com um erro estatístico de

$$\sigma_I = \frac{\sigma_{\frac{f}{w}}}{\sqrt{M}}. \quad (2.8)$$

2.2 Amostragem de Metropolis e Processos de Markov

Uma das ferramentas mais poderosas no esquema de Monte Carlo é o caminho aleatório ou “*random walk*” [6]. Portanto, o ponto de partida é descrever um método que permita amostrar números pseudo-randômicos de acordo com alguma função densidade de probabilidade desejada, ou seja, um método de *random walk*.

Um método de caminho aleatório foi proposto por Metropolis [7] em 1953, e tem sido largamente utilizado para a geração de funções densidade de probabilidade, especialmente em algoritmos de Monte Carlo Quântico. Tal método é chamado Amostragem de Metropolis ou Algoritmo $M(RT)^2$.⁴

Em um caminho aleatório, define-se também uma entidade matemática (partícula fictícia) chamada caminhante ou “*walker*”, que se move em um espaço de estados apropriado, por uma combinação de deslocamentos randômicos a partir de sua posição anterior.

O método de Metropolis (caminho aleatório) gera uma sequência de caminhantes que

⁴Algoritmo $M(RT)^2$ devido aos autores Metropolis, Rosebluth, Rosebluth, Teller e Teller.

são distribuídos conforme alguma função de distribuição desejada [7]. Um caminhante descreve completamente um sistema, já que ele é definido como o conjunto de todos os graus de liberdade do sistema. Um grau de liberdade é definido como cada uma das coordenadas cartesianas de cada partícula. Portanto, um sistema contendo N partículas em um espaço d -dimensional, possui dN graus de liberdade. Assim um caminhante pode ser representado matematicamente por $\mathbf{R} = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ e a sequência de caminhantes por $\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$. Um caminhante pode ser modificado (movido), mudando a posição de cada partícula, para uma nova posição tentativa. Do ponto de vista computacional, o movimento de todas as partículas tomadas uma a uma, para todos os caminhantes, representa um passo de Monte Carlo. Repetindo este processo, a coleção das posições dos caminhantes para um número grande de passos de Monte Carlo descreve um caminho ("*walk*") no espaço dos estados, de \mathbf{R} para \mathbf{R}' de acordo com uma probabilidade de transição $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ tal que

$$\sum_{\mathbf{R}'} P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = 1 \quad (2.9)$$

e

$$P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \geq 0. \quad (2.10)$$

Devido a natureza estocástica do processo descrito acima, o caminho (*walk*) formado é chamado cadeia de Markov [6]. No algoritmo de Metropolis, nós devemos trabalhar com as propriedades estatísticas dos pontos sobre esta cadeia de Markov especificadas pela probabilidade de transição $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$. Isto deve ser feito considerando um número grande dessas cadeias, todas evoluindo simultaneamente de acordo com a mesma probabilidade de transição. Cada cadeia pode então ser gerada movendo-se uma partícula fictícia (caminhante). Os caminhantes movem-se passo a passo através do espaço de fase de acordo com $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$, cada um gerando uma cadeia de Markov. Uma cadeia de Markov, portanto, é definida como uma sequência de eventos que são independentes do tempo ou da história passada das partículas, de tal forma que, a probabilidade de transição conecta somente dois pontos do caminho. Uma propriedade necessária para a cadeia de Markov é que a probabilidade de transição do algoritmo de Metropolis, que conecta

dois pontos da cadeia, seja ergódica, ou seja, considerando um espaço de estados com N estados possíveis, S_1, S_2, \dots, S_N , a probabilidade de o sistema passar de um estado S_i para um estado S_k qualquer é sempre diferente de zero. Esta propriedade garante o equilíbrio na distribuição de caminhantes com um número finito de passos. Suponha que no j -ésimo passo da cadeia de Markov a distribuição de caminhantes seja dada por $\rho^j(\mathbf{R})$. Então, a distribuição no próximo passo da cadeia será

$$\rho^{j+1}(\mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \rho^j(\mathbf{R}). \quad (2.11)$$

Com o equilíbrio, não haverá mudança da distribuição de caminhantes com algum passo adicional ao longo da cadeia de Markov tal que

$$\rho^{EQ}(\mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{R}} P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') \rho^{EQ}(\mathbf{R}). \quad (2.12)$$

A propriedade de ergodicidade garante o equilíbrio da distribuição de caminhantes, porém não permite dizer qual será esta distribuição de equilíbrio. Para muitas situações de simulação com Monte Carlo, é de interesse gerar conjuntos de caminhantes distribuídos de acordo com alguma expressão analítica $n(\mathbf{R})$ para a distribuição de probabilidade. Isto pode ser feito escolhendo a probabilidade de transição que satisfaz a condição de balanço detalhado onde

$$n(\mathbf{R})P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = n(\mathbf{R}')P(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}). \quad (2.13)$$

A escolha desta probabilidade de transição será dada pelo algoritmo de Metropolis a seguir.

2.2.1 O Algoritmo de Metropolis Simples

O algoritmo de Metropolis escolhe a forma da probabilidade de transição $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ tal que os caminhantes, em um ponto do espaço de configurações, sejam distribuídos conforme alguma função de distribuição desejada $w(\mathbf{R})$. Vamos examinar como a escolha de $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ produz uma distribuição de equilíbrio. Consideremos novamente um conjunto de N -estados S_1, S_2, \dots, S_N , todos pertencendo ao mesmo espaço de estados. Tomemos dois destes estados, S_i e S_j , com populações de caminhantes n_i e n_j respectivamente. No equilíbrio, a razão entre

as populações nos dois estados deve ser igual à razão das distribuições de probabilidades $\frac{w(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_j)}$. Se $w(\mathbf{R}_i) > w(\mathbf{R}_j)$, então todos os caminhantes n_j no estado S_j devem se mover em direção ao estado S_i . O número médio de caminhantes que podem se mover na direção contrária, de S_i para S_j , é dado por

$$n_i \frac{w(\mathbf{R}_j)}{w(\mathbf{R}_i)} = n_i P(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i). \quad (2.14)$$

A mudança da população entre os estados S_i e S_j é

$$\delta n_j = \sum_i n_i \frac{w(\mathbf{R}_j)}{w(\mathbf{R}_i)} - n_j. \quad (2.15)$$

Conforme mencionado anteriormente, se a população de caminhantes do ensemble é tal que $n_i/n_j = \frac{w(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_j)}$, então $\delta n_j = 0$ e a população está em equilíbrio. Se $n_i/n_j > \frac{w(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_j)}$, então, $\delta n_j > 0$ e a população do estado S_j cresce até o sistema atingir a igualdade, caminhando, portanto, para o equilíbrio. Se $n_i/n_j < \frac{w(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_j)}$, então, $\delta n_j < 0$ e a população decresce. Como de forma geral $P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \frac{w(\mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_j)}$, a escolha da transição de probabilidade leva o ensemble para o estado de equilíbrio.

O algoritmo de Metropolis, portanto, escolhe a probabilidade de transição através de passos de aceitação para os estados mais favoráveis tal que

$$P(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min \left[1, \frac{w(\mathbf{R}')}{w(\mathbf{R})} \right]. \quad (2.16)$$

Neste caso, os movimentos dos caminhantes são propostos com igual probabilidade. Uma forma mais eficiente é tentar o movimento de acordo com alguma transição de probabilidade marginal $T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$. Isto é considerado pelo método de Metropolis generalizado.

2.2.2 O Algoritmo de Metropolis Generalizado

No algoritmo de Metropolis generalizado, a probabilidade de transição é escrita como o produto da distribuição de probabilidades por uma função probabilidade de transição marginal que governa o movimento dos caminhantes.

Consideremos ainda um ensemble cujas populações em dois estados S_i e S_j , são respectivamente n_i e n_j . Como antes, se $w'(\mathbf{R}_j) < w'(\mathbf{R}_i)$, então o número médio de caminhantes

tentando se mover do estado S_j para o estado S_i será $n_j T(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i)$. Estas tentativas de movimento serão aceitas com probabilidade $P'(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i)$. Da mesma forma, para movimentos do estado S_i em direção ao estado S_j , o número médio de caminhantes é $n_i T(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) P'(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$. O aumento da população no estado S_j é dado por

$$\delta n_j = T(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) P'(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) n_i - T(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) P'(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) n_j. \quad (2.17)$$

No equilíbrio, $\delta n_j = 0$ e da equação (2.17) temos

$$T(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) P'(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) n_i = T(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) P'(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) n_j, \quad (2.18)$$

que também pode ser escrita como

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{T(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) P'(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) n_i}{T(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) P'(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) n_j}. \quad (2.19)$$

No equilíbrio temos que $\frac{n_j}{n_i} = \frac{w(\mathbf{R}_j)}{w(\mathbf{R}_i)}$. Portanto, dada a transição de probabilidade marginal $T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$, a transição $P'(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ deve satisfazer a condição de balanço detalhado

$$\frac{P'(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)}{P'(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i)} = \frac{w(\mathbf{R}_j) T(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i)}{w(\mathbf{R}_i) T(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)}. \quad (2.20)$$

Como antes, uma boa escolha para a probabilidade de transição é

$$P'(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min \left[1, \frac{w(\mathbf{R}') T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{w(\mathbf{R}) T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})} \right]. \quad (2.21)$$

Do ponto de vista computacional, a implementação do algoritmo de Metropolis para amostrar pontos do espaço de configurações, dado um ponto inicial R , é relativamente simples.

No algoritmo de Metropolis simples, dado o ponto R , podemos obter um ponto vizinho R' como

$$R' = R + \zeta, \quad (2.22)$$

onde ζ é um número pseudo-randômico escolhido entre 0 e 1. Já no algoritmo de Metropolis generalizado, ζ são distribuídos de acordo com uma transição de probabilidade marginal $T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$. A figura 2.1 mostra esquematicamente o algoritmo de Metropolis.

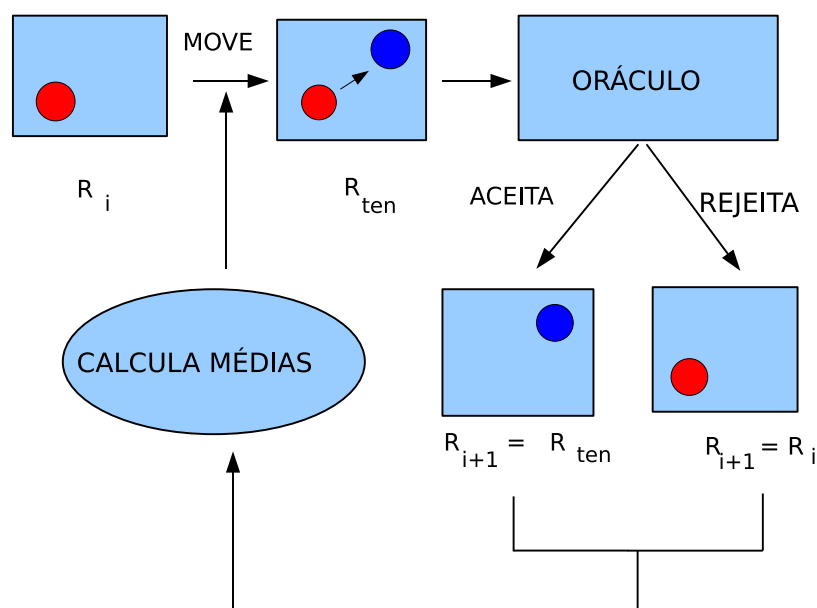


Figura 2.1: Fluxograma para o algoritmo de Metropolis. O oráculo contém a probabilidade de transição para aceitar/rejeitar o movimento proposto.

Apesar do algoritmo de Metropolis ter sido desenvolvido para descrever o comportamento estocástico de nêutrons em material fissionável, foi o próprio Metropolis quem o aplicou pela primeira vez para problemas de muitas partículas quânticas [8]. Este trabalho foi a base para o desenvolvimento dos modernos métodos Monte Carlo Variacional e Monte Carlo de Difusão.

2.3 Aplicação para o Estado Fundamental

As técnicas de Monte Carlo mais conhecidas e difundidas são aquelas usadas para cálculos de propriedades do estado fundamental dos sistemas quânticos de muitos corpos, embora o Monte Carlo por integrais de trajetórias seja bem conhecido e difundido, com recentes aplicações para pontos [9] e anéis [10] quânticos. Aqui apresentamos as duas variações mais conhecidas no cálculo de propriedades do estado fundamental como o Monte Carlo variacional, o Monte Carlo por difusão com nós fixos e uma formulação alternativa para o cálculo dos estados

excitados em geral.

2.3.1 Monte Carlo Variacional

Das técnicas mencionadas, o Monte Carlo Variacional é a aplicação mais transparente do esquema de Monte Carlo que está no limite entre o clássico e o genuíno método Monte Carlo Quântico [11]. Nós estamos interessados em resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.23)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do problema de interesse. O ponto de partida de um cálculo VMC é escolher uma função de onda tentativa $|\Psi_T[\eta]\rangle$, que usualmente depende de um conjunto de parâmetros $[\eta]$. Tais parâmetros são variados para se encontrar um mínimo para a energia total do sistema. Tal mínimo corresponde a um limite superior para a energia do estado fundamental do sistema.

A função de onda tentativa pode ser expandida em termos de autofunções do operador \hat{H} ; os elementos de matriz desse operador são facilmente acessíveis como:

$$|\Psi_T[\eta]\rangle = \sum_n C_n[\eta]|\phi_n\rangle. \quad (2.24)$$

Então, o valor esperado de \hat{H} é dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} \\ &= \sum_n P(n) E(n), \end{aligned} \quad (2.25)$$

com

$$P(n) = \frac{|C_n|^2}{\sum_{n'} |C_{n'}|^2}, \quad (2.26)$$

$$E(n) = C_n^{-1} \sum_{n'} \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_{n'} \rangle C_{n'}. \quad (2.27)$$

Portanto, no VMC o valor esperado de algum observável com respeito a alguma função de onda tentativa $|\Psi_T[\eta]\rangle$ pode ser avaliado usando-se MC, onde $[\eta]$ é um conjunto de parâmetros

que podem ser otimizados para minimizar o valor esperado para a energia. Para verificar isso, devemos agora reescrever a equação (2.25) na forma integral como:

$$\begin{aligned}\langle \hat{H} \rangle &= \frac{\int \Psi_T^*([\eta], \mathbf{R}) \hat{H} \Psi_T([\eta], \mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \\ &= \frac{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 E_L([\eta], \mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}.\end{aligned}\quad (2.28)$$

Na equação (2.28), $E_L([\eta], \mathbf{R})$ é definida como a "Energia Local", e é dada por $E_L([\eta], \mathbf{R}) = \frac{\hat{H} \Psi_T([\eta], \mathbf{R})}{\Psi_T([\eta], \mathbf{R})}$. Aqui, \mathbf{R} representa o conjunto de todas as posições eletrônicas, com a função de onda tentativa escrita agora no espaço das coordenadas. Esta forma de escrever o valor esperado traz vantagens já que agora temos em lugar do valor esperado uma média ponderada. O peso aqui é a função densidade de probabilidade normalizada dos elétrons $\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}}$. Podemos agora reescrever a equação (2.28) da forma

$$\langle H \rangle = \int \left(\frac{\hat{H} \Psi_T([\eta], \mathbf{R})}{\Psi_T([\eta], \mathbf{R})} \right) \left(\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \right) d\mathbf{R}.\quad (2.29)$$

Comparando a equação (2.29) com a equação (2.1) podemos identificar os termos

$$\left(\frac{\hat{H} \Psi_T([\eta], \mathbf{R})}{\Psi_T([\eta], \mathbf{R})} \right) \implies f(x)\quad (2.30)$$

$$\left(\frac{|\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2}{\int |\Psi_T([\eta], \mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}} \right) \implies p(x).\quad (2.31)$$

Supondo que a função de onda tentativa seja normalizada, o VMC amostra a distribuição $|\Psi_T|^2$. Podemos usar o algoritmo de Metropolis, (seção 1.2), para gerar o *random walk* que amostra a distribuição de probabilidade $|\Psi_T|^2$ corretamente. A tentativa de movimento de um ponto \mathbf{R} para um ponto \mathbf{R}' no espaço de fase das posições dos elétrons é feita movendo um ou mais elétrons, como mostrado esquematicamente na figura 2.1. A equação (2.16) dá a probabilidade de aceitação da tentativa de movimento. É importante mencionar que a energia local E_L aparece como uma constante se a função de onda tentativa é uma autofunção do operador \hat{H} . Decorre desta propriedade que podemos ter uma variância zero para a energia do sistema ou outra quantidade de interesse.

Na prática, Ψ_T não é uma autofunção de \hat{H} . Contudo, quanto mais próxima Ψ_T estiver da função de onda exata do sistema menor será a variância de E_L .

O método Monte Carlo resolve então a integral proposta nas equações (2.1) e (2.29), e a energia do sistema pode ser estimada como

$$E[\Psi] = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}_i), \quad (2.32)$$

e a variância pode ser calculada como

$$\sigma^2 = \frac{\langle E_L^2 \rangle - \langle E_L \rangle^2}{M - 1}. \quad (2.33)$$

Embora o Monte Carlo Variacional seja um método simples, como mencionado acima, sua precisão depende do quanto a função de onda tentativa se aproxima da função de onda verdadeira do estado fundamental do sistema em questão. Como, de modo geral, esta função de onda verdadeira não é conhecida, o VMC fornece um limite superior para a energia do estado fundamental que seria obtida caso conhecêssemos a função de onda verdadeira. Este limite superior para a energia do estado fundamental está tão próximo da energia verdadeira do estado fundamental quanto a função de onda tentativa está próxima da função de onda verdadeira. As funções de onda tentativas utilizadas nesta tese serão apresentadas e discutidas em detalhe no próximo capítulo.

Uma questão que surge é como saber se este limite superior está próximo da energia verdadeira do estado fundamental, já que é esta energia que está sendo procurada. Uma forma alternativa é portanto, em vez de minimizar o valor da energia, usar VMC para minimizar a variância da energia. Esta forma de otimização foi proposta por Umrigar *et al.* [12]. Esta escolha é justificada pelo fato que, como mencionado acima, caso conhecêssemos a função de onda verdadeira do estado fundamental, obteríamos uma variância zero para a energia do estado fundamental. Este esquema de otimização da função de onda tentativa também será discutido no próximo capítulo.

Um método consideravelmente mais complexo, porém mais preciso, é o Monte Carlo Difusão, que descreveremos na próxima seção.

2.3.2 O Monte Carlo por Difusão

O Monte Carlo por Difusão é um método mais fundamental que o VMC, pois usa o *random walk* para modelar exatamente a dinâmica da equação de Schrödinger dependente do tempo (imaginário). Como consequência, a dinâmica do *walk* no DMC é mais fundamental que a dinâmica do *walk* no VMC, cuja base é o princípio variacional. Portanto, o DMC não é inteiramente dependente da habilidade de escolha de uma função de onda tentativa para o estado fundamental. Assim, diferentemente do caminho trilhado na formulação para a aproximação do VMC, no DMC o objetivo é resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo, escrita em tempo imaginário, trocando $it \rightarrow \tau$. Como sugerido por Fermi em 1945, o objetivo é explorar as semelhanças entre a equação de Schrödinger escrita em tempo imaginário e uma equação de difusão generalizada. Escrevemos então a equação de Schrödinger dependente do tempo em unidades atômicas⁵

$$i\frac{\partial|\Psi, t\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\Psi, t\rangle. \quad (2.34)$$

Como de costume, a solução da equação (2.34) pode ser escrita como um produto da solução da equação (2.23) e a parte dependente do tempo. Assim temos

$$|\Psi, t\rangle = e^{i\hat{H}t}|\Psi, 0\rangle. \quad (2.35)$$

Fazendo a mudança para tempo imaginário, trocando $it \rightarrow \tau$ nas equações (2.34) e (2.35), e escrevendo na representação de coordenadas, temos

$$\frac{\partial\Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial\tau} = \hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \tau). \quad (2.36)$$

Nas equações (2.34) e (2.36), \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{R}). \quad (2.37)$$

Por ora, supomos um potencial $V(\mathbf{R})$ geral que inclui o termo de interação coulombiana entre as partículas que supomos carregadas. As formas explícitas dos Hamiltonianos serão discutidas nos capítulos 4 e 5 desta tese, para cada problema tratado.

⁵Em unidades atômicas fazemos $\hbar = m = 1$. Neste sistema de unidades, a unidade de energia é o Hartree e a unidade de comprimento é o Raio de Bohr.

A mudança realizada, de tempo real para tempo imaginário, traz algumas consequências tanto do ponto de vista físico como do ponto de implementação para a simulação numérica. Primeiramente, o objetivo de se tratar o sistema em tempo imaginário é possibilitar tratar um problema de natureza quântica dentro de um quadro puramente clássico dado pela equação de difusão. As partículas quânticas em tempo real são representadas por coleções de partículas fictícias em tempo imaginário (caminhantes), sendo necessário um grande número destas partículas fictícias para se levar em consideração as flutuações características da natureza quântica do sistema. Considerando, portanto, que cada partícula quântica real seja representada por uma coleção de partículas fictícias clássicas, deve-se considerar cuidadosamente as interações entre estas partículas, sendo a única interação permitida aquela entre caminhantes de mesmo índice, pertencentes a partículas (tempo real) diferentes. Do ponto de vista da simulação, a equação de difusão generalizada pode facilmente ser simulada via um processo de caminho aleatório [13] e um processo de taxa ou ramificação, “*branching*”, com nascimento e morte de configurações pesado pela energia potencial, em um DMC simples, ou pela energia local em um DMC contendo amostragem por importância. A figura 2.2 mostra esquematicamente o processo de branching. Nesta seção, discutiremos brevemente a técnica DMC com amostragem por importância sendo esta uma condição essencial para simulação eficiente de sistemas mais complexos como os tratados aqui. Uma das características mais importantes dos algoritmos DMC é que, como veremos posteriormente, os processos de difusão e “*branching*” podem ser simulados separadamente, o que torna a simulação computacional relativamente simples.

No espírito da equação de difusão, podemos reescrever a equação de Schrödinger da forma

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla_R^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) - V(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.38)$$

onde $D = \frac{1}{2}$ é a constante de difusão. A função de onda $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ normalmente é otimizada *a priori* usando VMC, e então evoluída em tempo imaginário de acordo com a equação acima. A solução desta equação tem a forma da equação (2.35). Naquela equação a parte exponencial é o projetor, e $\Psi(\mathbf{R}, 0)$ é a função inicial para projetar o estado fundamental do sistema.

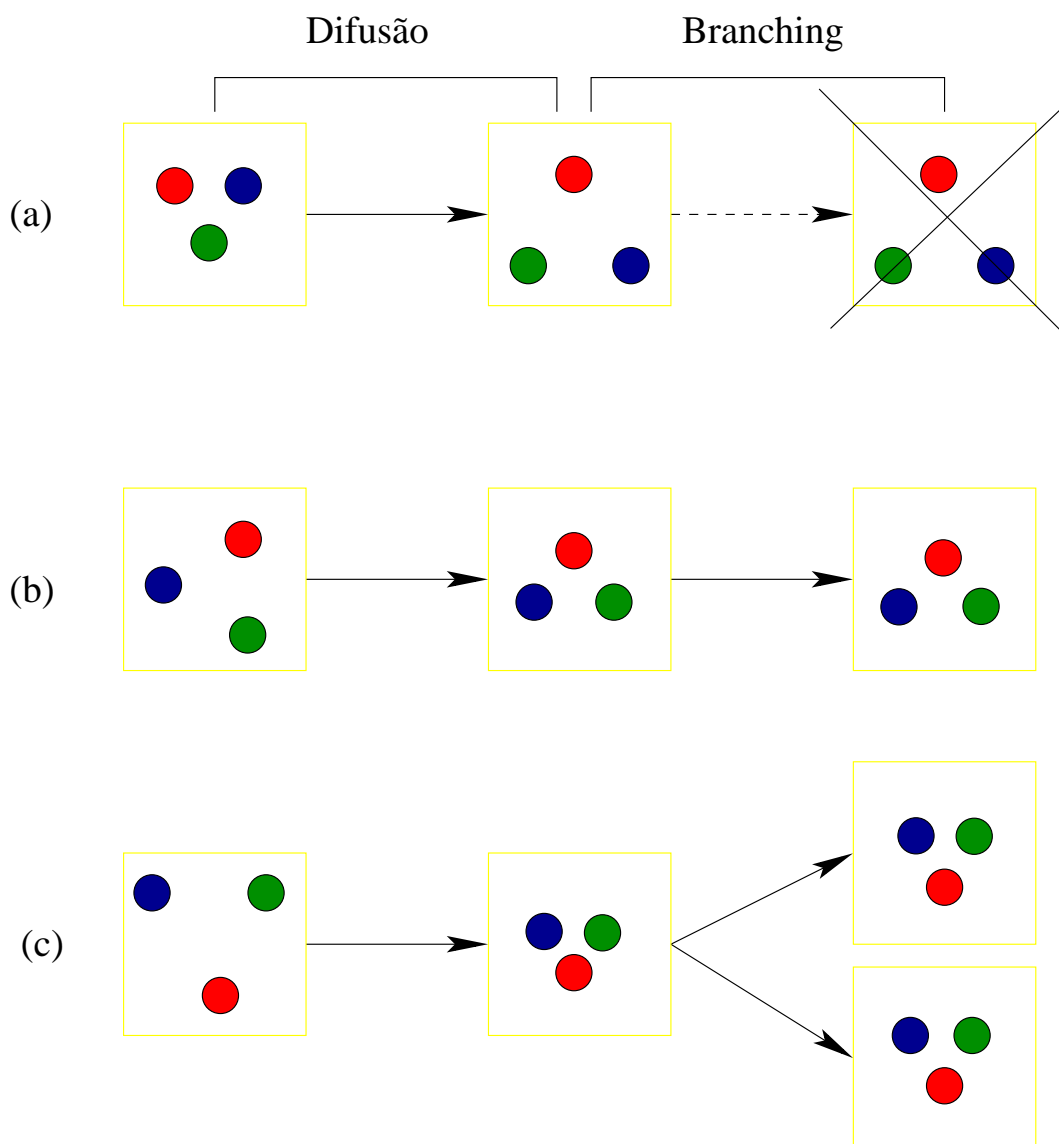


Figura 2.2: Esquema para o processo de branching: (a) um caminhante é morto; (b) ele é mantido na trajetória; (c) uma cópia idêntica é feita.

Uma última modificação simples mas crucial dentro do esquema DMC será introduzida agora trocando $V(\mathbf{R}) \rightarrow V(\mathbf{R}) - E_T$. A presença da constante E_T , chamada energia tentativa, na equação de Schrödinger não muda a forma funcional das autofunções, e sua introdução é importante para manter a população de caminhantes aproximadamente constante durante os processos de difusão e branching. As equações (2.38) e (2.35) podem ser escritas respectivamente como

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = D \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) - (V(\mathbf{R}) - E_T) \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (2.39)$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = e^{-\tau(\hat{H} - E_T)} \Psi(\mathbf{R}, 0). \quad (2.40)$$

Expandindo agora a função $\Psi(\mathbf{R}, 0)$ em termos dos autoestados de \hat{H} , com autoenergias E_0, E_1, \dots, E_i , temos⁶

$$e^{-\tau(\hat{H} - E_T)} \Psi(\mathbf{R}, 0) = \sum_{i=0}^N C_i \psi_i e^{-\tau(E_i - E_T)}. \quad (2.41)$$

A equação (2.41) mostra que a obtenção do estado fundamental depende também da escolha da energia tentativa E_T , que deve ser escolhida como a energia exata do estado fundamental do sistema E_0 . De forma geral, isto não é possível já que é justamente esta energia que esta sendo procurada. Este problema é resolvido, computacionalmente, fazendo a correção da energia tentativa de forma que no curso da simulação esta se aproxime da energia do estado fundamental, e assim, para um tempo de simulação suficientemente longo (tempo imaginário), o único estado que sobreviverá será o estado fundamental exato do sistema, dado pela equação

$$e^{-\tau(\hat{H} - E_T)} \Psi(\mathbf{R}, 0) = C_0 \psi_0. \quad (2.42)$$

De fato, o DMC forneceria resultados exatos, não fossem duas aproximações necessárias. A primeira é a chamada Aproximação para Tempos Curtos (STA - *Short Times Approximation*) que será discutida em detalhes ao longo desta seção. A segunda, Aproximação dos Nós Fixos (FNA - *Fixed Nodes Approximation*), devido ao problema da troca de sinal da função de onda quando estamos tratando de férmions. O QMC amostra o espaço de configurações com

⁶As autoenergias do operador \hat{H} são ordenadas de tal forma que $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$

probabilidade dada pela própria função de onda tentativa no caso do VMC, ou o produto da função de onda guia pela função de onda do estado fundamental que está sendo projetada no caso do DMC. Por conta deste produto, no caso de férmions é que surge o problema, devido a eventuais trocas de sinais destas funções. A FNA também será discutida em detalhes posteriormente.

Tendo em mente a propriedade de projeção, buscamos, então, um operador da mecânica quântica que projete um estado inicial $|\Psi, \tau_1\rangle$ em um estado final $|\Psi, \tau_2\rangle$, em tempo imaginário. Um tal operador é chamado projetor ou função de Green associada à equação de Schrödinger. Nós podemos escrever a relação entre as funções de onda em diferentes instantes e o projetor como

$$|\Psi, \tau_2\rangle = \widehat{G}(\tau_2, \tau_1)|\Psi, \tau_1\rangle. \quad (2.43)$$

Reescrevendo esta relação na representação de coordenadas e inserindo um conjunto completo de estados, nós teremos a forma para as soluções a serem obtidas

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau_2) = \int d\mathbf{R} G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1) \Psi(\mathbf{R}, \tau_1). \quad (2.44)$$

Uma expressão para $G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1)$ pode ser obtida operando de ambos os lados da equação (2.44) com o operador hamiltoniano ajustado pela energia tentativa $\widehat{H}(\mathbf{R}') - E_T$ da forma

$$[\widehat{H}(\mathbf{R}') - E_T] \Psi(\mathbf{R}', \tau_2) = \int d\mathbf{R} [\widehat{H}(\mathbf{R}') - E_T] G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1) \Psi(\mathbf{R}, \tau_1), \quad (2.45)$$

e diferenciando a equação (2.44) com relação a τ_2 obtemos

$$-\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}', \tau_2)}{\partial \tau_2} = - \int d\mathbf{R} \frac{\partial G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1)}{\partial \tau_2} \Psi(\mathbf{R}, \tau_1). \quad (2.46)$$

Usando a equação (2.39), notando que $\widehat{H} = -D\nabla^2 + \widehat{V}$, podemos igualar o lado direito das equações (2.45) e (2.46), e simplificando obtemos

$$\frac{\partial G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1)}{\partial \tau_2} = (\widehat{H} - E_T) G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1). \quad (2.47)$$

Assim, o projetor satisfaz a mesma equação diferencial que o estado fundamental projetado.

Para $\tau_2 = \tau_1$ obtem-se para a função de onda

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau_1) = \int d\mathbf{R} G(\mathbf{R}', \tau_1, \mathbf{R}, \tau_1) \Psi(\mathbf{R}, \tau_1), \quad (2.48)$$

que implica na condição de contorno que a função de Green deve satisfazer $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, 0) = \delta(\mathbf{R}', \mathbf{R})$.

Voltando agora à função de onda que é solução da equação de Schrödinger, podemos reescrevê-la introduzindo os dois tempos como

$$|\Psi(\tau_2)\rangle = e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)}|\Psi(\tau_1)\rangle. \quad (2.49)$$

Inserindo um conjunto completo de estados de posições entre o operador de evolução temporal e o estado Ψ e, além disso, multiplicado a equação do lado esquerdo por $\langle \mathbf{R}' |$ obtem-se

$$\langle \mathbf{R}' | \Psi(\tau_2) \rangle = \int \langle \mathbf{R}' | e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)} | \mathbf{R} \rangle \langle \mathbf{R} | \Psi(\tau_1) \rangle d\mathbf{R} \quad (2.50)$$

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau_2) = \int \langle \mathbf{R}' | e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)} | \mathbf{R} \rangle \Psi(\mathbf{R}, \tau_1) d\mathbf{R}. \quad (2.51)$$

Comparando as equações (2.51) e (2.44) temos

$$G(\mathbf{R}', \tau_2, \mathbf{R}, \tau_1) = \langle \mathbf{R}' | e^{-(H-E_T)(\tau_2-\tau_1)} | \mathbf{R} \rangle. \quad (2.52)$$

Então, a função de Green depende somente da diferença dos tempos $\tau_2 - \tau_1 = \delta\tau$, logo a equação (2.44) pode ser reescrita como

$$\Psi(\mathbf{R}', \tau + \delta\tau) = \int d\mathbf{R} G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau) \Psi(\mathbf{R}, \tau). \quad (2.53)$$

Expandindo $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau)$ em autofunções de H obtem-se

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(E_i-E_T)\delta\tau} \phi_i(\mathbf{R}') \phi_i(\mathbf{R}). \quad (2.54)$$

Esta expansão é obtida inserindo dois conjuntos completos de estados na equação (2.52). Substituindo esta última expressão na equação (2.53) e levando em conta a expansão $\Psi(\mathbf{R}, 0) = \sum_k C_k \phi_k$, obtem-se a primeira interação dada por

$$\Psi(\mathbf{R}', \delta\tau) = \int \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(E_i-E_T)\delta\tau} \phi_i(\mathbf{R}') \phi_i(\mathbf{R}) \sum_{k=0}^{\infty} C_k \phi_k(\mathbf{R}) \quad (2.55)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} e^{-(E_k-E_T)\delta\tau} C_k \phi_k(\mathbf{R}'). \quad (2.56)$$

Isto mostra que os estados excitados decaem exponencialmente rápido e, depois de n interações teremos,

$$\Psi(\mathbf{R}', n\delta\tau) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \phi_k(\mathbf{R}') e^{-(E_k - E_T)n\delta\tau}. \quad (2.57)$$

Com n grande a solução com energia mais baixa e com coeficiente $C_k \neq 0$ dominará a soma. Em geral este será o estado fundamental do sistema. A solução pode ser escolhida de tal forma que ela seja ortogonal ao estado fundamental e esta escolha possibilita o cálculo de estados excitados dentro do formalismo QMC.

2.3.3 Monte Carlo por Difusão Simples

Para a implementação do esquema de projeção, como sugerido pela equação (2.44), a forma da função de Green no espaço de configurações, que dá a evolução em tempo imaginário da função de onda projetada por um passo de Monte Carlo, deve ser conhecida. Nesta equação, $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau)$ com $\delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ é o elemento de matriz do projetor no espaço de configurações

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau) = \langle \mathbf{R}' | e^{-\delta\tau(\hat{H} - E_0)} | \mathbf{R} \rangle \quad (2.58)$$

e é simétrico trocando \mathbf{R} e \mathbf{R}' [6]

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \delta\tau) = G(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \delta\tau). \quad (2.59)$$

Esta propriedade de simetria, mostrada na equação (2.59), é uma consequência da hermiticidade do Hamiltoniano.

Um problema que surge por conta do formalismo é que a simulação da equação (2.44) torna-se extremamente complicada para o caso de partículas interagentes. Caso $V = 0$, teríamos uma equação de difusão simples que poderia ser simulada por um processo de *random walk*. No caso geral, em que $V \neq 0$, a função de Green mencionada acima não se fatoriza para τ grandes, o que impede que os processos de difusão e *branching* possam ser simulados independentemente. Uma solução para este problema é escrever o projetor para tempos curtos (aproximação para tempos curtos). Para $\delta\tau$ suficientemente pequeno a função de Green se fatoriza. Existem várias

formas de se reescrever o projetor para tempos curtos, e a melhor escolha depende da natureza do problema sob investigação, se discreto ou contínuo. Para sistemas contínuos, como tratado nesta dissertação, a forma mais usada é a chamada expansão de Trotter [14]

$$\begin{aligned}
e^{-\delta\tau(\widehat{H}-E_0)} &= e^{-\delta\tau(\widehat{T}+\widehat{V})} \\
&= e^{-\delta\tau\widehat{T}}e^{-\delta\tau\widehat{V}}e^{-\frac{\delta\tau^2}{2}[\widehat{T},\widehat{V}]} \\
&\approx e^{-\delta\tau\widehat{T}}e^{-\delta\tau\widehat{V}} + O(\delta\tau^2).
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Esta expansão tem precisão até segunda ordem no tamanho do passo de Monte Carlo e é exata para $N \rightarrow \infty$ ou $\delta\tau \rightarrow 0$, onde N é o número de passos de Monte Carlo. Conforme a equação (2.60), para $\delta\tau$ suficientemente pequeno, podemos considerar as operações de \widehat{T} e \widehat{V} separadamente, tal que

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) \tag{2.61}$$

e podemos então separar a equação (2.47) em uma equação de difusão e uma equação de taxa respectivamente como

$$\frac{\partial G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D\nabla^2 G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) \tag{2.62}$$

$$-\frac{\partial G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = [V - E_0]G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau). \tag{2.63}$$

A solução da equação (2.62), $G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)$, dada a condição de contorno $\tau = 0$, é uma gaussiana multidimensional simétrica em \mathbf{R} e \mathbf{R}'

$$G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{\frac{3N_e}{2}}} e^{-\frac{(\mathbf{R}-\mathbf{R}')^2}{4D\tau}}, \tag{2.64}$$

e a solução para equação (2.63), $G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)$ é a solução para uma equação de taxa simétrica multidimensional

$$G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = e^{-\tau[V(\mathbf{R})-E_0]}\delta(\mathbf{R}, \mathbf{R}'). \tag{2.65}$$

No processo de simulação da equação (2.44), usamos então as soluções (2.64) e (2.65). Uma configuração inicial \mathbf{R} é criada, sendo simplesmente um conjunto $\{r_i\}$ das coordenadas das

partículas. Uma nova configuração \mathbf{R}' é escolhida com uma probabilidade $G_{dif}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)$ e é então pesada de acordo com $G_b(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)$. O tempo associado com a configuração \mathbf{R}' é então incrementado por $\delta\tau$, e no limite de um tempo grande de simulação, que significa um número suficiente de passos de Monte Carlo, a distribuição obtida se aproximaria da distribuição do estado fundamental do operador \hat{H} . Contudo, o esquema como descrito acima é ineficiente já que as configurações escolhidas são pesadas de acordo com o potencial $V(\mathbf{R})$. Os termos de interação coulombiana das partículas carregadas podem, eventualmente, divergir quando as partículas se aproximam uma da outra. Esta é a principal falha do algoritmo DMC simples, já que ela causa grande flutuação no número de réplicas durante a simulação e, portanto, flutuações em algumas quantidades medidas, como por exemplo, a energia do estado fundamental do sistema, por eventualmente depender do número de réplicas, como discutiremos mais tarde. Uma forma mais eficiente para o esquema DMC, pode ser implementado de forma que sejam amostradas apenas as regiões de alta probabilidade da superfície potencial. Um tal algoritmo será discutido posteriormente.

2.3.4 Algoritmo DMC com Amostragem por Importância

Passamos agora a descrever os principais passos para a implementação computacional de um esquema de Monte Carlo por Difusão com amostragem por importância como mostrado acima. Para a implementação, notamos que $f(\mathbf{R}, \tau)$ deve ser interpretada como uma função densidade de probabilidades para \mathbf{R} . Esta função é representada no programa como um ensemble de configurações $\{\mathbf{R}\}$, consistindo tipicamente de 100 a 1000 configurações. Em princípio, qualquer escolha razoável para $f(\mathbf{R}, 0)$ é aceitável para iniciar a simulação. Contudo, na prática usa-se simplesmente $|\Psi_G(\mathbf{R})|^2$. Para um sistema de N partículas sem spin temos:

1. Escolha o ensemble inicial que tanto pode ter distribuição uniforme como pode ser distribuído com uma probabilidade $|\Psi_G(\mathbf{R})|^2$, a partir de um cálculo VMC prévio.
2. Mova individualmente cada partícula r_j do caminhante \mathbf{R}_i para uma nova posição

r'_j de acordo com

$$r'_j = r_j + D\tau\vec{F}_Q(\mathbf{R}_i) + \zeta \quad (2.66)$$

onde ζ é um número randômico gaussiano com média zero e variância $2D\tau$. Este passo representa a parte de difusão da função de Green.

3. Aceita o movimento com uma probabilidade $A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ dada por

$$A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \frac{w(\mathbf{R}')T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')}{w(\mathbf{R})T(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R})}. \quad (2.67)$$

onde $T(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ é uma probabilidade de transição marginal. Conforme a equação (2.21) temos uma probabilidade de transição $P'(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}') = \min[1, A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')]$. Computacionalmente, um número randômico ξ entre 0 e 1 é gerado. Se $P'(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$ for maior que ξ , então o movimento é sempre aceito, caso contrário o movimento é aceito com probabilidade $A(\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}')$.

4. Repita os passos 2 e 3 para cada partícula ($j = 1, \dots, N$) do caminhante \mathbf{R}_i .

5. Calcule e armazene para cada configuração \mathbf{R}_i , as quantidades de interesse como a energia local $E_L(\mathbf{R}^i)$.

6. Calcule a multiplicidade de cada configuração \mathbf{R}_i usando o termo de *branching*

$$M = \text{int} \left\{ e^{-\left(\frac{E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}')}{2} + E_T\right)\tau} + \xi \right\}. \quad (2.68)$$

7. A cada passo de Monte Carlo, a energia tentativa E_T é reescrita como a média acumulada da energia local E_L . Estes passos são repetidos até que um estado estacionário seja alcançado para, por exemplo, $\langle E_L(\mathbf{R}) \rangle$. Quando este estado estacionário é alcançado, o algoritmo gera configurações \mathbf{R} distribuídas de acordo com o produto $\Psi_G(\mathbf{R})\Psi_0(\mathbf{R})$.

2.3.5 A Aproximação dos Nós Fixos

O método DMC discutido anteriormente tem um problema que é crucial para a simulação de sistemas fermiônicos. Em geral, a função de onda do estado fundamental de sistemas fermiônicos tem nós e, conseqüentemente, regiões de sinal positivo e negativo. Estas regiões são essenciais para uma função de onda ser antisimétrica com respeito à troca de posição de dois férmions

quaisquer. O método discutido aqui é baseado em uma distribuição de probabilidade ou de partículas que é positiva definida. Se a antisimetria não é imposta a aplicação do método DMC resulta em uma solução bosônica de energia menor que o estado fundamental fermiônico procurado.

A forma mais bem sucedida de contornar o problema nodal é a aproximação dos nós fixos. Ela é utilizada em todos os cálculos realizados nesta tese.

A aproximação dos nós fixos introduzida por Anderson [13] foi a primeira forma efetiva de contornar o problema nodal. A aproximação consiste em impor os nós de uma função de onda tentativa⁷. Esta aproximação é variacional e, portanto, a energia DMC com nós fixos é um limite superior para a energia do estado fundamental exata [13]. Como na implementação original de Anderson, os “walkers” que cruzam os nós são deletados da lista. Apesar de ter sido mostrado que isto introduz um erro na energia, este erro é da mesma ordem de grandeza do erro introduzido pela aproximação de tempos curtos para a função de Green.

2.3.6 Estimativa da Energia do Estado Fundamental

A principal quantidade obtida em simulações por VMC e DMC é a energia do estado fundamental do sistema. A partir da equação (2.42) nós vemos que, após todas as contribuições dos estados excitados terem desaparecido, a única dependência temporal da função de onda é $e^{-(E_0-E_T)\delta\tau}$. Para obtermos E_0 , podemos seguir dois procedimentos fundamentalmente diferentes, os chamados “*estimators*”. Em um algoritmo de DMC simples isto pode ser feito seguindo o crescimento da população. Seja a população total dos caminhantes dada por $N(\tau)$. Claramente $f(\mathbf{R}, \tau)$ não é normalizada e, de fato, a normalização é a população no tempo τ dada por

$$N(\tau) = \int f(\mathbf{R}, \tau) dx. \quad (2.69)$$

Portanto, a população muda como

$$N(\tau + \delta\tau) = e^{-(E_0-E_T)\delta\tau} N(\tau). \quad (2.70)$$

⁷A Função tentativa ou guia que imita a função de onda verdadeira do sistema

Para um número suficientemente grande de pontos amostrados pelo Monte Carlo, a energia do estado fundamental pode ser estimada rearranjando a equação (2.70) como

$$E_g = E_T + \ln \frac{N(\tau_1)}{N(\tau_2)}. \quad (2.71)$$

Nesta equação, a quantidade E_g é chamada energia de crescimento. Como a energia do estado fundamental é a média da energia de crescimento, pode-se ver imediatamente desta equação que uma grande flutuação nas populações para diferentes instantes de tempo (tempo imaginário) durante a simulação resulta em uma grande variância na energia do sistema. Para simulações por Monte Carlo Variacional e Monte Carlo por Difusão com amostragem por importância, onde os caminhantes movem-se no espaço de fase com o conhecimento de uma função de onda tentativa (ou guia), uma forma mais eficiente de se estimar a energia do estado fundamental é tomando o valor médio da energia local associada a função tentativa E_L . Particularmente em simulações por DMC, o termo de “branching” pondera esta média, resultando em

$$\begin{aligned} \langle E_L \rangle_f &= \frac{\int f_\infty(\mathbf{R}) E_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int f(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \\ &= \frac{\int \Phi_0(\mathbf{R}) \Psi_G(\mathbf{R}) \left[\frac{\hat{H} \Psi_G(\mathbf{R})}{\Psi_G(\mathbf{R})} \right] d\mathbf{R}}{\int \Phi_0(\mathbf{R}) \Psi_G(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \\ &= \frac{\int \Phi_0(\mathbf{R}) \hat{H} \Psi_G(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Phi_0(\mathbf{R}) \Psi_G(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Aquí Φ_0 é a função de onda do estado fundamental e Ψ_G é a função guia para os caminhantes. Como o operador \hat{H} é hermitiano, permitindo operar tanto sobre Φ_0 quanto Ψ_G , a última expressão da equação (2.73) fornece a energia do estado fundamental $\langle E_L \rangle_f = E_0$. A energia do estado fundamental assim calculada será exata no limite em que $f_\infty(\mathbf{R})$ é a distribuição exata dos caminhantes. De acordo com a equação (2.60), a função de Green \tilde{G} é exata somente até segunda ordem em $\delta\tau$. Portanto, a distribuição $f_\infty(\mathbf{R})$ e consequentemente a estimativa da energia terá um erro estatístico associado em virtude do número finito de passos de Monte Carlo. Uma forma de eliminar este problema é calcular $\langle E_L \rangle$ como uma função de $\delta\tau$ e em seguida extrapolar para $\delta\tau = 0$.

2.4 Aplicação para Estados Excitados

Até aqui descrevemos métodos de Monte Carlo Quântico que são utilizados para o cálculo de propriedades do estado fundamental de sistemas quânticos, contudo, até o momento muito poucas aplicações (ou nenhuma) foram feitas para cálculo de estrutura eletrônica e absorção óptica em dispositivos semicondutores tais como pontos e anéis quânticos. As energias do estados excitados podem ser obtidas dentro do formalismo do DMC com nós fixos. Como já foi mencionado, a aproximação dos nós fixos é um procedimento variacional com respeito à energia do estado fundamental exata. Este resultado pode ser generalizado para mostrar que o estado de menor energia de uma dada simetria será um limite variacional para a energia exata daquele estado. Contudo, para estados que têm a mesma simetria do estado mais baixo, a energia resultante será dada por uma combinação linear das energias que inclui o menor estado. Se a função de onda tentativa é uma boa aproximação para o estado de interesse, os outros coeficientes serão pequenos. Especificamente, se Ψ_i é a função tentativa do estado i ,

$$\tilde{E}_i = \left\langle \frac{H\Psi_i}{\Psi_i} \right\rangle_{f_\infty} = \sum_{j=0}^{\infty} b_{ij} E_j. \quad (2.73)$$

Os coeficientes b_{ij} estão relacionados com a integral de superposição dos estados $\langle \Psi_i | \Phi_j \rangle$. A escolha ideal dos coeficientes deve ser tal que $b_{ij} = \delta_{ij}$, contudo, uma mistura das energias pode ocorrer na equação (2.73) devido ao posicionamento incorreto dos nós que deve abaixar a energia em algum volume nodal.

Uma forma usual de cálculo de estados excitados é utilizando o método CI diagonalizando diretamente a matriz Hamiltoniana $\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$. Um tal procedimento, que fornece informações sobre os estados excitados pode ser implementado dentro do formalismo do Monte Carlo Quântico. Esta implementação é denominada Monte Carlo Quântico com correlação temporal [6] ou Monte Carlo Quântico com função de correlação [15].

2.4.1 Monte Carlo com Correlação Temporal

Embora a literatura mostre aplicações no cálculo de estados rovibracionais em sistemas moleculares [1], o TCQMC é um método completamente geral com o qual se pode obter muitos estados excitados com um único ‘*random walk*’, além de preservar as características usuais das técnicas QMC (em particular VMC e DMC) de amostragem de integrais multidimensionais. Como antes, o objetivo é resolver a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo da equação (2.23)

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{R}), \quad (2.74)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema de interesse e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$. Multiplicando a equação (2.74) por Ψ^* do lado esquerdo, onde Ψ é uma função de onda tentativa, e tendo em mente o princípio variacional, o problema se transforma no de encontrar soluções estacionárias para um funcional $J[\Psi]$ da forma

$$J[\Psi] = \int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R})(\hat{H} - E)\Psi(\mathbf{R}), \quad (2.75)$$

já na representação de coordenadas. A função de onda tentativa é expandida em um conjunto finito de funções de base $\Phi_\alpha(\mathbf{R})$ $\alpha = 1, 2, \dots, M$ do operador Hamiltoniano da forma usual

$$\Psi = \sum_{\alpha=1}^M c_\alpha \Phi_\alpha(\mathbf{R}), \quad (2.76)$$

onde os c_α são os coeficientes da expansão. Estes coeficientes devem ser tais que $J[\Psi]$ seja estacionário sob variações dos mesmos. Substituindo a equação (2.76) na equação (2.75) e definindo

$$s_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{R} \Phi_\alpha^*(\mathbf{R})\Phi_\beta(\mathbf{R}) \quad (2.77)$$

$$h_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{R} \Phi_\alpha^*(\mathbf{R})H\Phi_\beta(\mathbf{R}) \quad (2.78)$$

pode-se então escrever a última forma da equação de autovalores generalizado resultante em notação matricial como

$$\mathbf{H}c = ESc. \quad (2.79)$$

Na equação (2.79), \mathbf{H} é a matriz Hamiltoniana formada pelos elementos $h_{\alpha\beta}$, \mathbf{S} é a matriz de correlação formada pelos elementos $s_{\alpha\beta}$ e E é o autovalor. O TCQMC consiste em aplicar as técnicas de QMC conhecidas (VMC ou DMC) para avaliar as integrais multidimensionais das equações (2.77) e (2.78). Descreveremos a partir de agora o procedimento para o VMC com a correlação temporal.

Monte Carlo Variacional

A versão VMC para o cálculo de estados excitados, utilizando o procedimento de correlação temporal descrito, consiste em introduzir nas equações (2.77) e (2.78) uma função de onda guia Ψ_G . Os elementos da matriz Hamiltoniana e da matriz de correlação podem ser reescritos como

$$s_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{R} F_{\alpha}^*(\mathbf{R}) F_{\beta}(\mathbf{R}) \quad (2.80)$$

$$h_{\alpha\beta} = \int d\mathbf{R} |\Psi_G(\mathbf{R})|^2 F_{\alpha}(\mathbf{R}) F_{\beta}(\mathbf{R}) E_{L_{\beta}}(\mathbf{R}) \quad (2.81)$$

onde vemos agora que a função $F_{\alpha}(\mathbf{R})$ é dada por

$$F_{\alpha}(\mathbf{R}) = \frac{\Phi_{\alpha}(\mathbf{R})}{\Psi_G(\mathbf{R})}, \quad (2.82)$$

e

$$E_{L_{\alpha}}(\mathbf{R}) = \frac{\hat{H}\Phi_{\alpha}(\mathbf{R})}{\Phi_{\alpha}(\mathbf{R})}, \quad (2.83)$$

é a energia local associada com as funções base. Em seguida, as configurações $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ são geradas e movidas da forma usual com o conhecimento da função de onda guia Ψ_G , utilizando-se o algoritmo de Metropolis já discutido no capítulo 1 desta tese. Finalmente, as equações (2.80) e (2.81) são avaliadas como

$$s_{\alpha\beta} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p F_{\alpha}^*(\mathbf{R}_i) F_{\beta}(\mathbf{R}_i) \quad (2.84)$$

e

$$h_{\alpha\beta} = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p F_{\alpha}(\mathbf{R}_i) F_{\beta}(\mathbf{R}_i) (E_{L_{\alpha}}(\mathbf{R}_i) + E_{L_{\beta}}(\mathbf{R}_i)), \quad (2.85)$$

respectivamente. Nestas equações, p é o número de passos de Monte Carlo e se considera também as simetrias e a hermiticidade da matriz Hamiltoniana. Este último procedimento

diferencia a implementação para o cálculo dos estados excitados em relação à implementação usual para o estado fundamental.

Monte Carlo por Difusão

Nesta seção apresentamos também a versão DMC para o cálculo dos estados excitados com o uso do procedimento da correlação temporal. Este procedimento pode ser melhor visualizado escrevendo-se as equações (2.78) e (2.77) na representação de Dirac onde consideramos também uma função de onda mais geral; assim

$$s_{ij}(\tau) = \langle \Psi_i(\tau) | \Psi_j(\tau) \rangle \quad (2.86)$$

$$h_{ij}(\tau) = \langle \Psi_i(\tau) | \hat{H} | \Psi_j(\tau) \rangle. \quad (2.87)$$

A função de onda $|\Psi_i(\tau)\rangle$ pode ser expandida no conjunto das autofunções do operador \hat{H} como

$$\begin{aligned} |\Psi_i(\tau)\rangle &= e^{\tau\hat{H}/2} |\phi_i\rangle \\ &= \sum_k c_{ik} e^{\tau\hat{H}/2} |\Phi_k\rangle. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Combinando as equações (2.88), (2.86), (2.87) e introduzindo conjunto completo de posições obtem-se

$$\begin{aligned} s_{ij} &= \int \langle \phi_i | \mathbf{R}_2 \rangle \langle \mathbf{R}_2 | e^{-\tau\hat{H}} | \mathbf{R}_1 \rangle \langle \mathbf{R}_1 | \phi_j \rangle d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \\ &= \int \phi_i^*(\mathbf{R}_2) \langle \mathbf{R}_2 | e^{-\tau\hat{H}} | \mathbf{R}_1 \rangle \phi_j(\mathbf{R}_1) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \end{aligned} \quad (2.89)$$

e

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \int \langle \phi_i | \mathbf{R}_2 \rangle \langle \mathbf{R}_2 | e^{-\tau\hat{H}} | \mathbf{R}_3 \rangle \langle \mathbf{R}_3 | \hat{H} | \mathbf{R}_1 \rangle \langle \mathbf{R}_1 | \phi_j \rangle d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 d\mathbf{R}_3 \\ &= \int \phi_i^*(\mathbf{R}_2) \langle \mathbf{R}_2 | e^{-\tau\hat{H}} | \mathbf{R}_1 \rangle \hat{H} \phi_j(\mathbf{R}_1) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Por fim, introduz-se a função de onda guia com a qual se amostra o espaço de fase e com isso se reduz a variância estatística na amostragem por Monte Carlo Quântico. A matriz de correlação e a matriz Hamiltoniana são, respectivamente

$$s_{ij} = \int F_i(\mathbf{R}_2) G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) F_j(\mathbf{R}_1) P(\mathbf{R}_1) d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \quad (2.91)$$

e

$$h_{ij} = \int F_i(\mathbf{R}_2)G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau)F_j(\mathbf{R}_1)E_{L_j}(\mathbf{R}_1)P(\mathbf{R}_1)d\mathbf{R}_1d\mathbf{R}_2, \quad (2.92)$$

onde $P(\mathbf{R}_1) = |\Psi(\mathbf{R}_1)|^2$, $F_i(\mathbf{R})$ e $E_{L_i}(\mathbf{R})$ são definidas nas equações (2.82) e (2.83) respectivamente. $G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau)$ é a função de Green de amostragem por importância e é dada por

$$G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) = \Psi_G(\mathbf{R}_2)\langle \mathbf{R}_2 | e^{-\tau \hat{H}} | \mathbf{R}_1 \rangle \frac{1}{\Psi_G(\mathbf{R}_1)}. \quad (2.93)$$

Esta função de Green pode ser vista como um operador de evolução temporal na representação de coordenadas que obedece a equação de difusão como da forma usual

$$\begin{aligned} -\frac{\partial g(\mathbf{R}, t)}{\partial t} &= -\sum_i D_i \nabla_i^2 g(\mathbf{R}, t) + (E_{L_\Psi} - E_T)g(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_i D_i \nabla_i g(\mathbf{R}, t) \cdot \mathbf{G}_i(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (2.94)$$

onde $g(\mathbf{R}, t) = \Psi_T(\mathbf{R})\Psi_i(\mathbf{R}, t)$ com $\Psi_i(\mathbf{R}, t)$ sendo a função de onda do sistema, $D_i = \frac{\hbar^2}{2m^*}$ é a constante de difusão efetiva relativamente à massa efetiva do elétron m^* , $\mathbf{G}_i(\mathbf{R}) = \nabla_i \ln |\Psi_T(\mathbf{R})|^2 = 2\frac{\nabla_i \Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ é a força quântica relativa à função de onda guia e finalmente, $E_{L_\Psi} = \frac{\hat{H}\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ é a energia local relativa à função de onda guia. Quando τ é suficientemente pequeno, a função de Green G fica localizada em uma região da ordem de $(d\tau)^{1/2}$ e tanto $\mathbf{G}_i(\mathbf{R})$ quanto E_{L_Ψ} permanece constante nesta região e a função de Green se fatoriza como

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} G(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) = G_b(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau)G_d(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) \quad (2.95)$$

com $\tau = t/n$. Cada termo então, *branching* e difusão, podem ser escritos respectivamente como

$$G_b(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) = e^{-\left[\frac{\tau}{2}(E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_2) + E_{L_\Psi}(\mathbf{R}_1))\right]} \quad (2.96)$$

e

$$G_d(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_1, \tau) = \prod_i \left(\frac{1}{4D_i\pi\tau}\right)^{\frac{2}{3}} e^{\left\{-\frac{(\mathbf{R}_2^i - \mathbf{R}_1^i - D_i\tau\mathbf{G}_i(\mathbf{R}_1))^2}{4D_i\tau}\right\}}. \quad (2.97)$$

As equações (2.88) a seguir mostram que a aplicação de um operador $C(\hat{H})$ projeta a base $\{\phi_i\}$. Com a nova base o problema de autovalores generalizado pode ser escrito como

$$\mathbf{H}(t)c(t) = \Lambda(t)\mathbf{S}(t)c(t) \quad (2.98)$$

onde $t = n\tau$, $c(t)$ são os coeficientes da expansão na equação (2.88) e $\Lambda(t)$ representa os autovalores. Com $t = 0$ a equação (2.98) é idêntica à equação (2.79) para a versão VMC que fornece um limite superior para o i -ésimo autovalor da energia $\Lambda(0) \geq E_i$. O autovalor particular $\Lambda_i(t)$ converge exponencialmente rápido e no limite do tempo de simulação tendendo ao infinito temos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda_i(t) = E_i. \quad (2.99)$$

Uma consequência deste limite é que como os autovalores convergem para os autovalores de energia exatos, as autofunções também irão convergir para as autofunções exatas e poderão ser usadas para se calcular elementos de matriz entre autofunções ou o valor esperado de algum operador.

A implementação para uma versão DMC como a apresentada aqui difere consideravelmente daquela para o DMC tradicional. Primeiramente, apesar da função de Green se fatorizar como no caso tradicional, não existe o processo de *branching* usual na versão com correlação temporal, contudo, os pesos são gerados.

Capítulo 3

Função de Onda

Como mencionado no capítulo anterior, a função de onda tentativa $\Psi_T(\mathbf{R}, \{\eta\})$, no caso do VMC, e a função de onda guia $\Psi_G(\mathbf{R}, \{\eta\})$, no caso DMC, são as informações mais importantes para uma boa simulação por Monte Carlo Quântico.

Em uma simulação VMC, a função de onda tentativa é usada para se calcular o valor esperado do Hamiltoniano de interesse. A energia é minimizada em relação ao conjunto $\{\eta\}$ de parâmetros variacionais para fornecer um limite superior para a energia exata do estado fundamental do sistema. Portanto, quanto mais próxima $\Psi_T(\mathbf{R}, \{\eta\})$ estiver do estado fundamental exato, mais próxima E_V estará de E_0 . Assim, no VMC, a escolha da função de onda tentativa determina a precisão das médias avaliadas.

No cálculo DMC, a função de onda tentativa desempenha um papel importante, porém não é crítica como no VMC, uma vez que podemos, para sistemas simples, utilizar um algoritmo no qual os caminhantes se movem no espaço de configurações sem o conhecimento de uma função de onda tentativa [6]. Em casos mais complexos e ou com necessidade de maior precisão, o DMC usa Ψ_T como um ponto de partida do qual o estado fundamental exato será projetado. O procedimento de amostragem por importância e o cálculo da energia local necessitam do conhecimento de uma função de onda tentativa, que apesar de aumentar a complexidade do algoritmo resulta numa menor variância das quantidades medidas. Neste caso, o DMC amostra um produto da função de onda tentativa e da função de onda do estado fundamental do sistema. Quanto maior for o *overlap* entre essas funções, DMC e GFMC podem amostrar a função de

onda exata para bósons ou aproximadamente exata para férmions, já que, neste caso, há uma dependência da estrutura nodal da Ψ_T [13]. Neste capítulo, discutiremos as propriedades desejáveis das funções de onda tentativa, bem como o processo de otimização com relação ao conjunto de parâmetros $\{\eta\}$.

3.1 Propriedades das Funções de Onda Tentativas

A função de onda tentativa deve satisfazer certas condições. Primeiramente, ela deve possuir a simetria correta do sistema para o qual está sendo proposta, deve ser normalizável para que possa ser interpretada como uma distribuição de probabilidade, devendo também possuir primeira (para o cálculo da força quântica) e segunda (para o cálculo da energia local) derivadas em todos os pontos, além de incorporar uma condição de corte adequada, especialmente para o caso de partículas com interação coulombiana, para o caso em que as partículas se aproximem uma da outra, $r_{ij} \rightarrow 0$. Esta condição de corte é imposta na expressão para a energia local, onde o termo divergente da energia potencial é cancelado por um termo igual e de sinal oposto na parte de energia cinética. Esta imposição para a energia local é passada para a função de onda tentativa fixando-se adequadamente, dependendo da dimensão do sistema, um de seus parâmetros. Esta imposição evita divergência na energia local, contribuindo para uma pequena variância, já que quanto mais suave for o comportamento da energia local menor será a sua variância.

Uma propriedade adicional está relacionada com a natureza das partículas do sistema tratado. Para bósons, a função de onda tentativa é simétrica com respeito à troca de coordenadas de duas partículas. Para férmions, a função de onda tentativa deve ser anti-simétrica com respeito à troca de coordenadas de duas partículas. Qualquer que seja a natureza do sistema tratado, deve haver um compromisso entre precisão e simplicidade para a função de onda tentativa proposta. Uma escolha ótima deve descrever da forma mais precisa possível o sistema ao mesmo tempo que deve ter uma forma funcional simples e flexível que possa representar simplicidade na construção e implementação do código e baixo custo computacional,

considerando que grande parte do tempo de computação é gasto com cálculos sobre a função de onda e suas derivadas (gradiente e laplaciano).

A grande vantagem da simulação por métodos de Monte Carlo está na relativa arbitrariedade que se tem sobre a função de onda tentativa e a possibilidade de se incluir explicitamente a correlação eletrônica. De modo geral, a forma funcional preferível para a inclusão da correlação eletrônica para sistemas contínuos é através de uma função tipo Padé-Jastrow [6,16].

Uma função do tipo Padé-Jastrow é uma razão exponenciada de dois polinômios da forma

$$\exp \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{i < j} \frac{a_0 + a_1 r_{ij} + a_2 r_{ij}^2 + \dots}{1 + b_1 r_{ij} + b_2 r_{ij}^2 + \dots} \right\}, \quad (3.1)$$

onde r_{ij} é a distância de separação entre duas partículas e o parâmetro a_1 é utilizado para dar a condição de corte apropriada. O restante dos parâmetros são variados para abaixar o valor esperado da energia associada à função de onda tentativa ou sua variância. A outra parte é o termo da função de onda tentativa de uma partícula. Portanto, fica em aberto para uma melhor escolha que depende da natureza do problema tratado, considerando-se também as características dos códigos para a implementação computacional por difusão ou difusão com correlação temporal. A função de onda total apresenta uma simetria associada dependendo da natureza das partículas quânticas, com relação à troca das coordenadas de duas partículas. Consideremos uma função de onda de muitos corpos da forma $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)$. As simetrias da função podem ser ilustradas definindo-se um operador de troca P_{ij} enquanto o operador de permutação pode ser escrito como $\hat{P} = \prod P_{ij}$. O operador P_{ij} age sobre a função de onda total trocando as coordenadas de duas partículas i e j

$$P_{ij} \Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = \pm \Psi_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (3.2)$$

onde \mathbf{x}_j combina as coordenadas espacial e de spin. Se P_{ij} é aplicado duas vezes a função de onda volta para o estado inicial. Portanto, $\hat{P}_{ij}^2 = 1$ e os seus autovalores são $+1$ ou -1 . Seguem então as seguintes definições: se $\hat{P}_{ij} \Psi = +\Psi$ a função de onda é simétrica e se $\hat{P}_{ij} \Psi = -\Psi$ a função de onda é antisimétrica. O espaço de *Hilbert* das funções de estado de um sistema de partículas idênticas contém apenas funções simétricas ou apenas funções antisimétricas. Nesta

tese, tratamos somente com partículas de natureza fermiônica que são descritas por funções de onda antisimétricas. A forma usual de inclusão da antisimetria é a utilização de determinantes de Slater. As funções de onda de muitos corpos, utilizadas nesta tese serão apresentadas oportunamente juntamente com resultados para os sistemas estudados. Por ora apresentamos somente sua forma geral

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \sum_i D_i^\uparrow D_i^\downarrow e^{-U} \quad (3.3)$$

onde D^\uparrow é o determinante de Slater com spins para cima, D^\downarrow é o determinante de Slater com spins para baixo e U é uma função de tipo Padé-Jastrow como na equação (3.1).

3.2 Otimização das Funções de Onda Tentativas

Nesta seção, descreveremos um esquema de otimização das funções de onda tentativas descritas acima, para se encontrar os parâmetros que minimizam o valor esperado da energia do sistema na simulação por VMC. Em um esquema de Monte Carlo, grande parte do tempo computacional é gasto pelas rotinas que avaliam a função de onda tentativa e suas derivadas em um grande número de pontos no espaço de configurações. A qualidade da função de onda tentativa controla a eficiência estatística do algoritmo e limita a precisão final que pode ser obtida, reafirmando assim o compromisso entre a precisão e a simplicidade, necessárias para uma simulação com baixo custo computacional. Uma função de onda tentativa relativamente simples, contendo poucos parâmetros, sobretudo parâmetros não lineares, representa economia de tempo computacional. Ao lado das propriedades necessárias para a função de onda tentativa, enquanto função descritiva do sistema em estudo, a função objetivo¹ associada á função tentativa, deve satisfazer certas condições. Estas condições visam garantir uma otimização bem sucedida em um esquema de Monte Carlo [17] sendo: (i) o mínimo global da função objetivo deve corresponder a uma função de onda de alta qualidade; (ii) a variância da função objetivo deve ser a menor possível; (iii) o mínimo da função objetivo deve ser o mais profundo possível. Assim um algoritmo eficiente amostrará somente pontos próximos ao mínimo da função ob-

¹A função objetivo é uma quantidade que será minimizada com respeito a um conjunto de parâmetros.

jetivo. Uma função objetivo natural é o próprio valor esperado da energia. Contudo, é de consenso geral que a energia não é uma boa função objetivo para otimização da função de onda tentativa [18], sendo uma melhor escolha a variância da energia local, sobretudo, para funções de onda mais refinadas com grande número de parâmetros variacionais.

A idéia de otimização da função de onda através da minimização de variância da energia local não é nova, mas ganhou grande popularidade devido ao desenvolvimento de Umrigar *et al.* [12]. O método consiste na minimização da variância da energia local sob um conjunto de N_c configurações $\{R_i\}$ amostradas a partir do quadrado da melhor função de onda avaliada antes de se iniciar a otimização. Conforme descrito na ref. [17], a função objetivo usada neste trabalho tem a forma

$$B(\alpha) = \frac{\int \Phi^2(\alpha_0) w(\alpha) [E_L(\alpha) - \bar{E}]^2 d\mathbf{R}}{\int \Phi^2(\alpha_0) w(\alpha) d\mathbf{R}}. \quad (3.4)$$

Nesta equação, $w(\alpha)$ é um fator peso dado por

$$w(\alpha) = \frac{\Phi^2(\alpha)}{\Phi^2(\alpha_0)}. \quad (3.5)$$

Capítulo 4

Pontos quânticos esféricos com potencial do tipo parede dura

Pontos quânticos semicondutores (SQD - “*Semiconductors quantum dots*”) têm sido objeto de intensa investigação tanto teórica como experimental. Estas nanoestruturas são interessantes para a tecnologia porque podem ser aplicadas em novos dispositivos criados a partir de novas tecnologias de crescimento e preparação de amostras. Isto torna possível atualmente o controle externo das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas dos estados quânticos confinados. Some-se a isto o interesse por um melhor entendimento dos fundamentos físicos destes sistemas de poucos elétrons interagentes. Os elementos básicos que determinam o comportamento de tais sistemas são a interação elétron-elétron, os efeitos de correlação eletrônica e o confinamento espacial.

Várias aproximações e modelos têm sido usados para tratar SQD com poucos elétrons, como o modelo de carga [19, 20, 21], os cálculos de Hartree-Fock [22, 23, 24, 25, 26] restrito e irrestrito, o método de interação de configurações [27, 28, 29, 30] e a teoria do funcional densidade [31, 32, 33, 34]. Porém, todos estes métodos não podem reproduzir alguns resultados experimentais com a precisão necessária para um intervalo grande de densidades eletrônicas, especialmente na ausência de campo magnético [35, 36]. Assim, o modelo de cargas pode reproduzir bem alguns resultados experimentais para alta densidade mas falha para baixas densidades, visto que neste caso se faz necessário introduzir detalhes microscópicos para se tratar as interações elétron-elétron. Os cálculos por HF produzem resultados irrealistas em regimes de baixas

densidades, onde o estado fundamental com spins polarizados são incorretamente favorecidos. As técnicas de diagonalização exata são precisas para sistemas com número muito pequeno de elétrons e altas densidades. Caso contrário, erros são introduzidos devidos à necessidade de se truncar o espaço de Hilbert para se poder lidar com as matrizes de altas dimensionalidades envolvidas nestas técnicas. Em particular, o método FCI requer sempre um grande número de determinantes de Slater necessários para se produzir a correlação eletrônica desejada. Portanto, este método impõe severas limitações ao número de elétrons interagentes que podem ser estudados. Por fim, é bem sabido que o método DFT deve, em geral, introduzir aproximações não controladas, especialmente quando o estado de referência exato não é conhecido.

O Monte Carlo Quântico, já apresentado nos capítulos anteriores, tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa para o cálculo das energias do estado fundamental, com grande precisão e para um grande intervalo de densidades. As técnicas QMC têm sido aplicadas para pontos circulares [37], retangulares [38], parabólico tridimensional [39] e parabólico bidimensional [40, 41]. Esta técnica é possivelmente a melhor escolha para se produzir dados sobre pontos quânticos para todas as densidades eletrônicas, apesar de sofrer do também conhecido problema de sinais da função de onda para sistemas fermiônicos [42]. Contudo, não existe uma aproximação melhor para o tratamento do problema do sinal do que a chamada aproximação dos nós fixos [43].

Neste capítulo, apresentamos os resultados de simulações usando apenas as técnicas clássicas como o Monte Carlo Variacional e por Difusão para energias do estado fundamental. O modelo para o ponto quântico escolhido para esta primeira aplicação é o de um sistemas de poucos elétrons interagentes confinados por um potencial tridimensional de tipo parede dura. A principal motivação para o estudo é o fato de a física que se deduz deste potencial confinante se aplica a pontos quânticos crescidos sobre matrizes vítreas [44], nas quais a extensão da função de onda fora da região do ponto é desprezível. As simulações foram realizadas para um grande intervalo de densidades sem a aplicação de campos externos. Os cálculos para o estado fundamental com polarização de spin são comparados com resultados obtidos por HF e FCI [29, 30].

Nossos resultados apresentados aqui devem corroborar e complementar os resultados obtidos por diferentes técnicas, que aqui são estendidos a até 10 elétrons. O tratamento teórico de sistemas com tal número de elétrons apresenta sérios problemas na obtenção de resultados precisos.

4.1 O modelo

Nós consideramos um sistema consistindo de N elétrons interagentes confinados por um potencial do tipo parede dura de raio R_0 , cujo Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = \sum_i^N \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + \sum_i^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (4.1)$$

Os três termos são a energia cinética (primeiro termo), o confinamento externo (segundo termo) e a interação elétron-elétron entre os portadores (último termo); \vec{r}_i (\vec{r}_j) é a posição dos elétrons i^{th} (j^{th}) em relação ao centro de massa do ponto quântico, m^* é a massa efetiva e ϵ (ϵ_0) é a constante dielétrica da região confinante (espaço livre). Nesta aplicação, usamos unidades atômicas efetivas onde a energia é medida em Rydberb efetivo (Ry^*) e o comprimento e o raio de Bohr efetivos (a_B^*), onde $H^* = 2Ry^* = m^*e^2/\hbar^2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2$ and $a_B^* = \hbar^2(4\pi\epsilon\epsilon_0)/m^*e^2$, respectivamente [31]. O potencial externo é definido como

$$V_{ext}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \text{for } |\vec{r}| \leq R_0, \\ \infty, & \text{for } |\vec{r}| > R_0 \end{cases}. \quad (4.2)$$

Este Hamiltoniano tem somente dois parâmetros independentes, o número de ocupação (N) e o raio do ponto (R_0). Usando uma densidade media de elétrons dentro do ponto definida como $\rho = N/\frac{4}{3}\pi R_0^3 = 1/\frac{4}{3}\pi r_s^3$, nota-se que o raio de Wigner-Seitz (r_s) estabelece uma ligação entre estes parâmetros independentes como $r_s = R_0/N^{1/3}$.

As simulações de QMC foram realizadas em dois passos, baseados em ambos os métodos (VMC) e (DMC). No primeiro passo, VMC, assume-se uma forma analítica para uma função de onda do estado fundamental, $\psi_T(R)$, que é otimizada com respeito a um conjunto de parâmetros variacionais como já foi descrito no capítulo 3 desta tese e, conforme a equação (3.3), podemos

escrever

$$\psi_T(R) = D^\uparrow[\phi_{n,l,m}(R)]D^\downarrow[\phi_{n,l,m}(R)] \exp \left[\sum_{i < j} u(r_{ij}) \right]. \quad (4.3)$$

Aqui, $D^{\uparrow(\downarrow)}(\phi(R))$ é o determinante de Slater de spin-up (spin-down), formado pelos orbitais de partícula única que são soluções do Hamiltoniano de partícula independente, equação (4.1), sem o último termo. Estes orbitais ($\phi_{n,l,m}(R)$) são autofunções ortonormalizadas dadas por

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left[\frac{2}{R_0^3} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{J_l(\mu_{n,l} \frac{r}{R_0})}{J_{l+1}(\mu_{n,l})} Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (4.4)$$

Aqui, $J_l(x)$ são as funções de Bessel de l -ésima ordem e $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos com número quântico angular $l = 0, 1, 2, \dots$ e o número quântico azimutal $-l \leq m \leq l$. A condição de contorno radial com $r = R_0$ determina um conjunto grande de valores $\mu_{n,l}$, tomados a partir do n -ésimo zero de cada função de Bessel, $J_l(\mu_{n,l}) = 0$. Estes números, ordenados por valor crescente de energia, $(\hbar\mu_{n,l})^2/2m^*$, selecionam os níveis das camadas do ponto quântico, como $nl = 1s, 1p, 2s, 1d, 2p, \dots$. Sem o campo magnético e interações spin-órbita, estas camadas no ponto quântico são $2(2l + 1)$ vezes degeneradas para os números (m) e componentes de spin (\uparrow, \downarrow), que são também observados em sistemas atômicos. Por fim, $u(r)$ é um pseudo-potencial que leva em conta a correlação elétron-elétron. Nós consideramos que

$$u(r_{ij}) = \frac{\beta r_{ij}}{1 + \gamma r_{ij}}, \quad (4.5)$$

onde β é um parâmetro escolhido para satisfazer a condição de corte ou "*cusp condition*", um procedimento necessário para se manter finita a energia local quando dois elétrons se aproximam um do outro $r_{ij} \rightarrow 0$. Este parâmetro assume os valores $\beta = 1/2$ quando o par de elétrons $< ij >$ possui spins antiparalelos e $\beta = 1/4$ quando os spins são paralelos. O parâmetro γ por sua vez é determinado a partir da minimização dos valores esperados da energia do estado fundamental e sua variância.

No segundo passo, melhoramos a estimativa da energia do estado fundamental implementando o método DMC utilizando a função de onda otimizada previamente por VMC. Este procedimento foi detalhado no capítulo 2 desta tese.

4.2 Resultados e Discussões

Os resultados das simulações por QMC mostram energias relativamente menores que aquelas obtidas por HF e FCI, e isto pode ser visto como uma demonstração do poder das técnicas QMC para se capturar os efeitos da correlação eletrônica sobre os sistemas carregados. Verificamos também a existência de estrutura de camadas através do cálculo do potencial químico e da energia de adição de um elétron extra, em concordância com os resultados obtidos por HF [22]. Devido à proximidade entre as energias dos estados com baixo e alto valor de spin, notamos também que o sistema apresenta efeitos de blindagem de spin (*blockade effects*) com a densidade eletrônica suficientemente baixa.

Na tabela 4.1, apresentamos os resultados para energia do estado fundamental para baixos e altos valores de spin de um sistema com $N \leq 10$ elétrons confinados por um potencial do tipo parede dura como descrito anteriormente. Durante as simulações, nós usamos vários tamanhos para os passos de Monte Carlo (0.0001, 0.0003, 0.0007, and 0.001), e então, extrapolamos para zero e encontramos um passo com $\tau = 0.0001 \text{ Ry}^{*-1}$ como sendo uma boa escolha em termos da relação precisão por custo computacional. Na figura 4.1 nós mostramos a convergência da energia como uma função do tamanho do passo de Monte Carlo para um sistema com 3 elétrons e raio do QD $R_0 = 5$. Ela mostra que os resultados são bem ajustados à fórmula $E(\tau) = 1.62919 + 0.14404\tau + 611.8985\tau^2$. A diferença na energia com $\tau = 0$. e $\tau = 0.0001$ é de 0.00002 Ry^* . Portanto, nós consideramos que todos os resultados convergem bem com um passo de Monte Carlo de 0.0001 Ry^{*-1} . Aqui os valores do raio do ponto quântico foram variados de modo a cobrir regimes de baixa (L), média (M) e alta (H) densidade eletrônica, como $\rho = 1/\frac{4}{3}\pi r_s^3$ e onde $r_s N^{1/3} = R_0$.

Nós comparamos nossos resultados de QMC com resultados obtidos por HF, UHF e FCI [29, 30] em condições semelhantes. Pode-se notar que estes resultados mostram concordância qualitativa com outras aproximações e, quantitativamente, são um pouco menores quando comparados com o HF como seria esperado. Notamos também que nossos resultados

Tabela 4.1: Resumo das energias para baixo e alto valor de spin S obtidas por DMC para comparação com UHF and FCI [29] para varios valores de R_0 como alta (H), média (M) e baixa (L) densidade. Os parênteses refere-se á incerteza no último dígito.

N	$Density$	E_{UHF}		E_{FCI}		E_{DMC}	
		$S = 0$	1	$S = 0$	1	$S = 0$	1
$R_0 = 1$	H					11.5135(2)	16.2540(1)
$R_0 = 5$	M					0.7035(2)	0.8471(1)
$R_0 = 20$	L					0.08657(3)	0.09229(1)
$R_0 = 100$	L					0.010505(1)	0.01070(1)
3		$S = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$R_0 = 1$	H	24.5776	28.9578	24.5026	28.9402	24.502(1)	28.943(1)
$R_0 = 5$	M	1.6852	1.7498	1.6292	1.7354	1.62920(1)	1.73536(9)
$R_0 = 20$	L	0.2350	0.2350	0.2251	0.2275	0.22508(2)	0.22748(3)
$R_0 = 100$	L					0.03161(1)	0.031526(9)
4		$S = 1$	2	$S = 1$	2	$S = 1$	2
$R_0 = 1$	H	38.8311	42.9533	38.7287	42.9168	38.728(1)	42.916(2)
$R_0 = 5$	M	2.8811	2.9046	2.8038	2.8752	2.8035(4)	2.8752(3)
$R_0 = 20$	L	0.4337	0.4329	0.4184	0.4175	0.41865(4)	0.41748(7)
$R_0 = 100$	L					0.062186(8)	0.061990(1)
5		$S = \frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$S = \frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$S = \frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$R_0 = 1$	H	54.3943	64.6182	54.2663	64.5785	54.2551(3)	64.5254(2)
$R_0 = 5$	M	4.3277	4.5386	4.2273	4.5080	4.2236(3)	4.47984(9)
$R_0 = 20$	L	0.6977	0.6970	0.6726	0.6841	0.669083(1)	0.680614(1)
$R_0 = 100$	L					0.10205(1)	0.10282(1)
6		$S = 1$	3	$S = 1$	3	$S = 1$	3
$R_0 = 1$	H					71.7549(4)	87.6900(5)
$R_0 = 5$	M					5.99129(3)	6.41989(3)
$R_0 = 20$	L					0.996826(2)	0.999183(3)
$R_0 = 100$	L					0.15263(1)	0.15272(1)
7		$S = \frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{7}{2}$
$R_0 = 1$	H					90.4493(6)	112.0304(7)
$R_0 = 5$	M					8.01819(5)	8.57097(6)
$R_0 = 20$	L					1.376309(9)	1.39513(1)
$R_0 = 100$	L					0.21515(2)	0.21580(1)
8		$S = 0$	4	$S = 0$	4	$S = 0$	4
$R_0 = 20$	L					1.7977(2)	1.80872(8)
$R_0 = 100$	L					0.29220(1)	0.29509(2)
9		$S = \frac{1}{2}$	$\frac{9}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{9}{2}$	$S = \frac{1}{2}$	$\frac{9}{2}$
$R_0 = 20$	L					2.3160(1)	
$R_0 = 100$	L					0.4150(1)	
10		$S = 1$	5	$S = 1$	5	$S = 1$	5
$R_0 = 20$	L					2.8455(3)	
$R_0 = 100$	L					0.5102(1)	

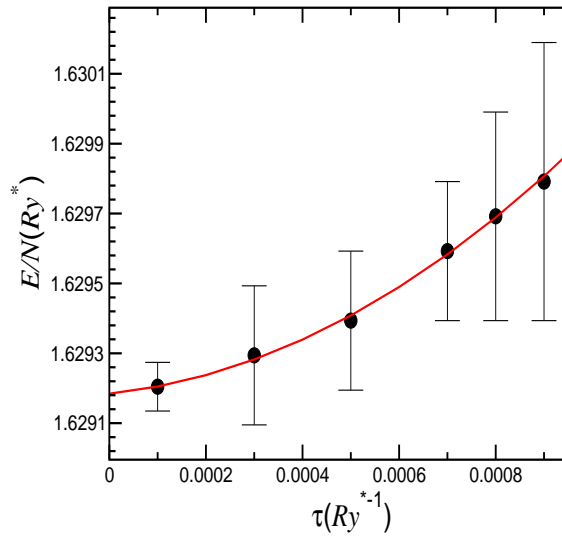


Figura 4.1: Extrapolação para $\tau = 0$. para a energia total de três elétrons com $S = 1/2$ confinados em um ponto quântico com potencial do tipo parede dura.

têm boa concordância quantitativa com os obtidos por FCI para 3 e 4 elétrons, embora para 5 nossos resultados são levemente menores. As razões para esta pequena diferença podem ser duas: primeiro, é conhecido que na aproximação HF somente a energia de troca é considerada e não se leva em conta a interação inter-partículas na função de onda, muito embora o termo de Coulomb esteja presente no Hamiltoniano do sistema; segundo, os efeitos de troca e correlação estão inclusos nos cálculos de FCI e, em princípio, devem fornecer uma descrição exata do estado fundamental com a polarização de spin correta. Assim, nós acreditamos que a pequena diferença de energia para o caso de 5 partículas pode estar associada à convergência relacionada ao número de funções de base usada na diagonalização exata.

Pode ser visto na Tabela 4.1 que, para regimes de alta (H) e média (M) densidade de elétrons, $R_0 = 1$ e $R_0 = 5$ respectivamente, os estados de baixo spin serão o estados fundamentais dos sistemas. Contudo, com regimes de baixa densidades, como para $R_0 = 20$, o UHF prediz o estado fundamental como sendo totalmente polarizado para números de ocupação $N = 3, 4$ and 5 . Ambos, o FCI e o QMC mostram que a verdadeira polarização de spin do estado fundamental é a de mais baixo spin, exceto para $N = 4$. Neste caso particular o

sistema antecipa a transição da polarização de baixo para alto spin. Nossos resultados QMC mostram que esta transição de fase de spin para estados totalmente polarizados acontecerá a densidades suficientemente baixas ou raios ($R_0 = r_s N^{1/3}$) suficientemente grandes para todos os N 's estudados. Além disso, as energias dos estados de alto spin são muito próximas das energias de estado fundamental de baixo spin. Isto deve implicar que medidas de transporte em tais sistemas devem mostrar ou a condutância diferencial negativa ou o desaparecimento dos picos de condutância com baixas temperaturas. Isto também sugere que o efeito de blindagem de spin deve ser verificado, ou por transporte ou provavelmente por medidas de emissão de micro-fotoluminescência altamente sensível à polarização de spin em pontos quânticos [45] sob regime de baixa densidade.

Na figura 4.2 nós mostramos os resultados para o potencial químico, $\mu(N)$ (escala à esquerda) e a energia de adição $\Delta(N)$ (escala à direita) como uma função no número de elétrons no ponto N . Estas quantidades são determinadas como $\mu(N) = E(N) - E(N - 1)$ e $\Delta(N) = \mu(N + 1) - \mu(N)$, usando os dados listados na tabela I. Eles representam a diferença de energia entre dois estados fundamentais sucessivos e a energia necessária para se adicionar um elétron extra na estrutura de camada do ponto, respectivamente. É claro que o potencial químico mostra um crescimento linear e pequenos saltos conforme o número de ocupação cresce. Cada salto, em $\mu(N)$, ocorre quando uma camada no ponto torna-se totalmente cheia e um elétron encontra um nível livre na próxima camada. A energia de adição $\Delta(N)$ deve ser vista como uma forma de verificar a presença da estrutura de camada nestes sistemas. Esta quantidade também fornece uma boa estimativa da dificuldade de se adicionar um elétron extra para uma camada já completa. Espera-se que $\Delta(N)$ apresente picos grandes (pequenos) quando as camadas estejam totalmente (metade) cheias. Ela também deve estimar a energia de blindagem total (única) para os níveis cheios (parcialmente cheios). Nós temos claramente picos para $N = 2, 8$ devido a camadas totalmente cheias e 5 devido a camada parcialmente cheia em concordância com cálculos UHF [22], que indicam a existência de números mágicos para a sequência de camadas cheias. Outros aspectos adicionais relacionados ao tamanho do pico devem ser associados a

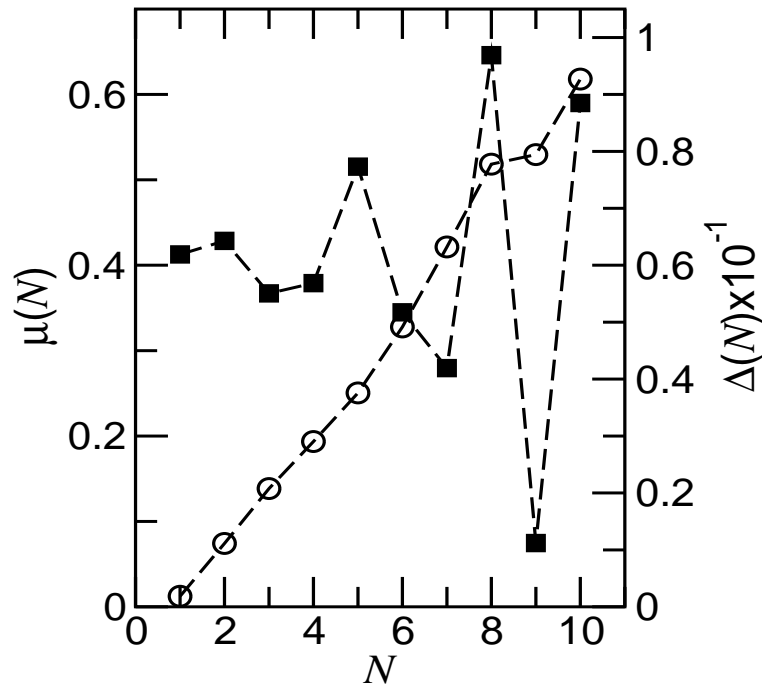


Figura 4.2: O potencial químico (círculos cheios) e energia de adição (quadrados cheios) como uma função do número de elétrons N no ponto, em unidades de Hartree efetivo (H^*) para um ponto quântico com potencial parede dura e raio $R_0 = 20$ em unidades de a_B^* .

diferenças no raio do ponto, à interação elétron-elétron tratada aqui exatamente e à ausência dos efeitos de correlação nos cálculos HF.

Finalmente, nas figuras 4.3 a e b, nós mostramos a função de correlação de pares para um ponto esférico com $N = 6$ elétrons para duas densidades correspondendo a $R_0 = 5.0$ e $R_0 = 20$. Claramente, a função de correlação de pares $g(r)$ para alta densidade, (a), mostra que os elétrons são forçados a se aproximarem mais uns dos outros, do que para baixa densidade (b). Podemos ver também que nos dois regimes a função de correlação de pares alcança seu valor máximo com uma distância menor para o caso de spins antiparalelo do que para o caso de spins paralelos para cima ou para baixo. Na figura 4.4 nós mostramos a função de correlação de pares $g(r)$ para o caso de um ponto quântico preenchido com $N = 10$ elétrons e $R_0 = 20$. Observamos nesta figura os mesmos aspectos que aparecem no caso com $N = 6$. A correlação dos spins antiparalelos (figura 4.3-a para $N = 6$ e figura 4.4 para $N = 10$) mostram picos muito

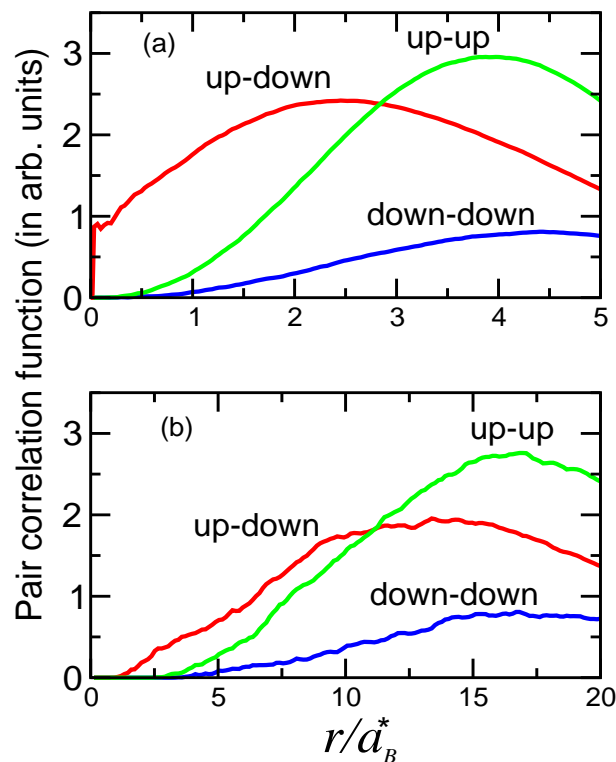


Figura 4.3: A função de correlação de pares, a partir do método DMC para um ponto quântico com potencial do tipo parede dura com 6 elétrons e (a) raio $R_0 = 5$ e (b) $R_0 = 20$ em unidades de a_B^* .

próximos de $r = 0$. Isto ocorre por que para $N = 6$ existem dois pares de spins antiparalelos sendo um no orbital tipo s e um outro no orbital tipo p . Para $N = 10$ existem quatro pares de spins antiparalelos sendo um no orbital tipo s e três outros no orbital tipo p . Nestes casos os elétrons estão muito mais próximos espacialmente que os outros pares. Todos estes aspectos estão relacionados com o princípio de exclusão de Pauli que impede a aproximação de elétrons com spins iguais. Além disso, para pontos com $N = 10$ um pequeno pico surge na curva de spins paralelos para baixo que deve caracterizar a formação de uma camada interna por dois elétrons de spins para cima e para baixo.

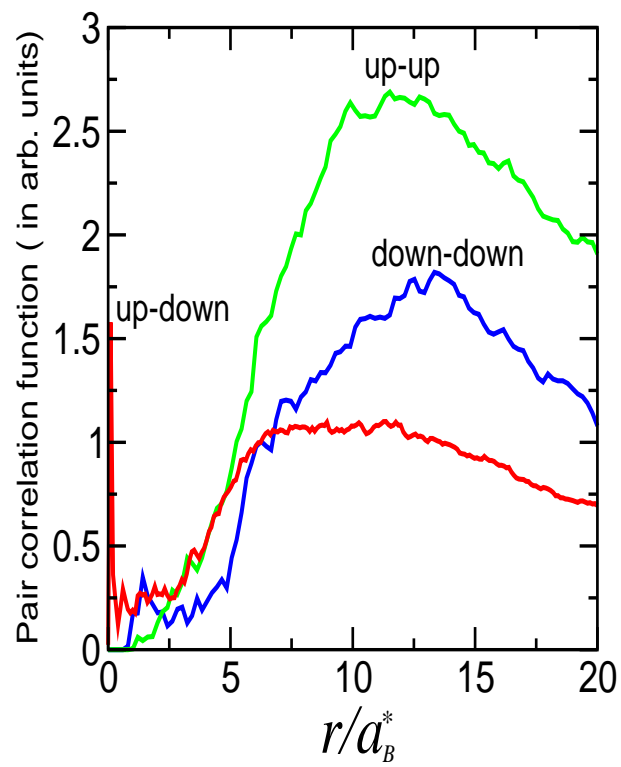


Figura 4.4: A função de correlação de pares, a partir do método DMC para um ponto quântico com potencial do tipo parede dura com 10 elétrons e $R_0 = 20$ em unidades de a_B^* .

Capítulo 5

Moléculas de pontos quânticos parabólicos

Neste capítulo, apresentamos os resultados para os pontos quânticos acoplados ou moléculas de pontos quânticos. Para a simulação destes sistemas com poucos elétrons interagentes, utilizamos QMC com aproximação de nós fixos e o QMC com tempo de correlação como descritos nos capítulos anteriores. O método QMC com nós fixos já foi utilizado no capítulo 4 desta tese para calcular os estados fundamental e totalmente polarizado em pontos quânticos esféricos com potencial do tipo parede dura e até 10 elétrons. Desta vez utilizamos o mesmo esquema de QMC para o cálculo de estados excitados escolhendo a simetria correta da função de onda de cada estado. Em seguida utilizamos o esquema de QMC com correlação temporal próprio para a simulação de estados excitados e cálculo do espectro óptico.

Experimentalmente, o estudo de elétrons confinados em pontos quânticos semicondutores é realizado por meio de espectroscopia de absorção magneto-óptica no infravermelho distante (FIR). Contudo, é bem conhecido que a espectroscopia FIR não revela aspectos importantes da interação de muitos corpos para pontos quânticos com confinamento parabólico e o principal motivo é que as ondas eletromagnéticas se acoplam somente ao movimento do centro de massa do sistema. Assim, o espectro óptico para o ponto quântico parabólico é bastante simples mostrando dois ramos, ω_{\pm} , como função do campo magnético [49, 50]. Os dois ramos, ω_{+} e ω_{-} , como uma função do campo magnético são chamados de modos de Kohn. Este espectro não depende do número de elétrons ou da interação entre eles para pontos quânticos com

confinamento parabólico.

A forma usual de se revelar o espectro óptico e os efeitos das interações de muitos corpos em pontos quânticos com confinamento parabólico é via introdução de alguma assimetria no perfil de potencial do sistema de forma que a onda eletromagnética se acople ao movimento relativo dos elétrons confinados. De fato, resultados experimentais sugerem uma violação do teorema generalizado de Kohn [51]. Esta violação tem sido atribuída ao acoplamento spin-órbita que tem atraído grande atenção nos últimos anos sendo os dois efeitos estudados descritos na literatura como efeitos Rashba [52] e Dresselhaus [53]. Este era o nosso principal objetivo para esta tese e ocupou grande parte do nosso tempo. Contudo, o estudo destes acoplamentos dentro do formalismo de Monte Carlo Quântico impõem enormes dificuldades fundamentais e continua sendo alvo de grande parte do nosso interesse e esforço. Uma outra forma de estudar estruturas complexas do espectro óptico de elétrons confinados por potencial parabólico são as moléculas de pontos quânticos. Apesar de matematicamente mais simples, também é de grande interesse tecnológico devido à potencial aplicação como elemento básico de computação quântica *qubit*.

Do ponto de vista da física básica os pontos quânticos constituem-se em sistemas ideais para a observação de transição de fase quântica. Uma discussão neste sentido já foi apresentada no capítulo 4, onde apresentamos uma transição de fase quântica em que o estado fundamental passa do estado de mais baixo spin para um estado de altos spins (totalmente polarizado). De fato, para pontos quânticos com dois elétrons confinados é possível mudar o estado fundamental magnético do ponto entre estados spin-0 singleto e spin-1 tripleto. Assim, quando a diferença de energia singleto-tripeto vai para zero, o simples anti-cruzamento dos dois estados de spin torna-se uma verdadeira transição de fase quântica com temperatura zero [54]. Portanto, além dos pontos quânticos usuais como os já discutidos no capítulo 4 desta tese e referência [55] com potencial do tipo parede dura, e com potencial parabólico [37, 56], dois pontos quânticos separados espacialmente o suficiente para serem tratados como dois pontos porém próximos o suficiente para que sejam correlacionados, formam as chamadas moléculas de pontos quânticos. No caso ideal, os pontos constituindo a molécula são idênticos e os

níveis de energia são quantizados e degenerados. Devido ao acoplamento, os níveis de energia degenerados separam-se e a função torna-se delocalizada. Estados ligantes e antiligantes são característicos de moléculas de pontos quânticos. A referência [57] faz uma revisão das várias técnicas aplicadas atualmente para preparação e fabricação de tais moléculas verticalmente e lateralmente acopladas.

5.1 Modelo

Para facilitar o tratamento de sistemas tais como os estudados nesta tese, nós utilizamos a aproximação da massa efetiva, que já foi utilizada no capítulo quatro desta tese e fazemos uma menção explícita agora, para reduzir a complexidade do sistema. Esta aproximação foi usada extensivamente para se descrever o movimento eletrônico perto dos extremos das bandas na presença de perturbações fracas, tais como campos magnéticos e elétricos fracos [70]. Com o advento das heteroestruturas semicondutoras, foi natural tentar estender a aproximação para o cálculo dos autoestados nesses sistemas [71]. Nos sistemas como os estudados aqui esta aproximação se justifica pelo fato que o ponto quântico é muito maior que o parâmetro de rede do cristal contendo o ponto.

A *aproximação da massa efetiva* consiste em substituir o efeito do potencial periódico do cristal por um tensor de massa efetiva, cujos elementos são determinados pela estrutura de banda não perturbada. Portanto, nesta aproximação é suposto que os elétrons ocupam a banda de condução e se movem através do semicondutor com uma massa m^* que é diferente da massa do elétron livre. Dentro desta descrição, cada camada da heteroestrutura comporta-se como um cristal macroscópico.

Neste tipo de estrutura, os experimentos normalmente são realizados com temperaturas próximas do zero absoluto e, portanto, a energia cinética dos elétrons é pequena. Consequentemente, como uma boa aproximação, podemos considerar que os elétrons que estão livres para conduzir ocupam somente o mínimo da banda de condução e sua massa efetiva permanece aproximadamente constante enquanto ele se move através da estrutura semicondutora. Pode-

mos então escrever o Hamiltoniano com campo magnético na aproximação da massa efetiva para os pontos quânticos estudados neste trabalho como

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} \sum_{i=1}^N \left[\vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (5.1)$$

Aqui m^* é a massa efetiva, ϵ é a constante dielétrica do material, \vec{A} é o potencial vetorial e e é a carga eletrônica. O campo magnético é introduzido de forma usual, conforme equação (5.1), simplesmente trocando $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$ no Hamiltoniano do sistema. O momento clássico é substituído utilizando a forma do operador momento da mecânica quântica $\vec{p} \rightarrow \hat{p} = -i\hbar\nabla$. O campo magnético uniforme dado por $\vec{B} = B_0\hat{k}$ é obtido fazendo $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$, onde \vec{A} é o potencial vetor. Para um campo estático como o mencionado acima o potencial vetor pode ser escrito como

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} = \frac{B_0}{2} (-y\hat{i} + x\hat{j}). \quad (5.2)$$

O Potencial de confinamento é do tipo parabólico bidimensional. Este potencial modela um sistema de N partículas movendo-se no plano $z = 0$ e confinadas lateralmente por

$$V_{ext}(\vec{r}) = \frac{1}{2} m^* \omega^2 \min \left[(x - \frac{d}{2})^2 + y^2, (x + \frac{d}{2})^2 + y^2 \right], \quad (5.3)$$

onde d é a distância de separação entre os dois mínimos do potencial confinante. Os mínimos da energia potencial são mostrados na figura 5.1.

De modo geral, vários autores usam valores diferentes para os parâmetros da equação de Schrödinger, dificultando a comparação das energias com os resultados da literatura. Contudo, dois Hamiltonianos caracterizados por conjuntos de parâmetros diferentes devem ter o mesmo espectro de energia a menos de um fator multiplicativo. Valores típicos para parâmetros tais como m^* e ϵ em ligas semicondutoras bem conhecidas como *AlGaAs/InGaAs/GaAs* são mostrados na tabela 5.1 [72].

Dentre os parâmetros da equação de Schrödinger, a frequência de confinamento ω é o mais crítico, dadas as diferentes formas de introdução e controle deste parâmetro durante os

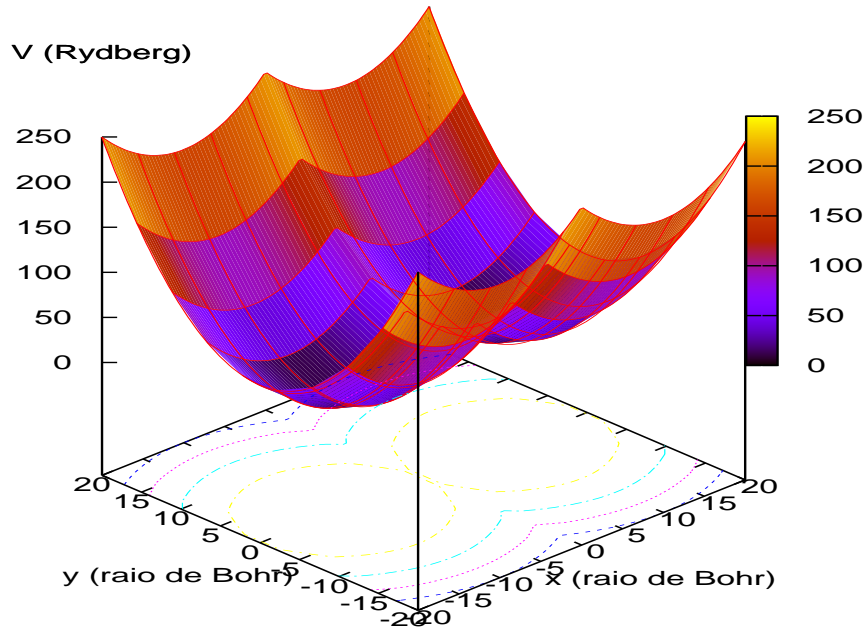


Figura 5.1: Energia potencial para uma molécula de ponto quântico com os mínimos separados por uma distância d .

Tabela 5.1: Parâmetros usuais para o cálculo em heteroestruturas semicondutoras.

Material	ϵ	m^*
$GaAs$	12.4	0.067
$Al_{0.22}Ga_{0.78}As$	12.5	0.085
$In_{0.05}Ga_{0.95}As$	13.18	0.067

cálculos para os vários valores de N . Para o caso bidimensional, se consideramos o parâmetro de confinamento ω constante, a densidade no ponto cresce com N . Do ponto de vista experimental, se a voltagem de gate é feita menos negativa, o confinamento efetivo diminui e simultaneamente, o número de elétrons no ponto cresce. Logo, deve-se considerar que a densidade média de partículas no ponto permanece constante [36]. Assim, fixa-se um parâmetro de densidade de partículas r_s deixando que a frequência de confinamento ω varie com o número de partículas N no ponto. Uma expressão envolvendo estes parâmetros em duas dimensões pode ser escrita como [31]

$$\omega^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon m^* r_s^3 \sqrt{N}}. \quad (5.4)$$

Outras formas de introdução da frequência de confinamento são possíveis, por exemplo, mantendo-se o parâmetro ω fixo, fazendo o controle da densidade de partículas via função de onda tentativa, onde o raio médio do ponto é uma função do número de partículas [37]. Contudo, isto aumenta em complexidade a forma funcional da função de onda tentativa. Nesta tese a frequência de confinamento é mantida fixa. As intensidades consideradas foram de $\hbar\omega = 3.0 - 3.75 \text{ meV}$, que são valores típicos encontrados na literatura como forma de calibragem dos nossos códigos. Contudo, os resultados apresentados são para uma frequência de confinamento de $\hbar\omega = 3.0 \text{ meV}$.

De forma geral utiliza-se unidades atômicas efetivas onde se define $\hbar = \frac{e^2}{\epsilon} = m^* = 1$. Neste sistema de unidades, a unidade de comprimento é o produto do raio de Bohr por $\frac{\epsilon m_e}{m^*}$, e a unidade de energia é o produto do Hartree H por $\frac{m^*}{m_e \epsilon^2}$, ou simplesmente a_0^* (raio de Bohr efetivo) e H^* (Hartree efetivo), respectivamente. Aqui, para efeito de comparação com outros resultados da literatura, apresentamos os resultados com energia dada em meV e comprimento medido em nm . As relações entre estes sistemas de unidades são facilmente obtidas utilizando-se os parâmetros mostrados na tabela 5.1. Para efeito de conversão, temos $H = 27,21 \text{ eV}$, e para o GaAs $a_0^* = 97,93 \text{ \AA}$ e $H^* = 11,86 \text{ meV}$.

Dentro de um esquema de Monte Carlo Quântico a função de onda desempenha um papel fundamental e em última instância determina a precisão que pode ser obtida. Em um esquema de DMC, uma configuração é amostrada de acordo com uma função de distribuição dada por uma função de onda guia Ψ_g que imita a função de onda verdadeira do sistema e guia os caminhantes para as regiões de probabilidade máxima. Uma boa escolha da função de onda guia garante uma boa convergência com menor erro e reduz o custo computacional. No capítulo 3 desta tese apresentamos a forma geral da função de onda tentativa (guia)¹ também já utilizada no capítulo 4, como o produto do determinante de Slater e do fator de Jastrow. Naquela aplicação o determinante de Slater era constituído de orbitais de partícula única como produto de funções de Bessel e harmônico esféricos. Para esta nossa primeira aplicação, usando

¹Nas versões variacional e difusão consideramos a função de onda tentativa igual à função de onda guia

o Monte Carlo quântico com correlação temporal trataremos primeiramente um sistema com dois elétrons confinados. Para este caso a função de onda para o estado singleto possui a parte espacial simétrica e anti-simétrica para o estado tripleto. Escolhemos então uma função de onda que possui a simetria correta para os dois casos, como na referência [73], da forma

$$\Psi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i \leq j} [\phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_2) + (-1)^S \phi_i(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1)], \quad (5.5)$$

onde S é o spin total do estado, sendo $S = 0$ para estado singleto e $S = 1$ para estado tripleto.

Os $\phi_i(\mathbf{r})$, são funções de base de partícula única escritas como

$$\phi_{n_x, n_y}(\vec{r}) = H_{n_x}(x)e^{-\frac{x^2}{2}} H_{n_y}(y)e^{-\frac{y^2}{2}}, \quad (5.6)$$

onde $H_n(x)$ é o polinômio de Hermite de ordem n e excluimos a parte de spin. Os índices dos polinômios de Hermite estão relacionados ao número quântico principal por $N = n_x + n_y$. As soluções para o oscilador harmônico são indexadas também pelo momento angular $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. A tabela 5.2 lista alguns dos polinômios de Hermite utilizados na construção dos orbitais de partícula única. Esta função de onda assume um papel importante na simulação, sendo a função de onda tentativa para o VMC e a função de onda guia para o DMC e TCDMC.

Tabela 5.2: Polinômios de Hermite para construção dos orbitais de partícula única.

Ordem n	H_n
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$
3	$8x^3 - 12x$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$

Na prática, no caso de simulações com TCDMC em que vários estados são obtidos simultaneamente, os caminhantes são amostrados segundo uma função de onda guia simples como proposto por Bernu. A função de onda guia é dada por

$$\Psi_G = [\Psi_{trial}]^\epsilon, \quad (5.7)$$

onde ϵ é um parâmetro escolhido para reduzir a flutuação estatística da matriz Hamiltoniana, e Ψ_{trial} é uma função do estado fundamental. Todas as simulações foram realizadas com $\epsilon = 0.30$.

5.2 Resultados e Discussões

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos por meio das duas técnicas discutidas anteriormente. Primeiramente apresentamos os resultados obtidos por DMC com nós fixos.

Simulações por DMC

As simulações são realizadas em dois passos. Primeiramente são realizadas simulações curtas por VMC para a otimização do único parâmetro variacional livre, presente na função de onda tentativa, nominalmente o parâmetro γ presente no termo de Jastrow que correlaciona os dois elétrons.

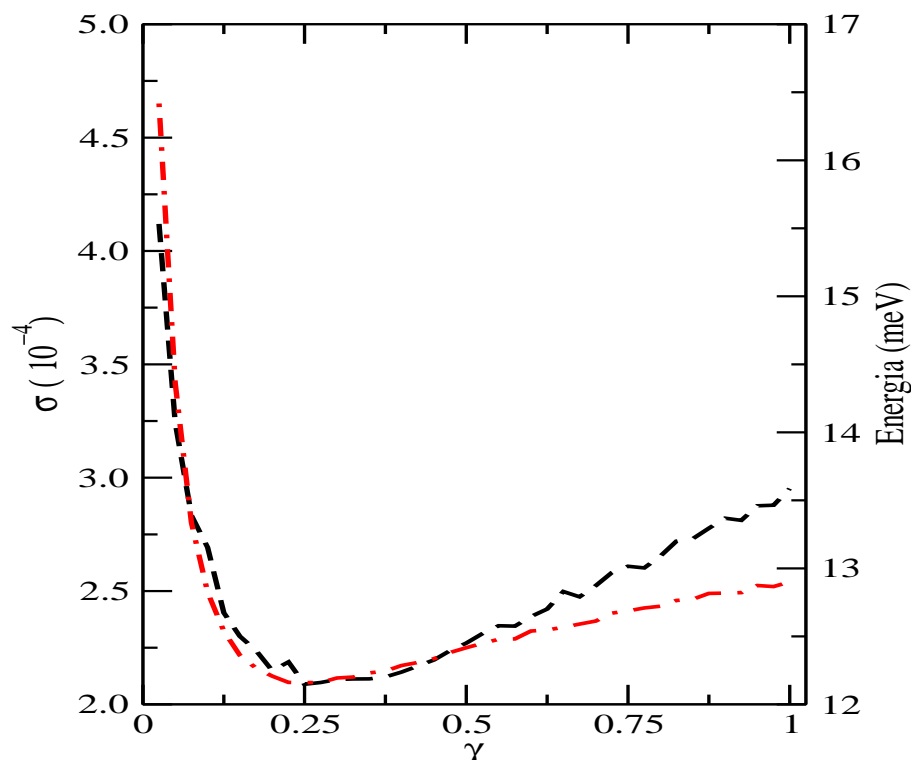


Figura 5.2: Minimização da energia (escala da direita e curva vermelha) e variância σ (escala da esquerda e curva preta), para o quinto estado excitado singleto em função do parâmetro variacional γ . Consideramos $d = 20 \text{ nm}$ sem campo magnético aplicado.

Um resultado típico para simulações por VMC é mostrado na figura 5.2. A figura mostra os mínimos para a energia e sua variância para dois elétrons confinados em uma molécula de pontos quânticos com $d = 20 \text{ nm}$.

Na figura 5.3, apresentamos os resultados das simulações por DMC para alguns níveis de energia selecionados e comparamos com os resultados da figura 3² da referência [75]. A figura mostra alguns níveis do espectro de energia para dois elétrons interagentes confinados por um potencial parabólico ($d = 0$) com campo magnético aplicado. Estes resultados são utilizados para calibrar o código e justificar o uso do esquema de DMC para o cálculo de estados excitados, observando-se a concordância entre as curvas azuis obtidas por diagonalização exata e as curvas vermelhas obtidas por simulação com DMC. A figura 5.4 mostra o espectro de energia, agora com os níveis mais relevantes para as transições ópticas para dois elétrons interagentes e campo magnético aplicado com $d = 10$ nm. As linhas verticais mostram as transições de fase quânticas onde o estado fundamental muda de estado singlete para tripleto.

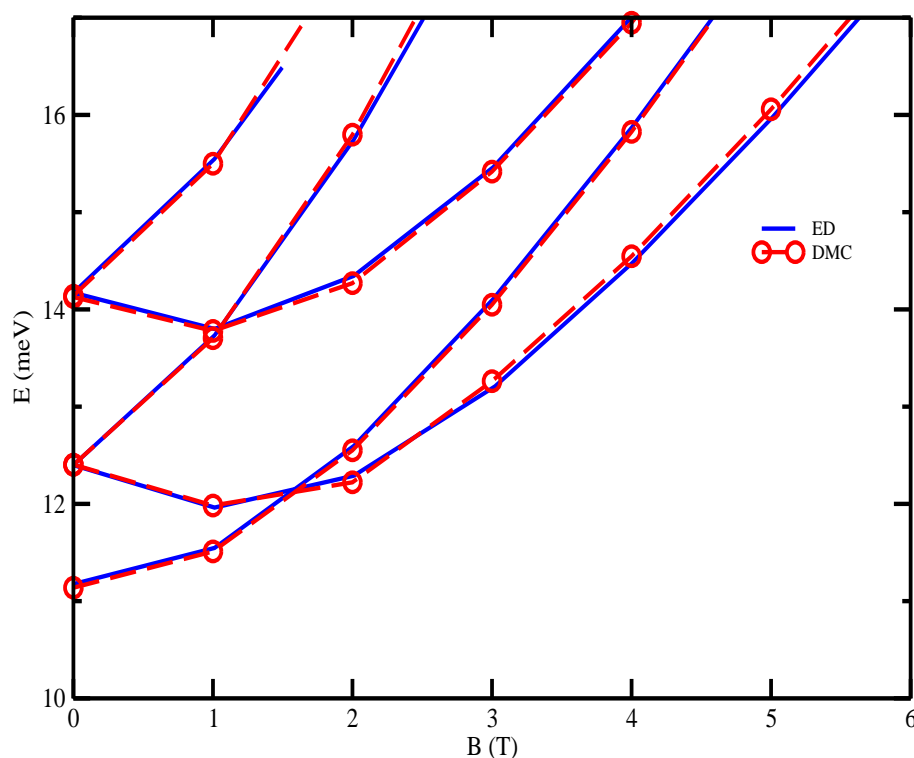


Figura 5.3: Alguns níveis de energia por ED (linhas azuis) [75] e DMC (linhas vermelhas pontilhadas) para um ponto quântico com dois elétrons interagentes para $d = 0$ nm e campo magnético aplicado.

A figura 5.5 mostra o espectro de energia para um ponto contendo dois elétrons confi-

²Os pontos para curva DE foram retirados a partir da figura utilizando o aplicativo G3data Graph Analyzer for linux.

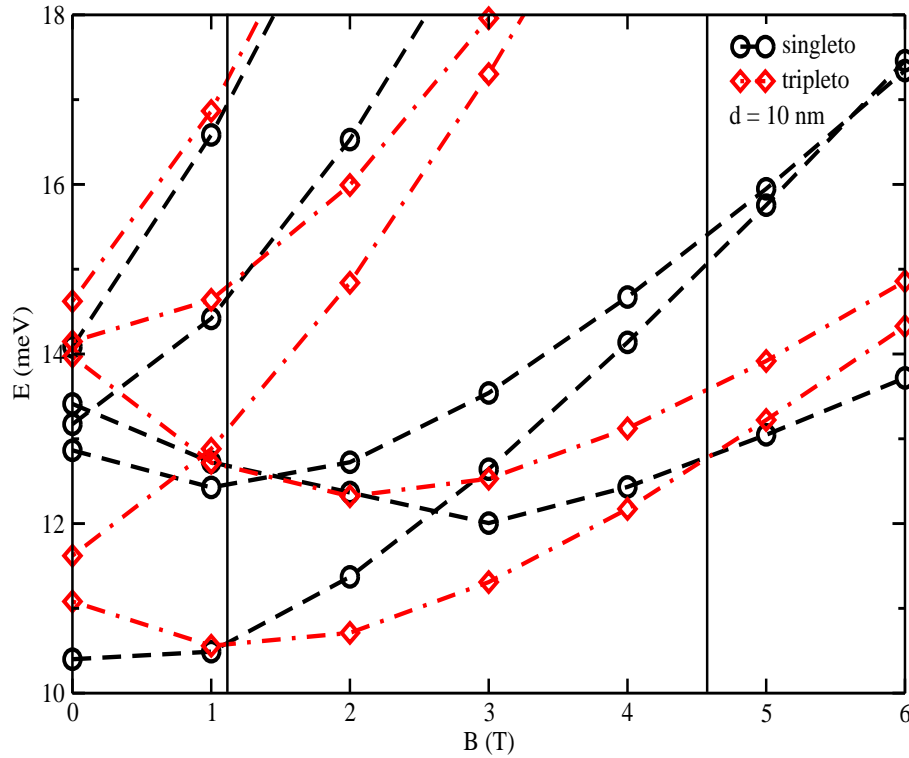


Figura 5.4: Espectro de energia singleto (linhas pretas) e tripleto (linhas vermelhas) para um ponto quântico com dois elétrons por Monte Carlo difusão com nós fixos para $d = 10 \text{ nm}$.

nados com uma distância entre os pontos $d = 40 \text{ nm}$. Os colchetes indicam os estados sendo a primeira posição o spin total S , a segunda posição a ordem do polinômio de Hermite na direção x e a terceira posição a ordem do polinômio de Hermite da direção y . Então, os estados são marcados como $[S, n_x, n_y]$ e, portanto, o estado designado por $[0, 0, 0]$, indica o estado fundamental singleto com $S = 0$, $H_0(x)$ e $H_0(y)$, conforme a tabela 5.2.

Como já mencionado anteriormente, a relação de dispersão para um ponto quântico com confinamento harmônico é constituído de dois ramos principais ω_+ e ω_- , e é bem sabido que não depende do número de elétrons confinados. As transições de dipolo permitidas consideradas aqui conservam o seu caráter de spin e o momento angular entre os estados deve mudar por uma unidade como $\Delta l = \pm 1$.

A figura 5.6 mostra as energias de transição para vários valores de d (separação entre os pontos) dos estados singleto com $S = 0$. Com o requerimento que $\Delta l \pm 1$ e conservação de spin, as transições mostradas nesta figura partem de um estado $[0, 0, 0]$ para um estado $[0, 0, 1]$ como

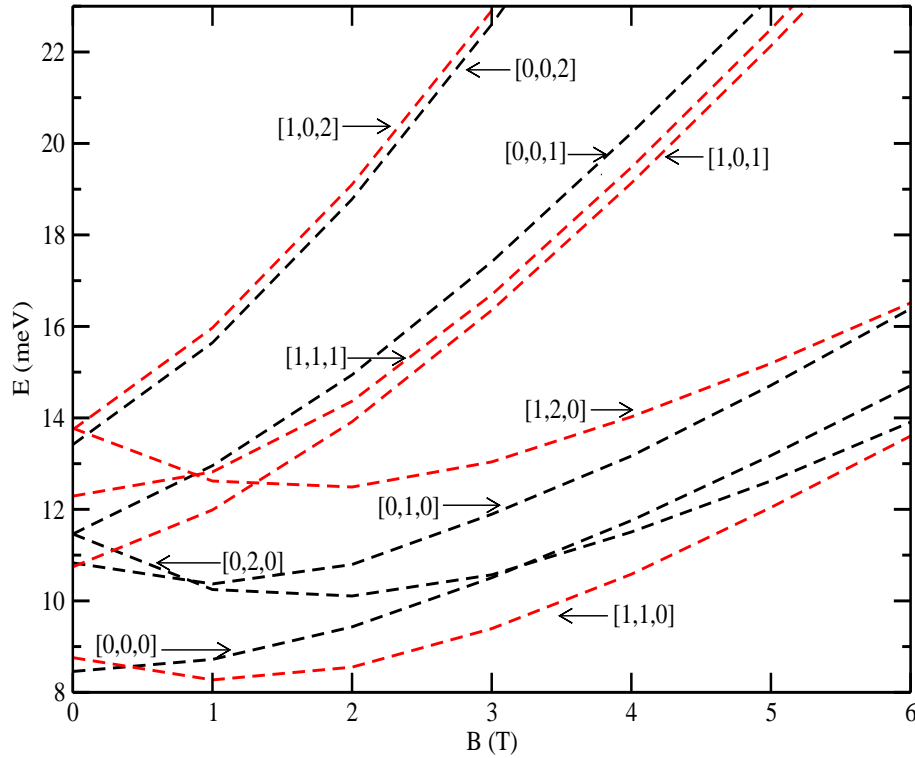


Figura 5.5: Espectro de energia singleto (linhas pretas) e tripleto (linhas vermelhas) para um ponto quântico com dois elétrons por Monte Carlo difusão com nós fixos para $d = 40 \text{ nm}$.

sendo o ramo ω_- e $[0, 1, 0]$ como sendo o ramo ω_+ . A figura 5.7 mostra o efeito da separação d sobre a energia de transição para campo magnético nulo. Com campo magnético nulo, os níveis são degenerados com $d = 0 \text{ nm}$ resultando em uma mesma energia de transição para as polarizações ω_+ e ω_- conforme figura. As degenerescências são levantadas e a separação aumenta para $d = 10$, $d = 20$ e $d = 30 \text{ nm}$. Estas separações são incrementadas pelo efeito do campo magnético com $B > 0$.

A figura 5.8 mostra as energias de transições, agora para estados tripletos. As energias de transições se diferenciam para $d = 30 \text{ nm}$ e $d = 40 \text{ nm}$. Para o caso tripleto as transições ocorrem entre os estados $[1, 1, 0]$ e $[1, 0, 2]$ conforme mostrado na figura 5.4 com $\Delta l = 1$ sendo o ramo ω_- . O ramo ω_+ é constituído por transições entre os estados $[1, 1, 0]$ e $[1, 1, 1]$ com $\Delta l = -1$. A figura mostra a dependência das transições com a distância de separação entre os pontos. Um outro ramo ω_+ aparece na dispersão que coincide com a dispersão para $d = 0 \text{ nm}$, não mostrada na figura, como resultado de transições entre os estados $[1, 0, 1]$ e $[1, 0, 2]$

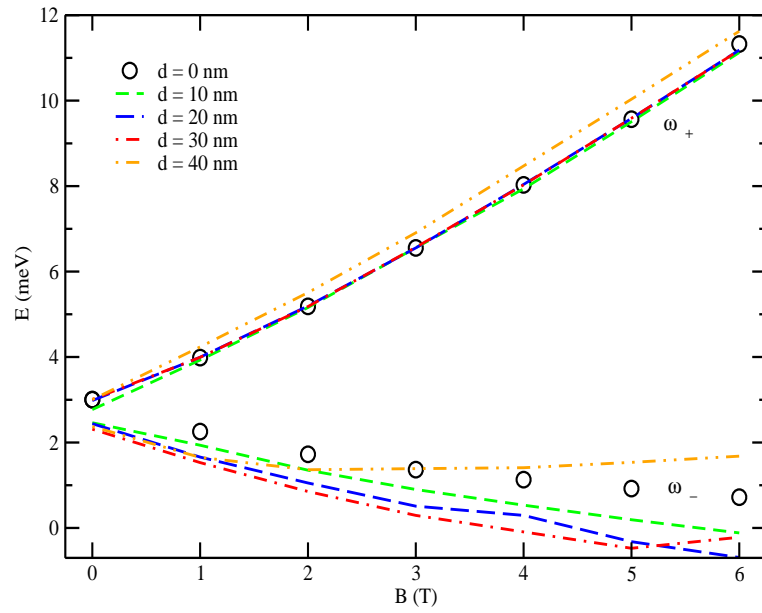


Figura 5.6: Energia de transição dos estados singlete $S = 0$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.

com $\Delta l = -1$. As simulações mostram um decréscimo na energia do estado $[1, 2, 0]$ com o crescimento da distância entre os pontos até $d = 35 \text{ nm}$ crescendo novamente para $d > 35 \text{ nm}$. Como a energia decresce sempre para o estado $[1, 1, 1]$, o resultado é o cruzamento das curvas para energia de transição (curva amarela) com $d = 40 \text{ nm}$ para B pequeno.

A figura 5.9 mostra a energia de troca (diferença entre as energias tripleto e singlete) para moléculas de pontos quânticos para vários valores da distância d , de separação entre os pontos. Como já mencionado, quando a diferença $E_T - E_S$ vai para zero, o simples cruzamento de dois estado de spins torna-se uma verdadeira transição de fase quântica. Com $B = 0$ o estado fundamental é o estado singlete para todos os valores de d estudados. Os estados singlete e tripleto aproximam-se como uma função da distância d e com o crescimento de B finalmente os estados se cruzam mudando ao caráter de spin do estado fundamental do sistema.

Do ponto de vista da simulação computacional, o uso do esquema DMC com nós fixos implica na realização de uma simulação completa para cada estado que se deseja obter apesar das simulações serem menores (tempo de simulação computacional) para cada estado. As simulações por TCQMC permitem a obtenção de vários estados simultaneamente apesar

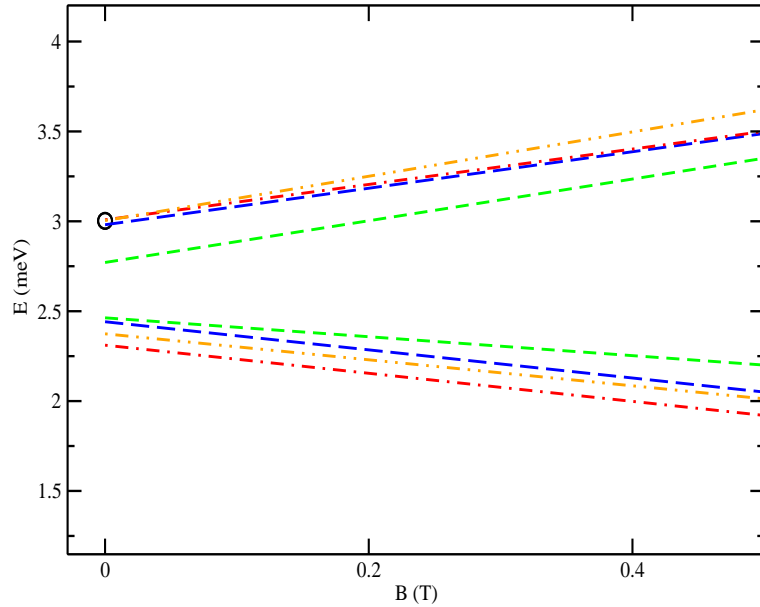


Figura 5.7: Energia de transição dos estados singlete $S = 0$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.

do tempo de simulação ter necessariamente que ser grande para se obter uma convergência satisfatória.

Simulações por TCQMC

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos por TCDMC. Como já mencionado, a função de onda que guia os caminhantes é a própria função de base para o estado fundamental com $\gamma = 0.30$. As simulações foram conduzidas com $4,5 \times 10^6$ passos de Monte Carlo e 1 – 150 caminhantes. A parte de diagonalização necessária para cálculo dos autovalores foi realizada usando um conjunto de subrotinas retiradas do pacote eispack. Na amostra do código apresentada no apêndice desta tese não inclui as subrotinas para a diagonalização das matrizes hamiltoniana e de correlação, mas podem ser obtidas através referência [76].

Uma das dificuldades de se construir um código completo e de grande complexidade reside na confiabilidade do mesmo para o cálculo de sistemas mais complexos e para tratamento de novos problemas. Dois testes preliminares podem confirmar a eficiência dos códigos escritos e utilizados nesta tese. Um primeiro teste neste sentido já foi verificado com a apresentação

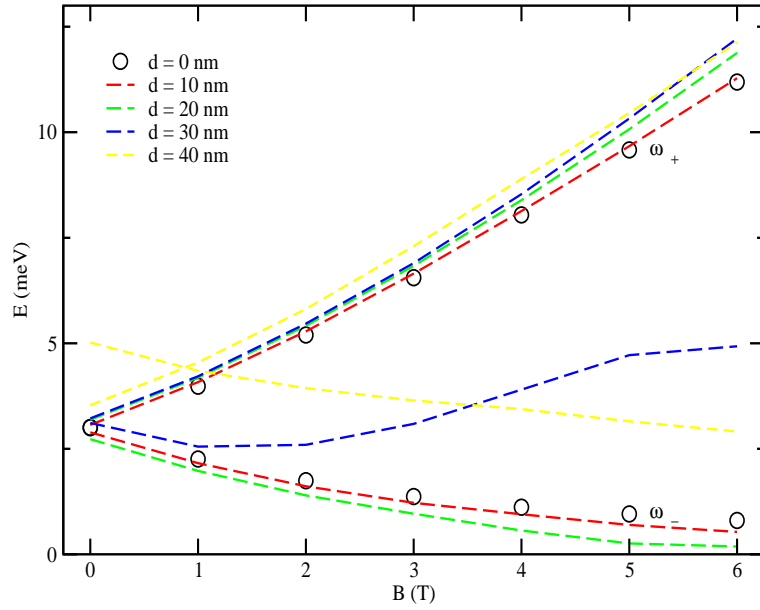


Figura 5.8: Energia de transição dos estados tripleto $S = 1$ para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.

Tabela 5.3: Comparação entre os resultados da referência [1] (primeira coluna) e os nossos resultados (segunda coluna) para estados com simetria par, para uma única partícula em uma molécula de ponto quântico em uma dimensão. Energias em unidades atômicas

estado	E_{Bernu}	E_{Tese}
1	0.47571	0.47510
2	1.36752	1.36674
3	2.33541	2.33992

dos resultados do capítulo quatro desta tese. Para o caso específico do TCQMC um primeiro teste é a reprodução do caso de uma partícula em uma dimensão apresentado no trabalho de Bernu [1]. Isto é mostrado na tabela 5.3, onde os resultados mostram boa concordância a despeito da simplicidade de nosso código. Os resultados são obtidos com um único caminhante e 250000 passos de Monte Carlo. Um outro teste é o cálculo da energia para dois elétrons não interagentes. Grande parte do tempo computacional em simulações por QMC é gasto na avaliação da função de onda e suas derivadas e os resultados para partículas independentes mostram a coerência na construção das várias partes do código que avaliam essas funções e as expressões analíticas para as derivadas. Os resultados para dois elétrons não interagentes, como a soma da energia de cada elétron tomada separadamente, são: $E_0 = 5.99954$, $E_1 = 8.99973$,

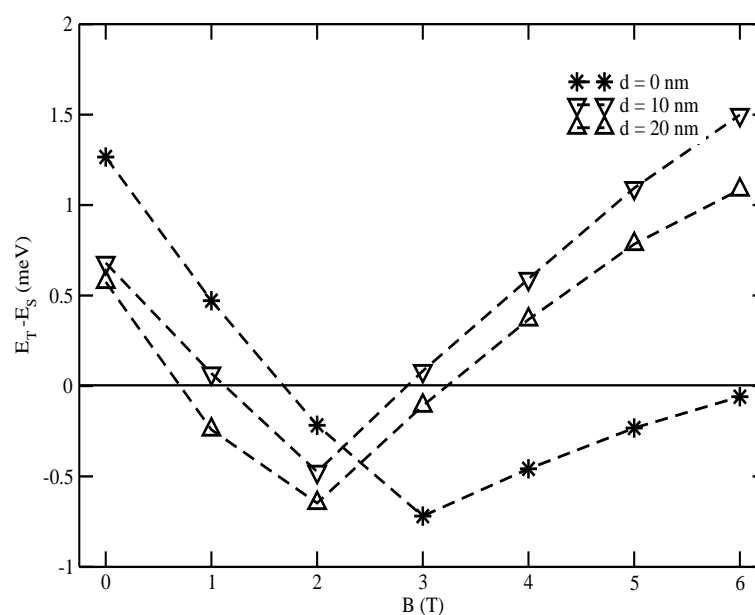


Figura 5.9: Energia de troca para dois elétrons interagentes em moléculas de pontos quânticos com vários valores de d por Monte Carlo difusão com nós fixos.

$E_2 = 9.00014$, $E_3 = 12.00057$, para os quatro primeiros estados, com 200000 steps e um único caminhante. Após esta checagem inicial resta a introdução, como uma característica única das técnicas QMC, da correlação eletrônica explícita entre os elétrons. Uma das perspectivas antecipadas nesta tese é a necessidade de uma posterior otimização dos códigos como forma de aliar precisão e economia de tempo de computação e obtenção de um maior número de estados simultaneamente.

A figura 5.10 mostra os níveis de energia para um ponto quântico com $d = 0$ nm com campo magnético aplicado por DMC, TCQMC e também os resultados por ED (linhas azuis) como na figura 5.3. As curvas mostram boa concordância para campo baixo. Para campos maiores os estados tripletos concordam para simulações por DMC e TCQMC e estão um pouco acima dos resultados por ED. Os estados singletos concordam para as técnicas para DMC e ED que encontram se um pouco abaixo dos resultados por TCQMC. O motivo para esta pequena diferença ocorre por que existe uma tendência em simulações por TCQMC de subestimar o estado de menor energia e superestimar o estado de maior energia. Estas diferenças crescem com o número de estados que se deseja obter simultaneamente.

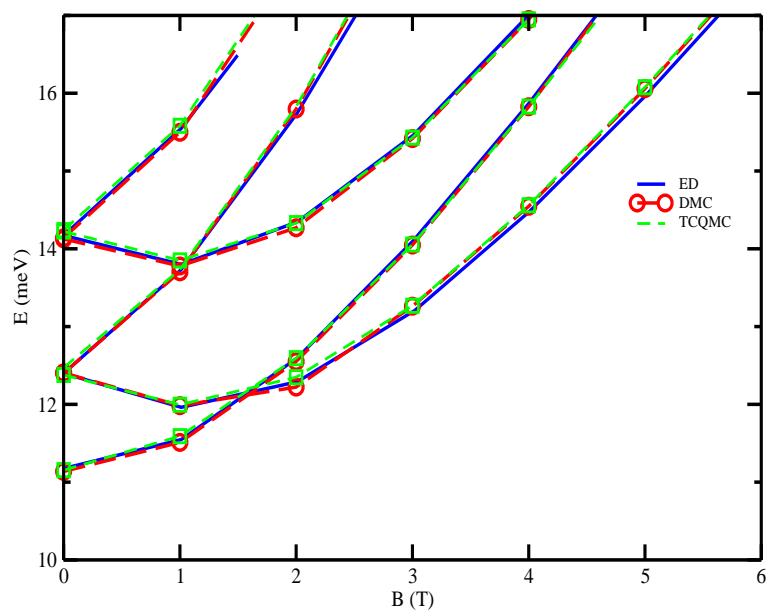


Figura 5.10: Energia do estado fundamental e os primeiros estados excitados singlete e tripleto para um ponto quântico com $d = 0$ nm calculados por ED (linhas azuis contínuas), DMC com nós fixos (círculos vermelhos) e TCQMC (quadrados verdes).

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho, apresentamos um estudo das propriedades de muitos corpos em sistemas confinados utilizando o método de Monte Carlo quântico. No primeiro caso, estudamos as propriedades de muitos corpos confinados por um potencial tridimensional do tipo parede dura. Este estudo foi realizado utilizando esquemas de Monte Carlo quântico variacional e por difusão utilizando uma função muito simples composta por determinantes de Slater com spin para cima e spin para baixo e um fator de correlação como uma simples função de Jastrow. Apresentamos resultados de simulações para estados de alto e baixo spins para pontos com até 10 elétrons confinados. Utilizamos as nomenclaturas baixa, média e alta densidades de acordo com o tamanho do volume confinante. Nossos resultados estão em concordância com os resultados de FCI para $N \leq 5$ disponíveis e extendemos este estudo para $N \leq 10$. Para regime de baixa densidade, as diferenças nas energias entre os estados de baixo e alto valor de spins se mostram muito pequenas e podem conduzir a um efeito de blindagem de spins. Apresentamos também resultados para o potencial químico. Estes resultados mostram claramente picos para $N = 2, 8$ devido a camadas totalmente cheias e 5 devido a camada parcialmente cheia em concordância com cálculos UHF, que indicam a existência de números mágicos para a sequência de camadas cheias. Outros aspectos adicionais relacionados ao tamanho do pico devem ser associados a diferenças no raio do ponto, à interação elétron-elétron tratada aqui exatamente e à ausência dos efeitos de correlação nos cálculos HF. A função de correlação de pares para o caso com polarização total dá informações úteis sobre a separação entre as partículas.

No segundo caso apresentamos resultados para simulações por Monte Carlo variacional, difusão e uma primeira aplicação utilizando uma formulação apropriada para o cálculo de estados excitados, o chamado Monte Carlo com Correlação Temporal. Estes resultados são apresentados para partículas confinadas em pontos quânticos acoplado formados por um potencial parabólico, as chamadas moléculas de pontos quânticos.

Os resultados apresentados utilizando VMC e DMC mostram boa concordância com os resultados da literatura para 2 elétrons confinados em moléculas de pontos quânticos com vários valores de separação d . Para $d = 0 \text{ nm}$ o problema se reduz ao de um único ponto com potencial parabólico com excelente concordância com outras técnicas. Aqui apresentamos resultados com a distância de separação variando até $d = 40 \text{ nm}$. Os resultados mostram que, apesar de ser formulado para estudo de estado fundamental, o DMC com nós fixos é capaz de fornecer excelentes resultados para estados excitados demonstrados aqui tanto para o caso do potencial do tipo parede dura descrito no capítulo quatro como no cálculo dos vários estados excitados para o caso de dois elétrons confinados em moléculas de pontos quânticos apesar de raríssimas aplicações nos cálculos dessas estruturas eletrônicas. Além das facilidades computacionais já conhecidas como a simplicidade dos códigos escritos para a solução destes problemas, a extensão de todos estes códigos para o cálculo de estrutura eletrônica para o sistemas contendo um número muito maior de elétrons confinados e funções de ondas mais complexas é absolutamente direta em contraste com outras técnicas como ED. Dos resultados das simulações tiramos as energias das transições e as energias de troca.

Por fim apresentamos os primeiros resultados obtidos com o código recentemente escrito para o cálculo dos estados excitados. O Monte Carlo Quântico com correlação temporal possibilita o cálculo de vários estados simultaneamente, contudo nenhuma aplicação para cálculo de estrutura eletrônica foi feita até o momento. Os resultados apresentados aqui para os três primeiros estados singleto e os primeiros estados tripleto mostram-se muito promissores, com boa concordância com nossas simulações por DMC e cálculos prévios por ED. Uma perspectiva antecipada no capítulo cinco trata da otimização deste código como forma de reduzir o custo

computacional, redução do erro bem como a solução de aberrações como subestimar o estado fundamental enquanto superestima o estado de maior energia. A concordância mostrada até este ponto é um bom indício para futuras aplicações no tratamento completo de problemas de estrutura eletrônica mais complexos envolvendo amostragem de operadores que não comutam com o operador Hamiltoniano.

Apêndice A

Código para Monte Carlo Difusão com Correlação Temporal

Neste Apêndice fornecemos uma amostra do código para simulação por Monte Carlo quântico com correlação temporal. O código escrito em fortran90 é constituído de três partes sendo um módulo para variáveis contendo os parâmetros de entrada, programa principal e subrotinas.

```
module variaveis

implicit none
save
real(8), parameter :: dfc = 0.5d0, pi = 3.14159265358979, dpi= 2.0d0*3.14159265358979
integer, parameter :: maxwlk=10,minwlk=1,nstep=1000
real(8), dimension(:, :, :), allocatable :: ee,ff,hh,ss,hdx,hdy,sd,dipx,dipy,x
real(8), dimension(:, :), allocatable :: w,y,fqx,fqy
real(8), dimension(:), allocatable :: elxg,elyg,psig,newpsig,elx,psi,newpsi
integer, dimension(:), allocatable :: imult

real(8), parameter :: epsln = 12.4d0      ! constante dieletrica GaAs
real(8), parameter :: massef = 0.067d0    ! massa efetiva do eletron para GaAs
real(8), parameter :: bT = 0.0d0         ! campo magnetico externo
real(8), parameter :: dnm = 0.0d0        ! distancia entre os dots
real(8), parameter :: w0meV = 3.0        ! frequencia de confinamento
real(8), parameter :: zeta = 1.745411d0   ! 2*m/hbar GaAs
real(8), parameter :: tau = 0.01         ! slice de tempo imaginario
real(8), parameter :: tcorr = 0.02       ! tempo de correlacao
real(8), parameter :: gama = 0.25       ! parametro fator de Jastrow
real(8), parameter :: bi = 0.30         ! ajusta a funcao de onda
integer, parameter :: spin = 0           ! spin total
integer, parameter :: npart = 2          ! numero de particulas
integer, parameter :: ndim = 2          ! dimensoes do sistema
integer, parameter :: mt = 2            ! temporizador
integer, parameter :: mw = 1            ! numero de walkers
integer, parameter :: nstate = 3        ! numero de estados disponiveis
integer, parameter :: nblock = 1        ! numero de blocos
integer, parameter :: nequil = 0        ! numero de blocos para termalizacao
integer, parameter :: dmcormvc = 2      ! escolhe entre dmc e vmc
```

```
integer, parameter :: nbin = 57      ! numero de bins
real(8) :: dum, eg, wsquare, wc, w0, lmbd0, meVtoH, nmtorB, b, d
integer :: nx1 = 0 , ny1 = 0
integer :: nx2g = 0 , ny2g = 0
integer :: seed, ik, nwalker, nx2, ny2
end module variaveis
```

```

      program ohq
      use variaveis
      use rotinas
      !-----declaracao-----
      implicit none
      character*14 :: filen1,filen2
      real(8), dimension(:,:,:), allocatable:: hdav,hdk
      real(8), dimension(:,:), allocatable :: Hav,Sav,hhk,ssk,fosc1
      real(8), dimension(:), allocatable :: h,h1,ew,ewd,avEW,ewdav,EWav
      real(8), dimension(ndim,nstate,nstate):: fosc
      real(8), dimension(nstate) :: var
      integer :: istep,nbdone,iblock,nold,l,k,kk,i,nj,lt
      integer :: l0,j,n,iev,iord,ier,l2t,ipart,in
      real(8) :: eblock,aratio,a,qq,ewar,accept,reject,wl,nrot,tauinv
      real(8) :: xbinwidth,xwidth,eave,eav2,time,sqrhbtai,rseed
      real(8) :: xinit = -3.0d0
      real(8) :: xlast = 3.0d0
      !-----
      nwalker = mw
      seed = 57721566
      rseed = 57721566.
      tauinv = 1.0d0/tau
      !-----
      call unit      !fator de conversao meV para Hartree
      !-----
      w0 = w0meV/meVtoH
      d = dnm/nmtorB/2.0d0
      b = bT*1.7279/meVtoH      !b medido em Tesla efetivo GaAs
      wc = b
      wsquare = sqrt(wc**2/4.0d0 + w0**2)
      lmbd0 = sqrt( 1.0/wsquare )
      squhbtai = sqrt( tau )
      nj = int((nstep+2)/mt)
      n = nstate
      nrot = 1.0
      iev = 1
      iord = -1
      !-----programa principal-----
      allocate(x(npart,maxwlk,ndim),hh(nstate,nstate,maxwlk),ss(nstate,nstate,maxwlk))
      allocate(hdx(nstate,nstate,maxwlk),sd(nstate,nstate,maxwlk))
      allocate(elx(nstate),elxg(maxwlk),elyg(maxwlk),Hav(nstate,nstate),Sav(nstate,nstate))
      allocate(h(nstate),ew(nstate),EWav(nstate),hdy(nstate,nstate,maxwlk))
      allocate(ewd(nstate),hhk(nstate,nstate),ssk(nstate,nstate),h1(nstate),avEW(nstate))
      allocate(ewdav(nstate),hdav(ndim,nstate,nstate),hdk(ndim,nstate,nstate))
      allocate(fosc1(nstate,nstate),y(npart,ndim),fqx(npart,ndim),fgy(npart,ndim))
      !-----
      filen1='e1'
      filen2='e2'
      14 format(a14)
      open(unit=15,file=filen1)
      OPEN(UNIT=16,FILE=FILEN2)
      !-----
      allocate(psi(nstate),newpsi(nstate),psig(maxwlk),newpsig(maxwlk))
      !-----
      xwidth = xlast - xinit
      xbinwidth = xwidth/nbin

```

```

do k=1,mw
  do ipart = 1,npart
    do j =1,ndim
      x(ipart,k,j)=ran(seed)*xwidth + xinit
    end do
  end do
end do
!-----
nbdone = 0
EWav = 0.0
ewdav = 0.0
hhk = 0.0
ssk = 0.0
hdk = 0.0
ewd = 0.0
do iblock = 1,nblock
  if (iblock .gt. nequil) nbdone = nbdone + 1
  eg = 0.0d0
  accept = 0.0d0
  reject = 0.0d0
  hh = 0.0d0
  ss = 0.0d0
  allocate(ff(nstate,0:nj,maxwlk),ee(nstate,0:nj,maxwlk),dipx(nstate,0:nj,maxwlk))
  allocate(dipy(nstate,0:nj,maxwlk),w(0:nj,maxwlk))
!=====
  do istep=0,nstep-1
!-----
    elxg(:) = 0.0d0
    elyg(:) = 0.0d0
    w = 0.0d0
    do ik=1,nwalker
      if (istep < 1 )then
        l = istep/mt
      else
        l = (istep + 2)/mt
      end if
      if (mod(nstep,mt) == 0 ) then
!-----
        call psiguess(psig(ik),x(:,ik,:),elxg(ik),fqx)
        call psiTrial(psi,x(:,ik,:),elx)
        do i=1,nstate
          ff(i,l,ik) = psi(i)/psig(ik)
          ee(i,l,ik) = elx(i)
          dipx(i,l,ik)= sum(x(:,ik,1))
          dipy(i,l,ik)= sum(x(:,ik,2))
        end do
      end if
!-----
      do ipart = 1,npart
        do j = 1,ndim
          y(ipart,j) = x(ipart,ik,j) + gauss(rseed)*sqrhbtau + dfc*fqx(ipart,j)
        end do
      end do
!-----
      call psiguess(newpsig(ik),y(:,,:),elyg(ik),fgy)
!-----

```

```

qq = 0.0d0
do ipart = 1,npart
  do j = 1,ndim
    qq = qq + 0.5*(fqx(ipart,j)+fqy(ipart,j))*((dfc*tau/2.0)*(fqx(ipart,j)-fqy(ipart,j))-(y(ipart,j)-
x(ipart,ik,j)))
  end do
end do
a=min(exp(qq)*newpsig(ik)*newpsig(ik)/(psig(ik)*psig(ik)),1.0d0)
if(a > ran(seed)) then
  x(:,ik,:) = y(:,:)
  accept = accept + 1.0d0
else
  reject = reject + 1.0d0
end if
wl = exp(-(elxg(ik) + elyg(ik))*tau/2.0d0)
do kk=0,nj
  w(kk,ik) = w(kk,ik) + wl
end do
time = tau*istep - tcorr
if (time > 0. .and. mod(int(time),mt) == 0 ) then
  l2t= istep/mt + tcorr/tau/mt
  lt = istep/mt
  l0 = istep/mt - tcorr/tau/mt
  do i=1,nstate
    do j=1,nstate
hh(i,j,ik)=hh(i,j,ik)+1.0d0/4.0d0*w(lt,ik)*(ff(i,lt,ik)*ff(j,l0,ik)*ee(j,l0,ik)+ff(i,l0,ik)*ff(j,lt,ik)*ee(j,lt,ik) &
+ ff(i,lt,ik)*ff(j,l0,ik)*ee(i,lt,ik) + ff(i,l0,ik)*ff(j,lt,ik)*ee(i,l0,ik) )
ss(i,j,ik) = ss(i,j,ik) + 1.0d0/2.0d0*w(lt,ik)*(ff(i,lt,ik)*ff(j,l0,ik) + ff(i,l0,ik)*ff(j,lt,ik) )
hdx(i,j,ik)= hdx(i,j,ik)+1.0d0/4.0d0*w(l0,ik)*(ff(i,l2t,ik)*ff(j,l0,ik)*dipx(j,lt,ik)+ff(i,l2t,ik)*ff(j,l0,ik)*dipx(i,lt,ik) &
+ ff(j,l2t,ik)*ff(i,l0,ik)*dipx(j,lt,ik)+ff(j,l2t,ik)*ff(i,l0,ik)*dipx(i,lt,ik))*w(l2t,ik)
hdy(i,j,ik)= hdy(i,j,ik)+1.0d0/4.0d0*w(l0,ik)*(ff(i,l2t,ik)*ff(j,l0,ik)*dipy(j,lt,ik)+ff(i,l2t,ik)*ff(j,l0,ik)*dipy(i,lt,ik) &
+ ff(j,l2t,ik)*ff(i,l0,ik)*dipy(j,lt,ik)+ff(j,l2t,ik)*ff(i,l0,ik)*dipy(i,lt,ik))*w(l2t,ik)
sd(i,j,ik) = sd(i,j,ik) + 1.0d0/2.0d0*w(l0,ik)*(ff(j,l0,ik)*ff(i,l2t,ik) + ff(j,l2t,ik)*ff(i,l0,ik))*w(l2t,ik)
    end do
  end do
end if
end do ! end loop walkers
end do ! end loop steps
deallocate(ee,ff,w,dipx,dipy)
!
avEW = 0.0
hdav = 0.0
hhk = 0.0
ssk = 0.0
do ik = 1,nwalker
  do i=1,nstate
    do j=1,nstate
      Hav(i,j) = hh(i,j,ik) / (nstep - nj)
      Sav(i,j) = ss(i,j,ik) / (nstep - nj)
      hhk(i,j) = hhk(i,j) + Hav(i,j)
      ssk(i,j) = ssk(i,j) + Sav(i,j)
      hdav(1,i,j) = hdav(1,i,j) + hdx(i,j,ik)/sqrt(sd(i,i,ik)*sd(j,j,ik))
      hdav(2,i,j) = hdav(2,i,j) + hdy(i,j,ik)/sqrt(sd(i,i,ik)*sd(j,j,ik))
    end do
  end do
end do
call EWEVGE (nstate,nstate,N,Hav,Sav,EW,H,IEV,IORD,IER)

```



```

    avEW = avEW + EW
end do
!-----
hdk(:,:,) = hdk(:,:,) + hdav(:,:,)
call EWEVGE (nstate,nstate,N,hhk,ssk,EWd,H1,IEV,IORD,IER)
EWav = EWav + avEW
EWdav = EWdav + EWd
!-----
write(*,*) 'block number',iblock,'aratio=',accept/(accept+reject)
do i=1,nstate
write(*,*)'order',i,'eigenvalues=',avEW(i)/nwalker*meVtoH,'+-',(avEW(i)/nwalker-EWd(i))/(nwalker-1)
end do
!-----
do in=1,npart
do ik=1,nwalker
write(15,'(f9.6,3x,f9.6)') x(in,ik,1),x(in,ik,2)
end do
end do
end do !fim loop de blocos
!-----
EWav = EWav/nwalker

do i=1,nstate
do j=1,nstate
do l= 1,ndim
fosc(l,i,j) = (zeta/2.0)*abs(hdk(l,i,j)*nmtorB/nwalker)**2*(EWav(j) - EWav(i))*meVtoH/1000.
end do
end do
end do
923 format(/,'matriz(ij)=' ,1x,i2,i2,5x,'fosc=' ,1x,f9.6,2x,'dim' ,i2)
do i=1,nstate
do j=1,nstate
do l=1,ndim
write(3,923) i,j,fosc(l,i,j),l
end do
end do
end do
!-----
deallocate(x,hh,ss,Hav,Sav,ew,EWav,ewd,h,h1,fosc1,hdx,hdy)
end program ohq

```

```

module rotinas
use variaveis
contains
!=====
subroutine psiguess(psi2,rr,enloc,drift)
!-----
implicit none
! This function evaluates the local energy, potential, drift, and Psi
! Argument variable
REAL*8, INTENT(IN) :: rr(npart,ndim)
REAL*8:: psi2
REAL*8:: enloc
REAL*8 :: v,betha,vconf,djastrow
REAL*8, INTENT(OUT) :: drift(npart,ndim)
real*8 :: djastrow(ndim),dorb(npart,ndim)
! Local variable
REAL*8 :: r1l,r1in,r2l,r2in,r12,r12in,d2orb1,d2orb2,psis,psij
REAL*8, DIMENSION(ndim) :: r1vect,r2vect,r12vect
REAL*8 :: vdrift(npart,ndim) ! Drift velocity = 2 hbar/2m * grad psi
REAL*8 :: term !factor that appears several times
enloc = 0.0d0
betha = 1.0d0
! Since there are only two particles, there is no loop.
r1vect = rr(1,:)
r2vect = rr(2,:)
r12vect = r1vect - r2vect
r1l = SQRT(DOT_PRODUCT(r1vect,r1vect))
r1in = 1.0d0/r1l
r2l = SQRT(DOT_PRODUCT(r2vect,r2vect))
r2in = 1.0d0/r2l
r12 = SQRT(DOT_PRODUCT(r12vect,r12vect))
r12in = 1.0d0/r12

vconf = 0.5d0*wsquare*wsquare*min((r1vect(1)-d)**2+r1vect(2)**2,(r1vect(1)+d)**2+r1vect(2)**2) &
+ 0.5d0*wsquare*wsquare*min((r2vect(1)-d)**2+r2vect(2)**2,(r2vect(1)+d)**2+r2vect(2)**2)

v = r12in

psis = ( orbital(r1vect,nx1,ny1)*orbital(r2vect,nx2g,ny2g)&
+ (-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2g,ny2g))
psij = EXP( betha*r12/( 1.d0 + gama*r12) )

psi2 = ( psis*psij )**bi

term = betha / ( 1.0d0 + gama * r12 )**2

djastrow(1) = term * r12vect(1)*r12in
djastrow(2) = term * r12vect(2)*r12in

ddjastrow = term*r12in - 2.0d0*term*gama / ( 1.0d0 + gama*r12 ) + dot_product( djastrow,djastrow )

dorb(1,1) = (orbital(r2vect,nx2g,ny2g)*dorbital(1,r1vect,nx1,ny1) &
+ (-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*dorbital(1,r1vect,nx2g,ny2g))
dorb(1,2) = (orbital(r2vect,nx2g,ny2g)*dorbital(2,r1vect,nx1,ny1) &
+ (-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*dorbital(2,r1vect,nx2g,ny2g))
dorb(2,1) = (dorbital(1,r2vect,nx2g,ny2g)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &

```

```

      + (-1)**spin*dorbital(1,r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2g,ny2g)
dorb(2,2) = (dorbital(2,r2vect,nx2g,ny2g)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*dorbital(2,r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2g,ny2g))

vdrift(1,1) = bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*dorb(1,1) + psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*djastrow(1) )
vdrift(1,2) = bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*dorb(1,2) + psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*djastrow(2) )
vdrift(2,1) = bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*dorb(2,1) - psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*djastrow(1) )
vdrift(2,2) = bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*dorb(2,2) - psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*djastrow(2) )

drift(:,:) = tau*vdrift(:,:)/(psij*psis)**bi

d2orb1 = (orbital(r2vect,nx2g,ny2g)*d2orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*d2orbital(r1vect,nx2g,ny2g)*orbital(r2vect,nx1,ny1))
d2orb2 = (d2orbital(r2vect,nx2g,ny2g)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*orbital(r1vect,nx2g,ny2g)*d2orbital(r2vect,nx1,ny1))

enloc = 2.0d0*bi**2*( psis*psij )**(bi-1.0d0)*dot_product(dorb(1,:),djastrow(:)) &
      + bi*(bi-1.0d0)*((psij)**bi*(psis)**(bi-2.0d0)*dot_product(djastrow,djastrow) &
      +(psis)**bi*(psij)**(bi-2.0d0)*dot_product(dorb(1,:),dorb(1,:))) &
      + bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*d2orb1 + psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*ddjastrow) &
      + 2.0d0*bi**2*( psis*psij )**(bi-1.0d0)*dot_product(dorb(2,:),djastrow(:)) &
      + bi*(bi-1.0d0)*((psij)**bi*(psis)**(bi-2.0d0)*dot_product(djastrow,djastrow) &
      +(psis)**bi*(psij)**(bi-2.0d0)*dot_product(dorb(2,:),dorb(2,:))) &
      + bi*(psij**bi*psis**(bi-1.0d0)*d2orb2 + psis**bi*psij**(bi-1.0d0)*ddjastrow)
enloc = -0.5d0*enloc/( psis*psij )**bi + v + vconf
return
end subroutine psiguess
!=====
subroutine psiTrial(psi2,rr,enloc)
!-----
implicit none
! This function evaluates the local energy, potential, drift, and Psi

! Argument variable
REAL*8, INTENT(IN) :: rr(npart,ndim)
REAL*8 :: v,betha,vconf,ddjastrow
real*8 :: djastrow(ndim),dorb(npart,ndim)
! Local variable
REAL*8 :: r1l,r1in,r2l,r2in,r12,r12in,d2orb1,d2orb2,psis
REAL*8, DIMENSION(ndim) :: r1vect,r2vect,r12vect
real*8, dimension(nstate) :: psi2,enloc,gamma(nstate)
REAL*8 :: vdrift(npart,ndim)
REAL*8 :: term !factor that appears several times
integer:: ims
enloc = 0.0d0
betha = 1.0d0
gamma(1:2)= 0.25
gamma(3:nstate)= 0.20

r1vect = rr(1,:)
r2vect = rr(2,:)
r12vect = r1vect - r2vect

r1l = SQRT(DOT_PRODUCT(r1vect,r1vect))
r1in = 1.0d0/r1l
r2l = SQRT(DOT_PRODUCT(r2vect,r2vect))

```

```

r2in = 1.0d0/r2l
r12 = SQRT(DOT_PRODUCT(r12vect,r12vect))
r12in = 1.0d0/r12

v = r12in

vconf = 0.5d0*wsquare*wsquare*min((r1vect(1)-d)**2+r1vect(2)**2,(r1vect(1)+d)**2+r1vect(2)**2)&
      + 0.5d0*wsquare*wsquare*min((r2vect(1)-d)**2+r2vect(2)**2,(r2vect(1)+d)**2+r2vect(2)**2)

do ims = 1, nstate
select case (spin)
case (0)
call select_orbital_singleto(ims,nx2,ny2)
case (1)
call select_orbital_tripletto(ims,nx2,ny2)
case default
exit
end select
term = betha / ( 1.0d0 + gamma(ims) * r12 )**2

djastrow(1) = term * r12vect(1)*r12in
djastrow(2) = term * r12vect(2)*r12in

ddjastrow=term*r12in-2.0d0*term*gamma(ims)/(1.0d0+gamma(ims)*r12)+dot_product(djastrow,djastrow)

psis = ( orbital(r1vect,nx1,ny1)*orbital(r2vect,nx2,ny2)&
      +(-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2,ny2))
psi2(ims) = psis*EXP( betha*r12/( 1.d0+gamma(ims)*r12) )

dorb(1,1) = (orbital(r2vect,nx2,ny2)*dorbital(1,r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*dorbital(1,r1vect,nx2,ny2))/psis
dorb(1,2) = (orbital(r2vect,nx2,ny2)*dorbital(2,r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*orbital(r2vect,nx1,ny1)*dorbital(2,r1vect,nx2,ny2))/psis
dorb(2,1) = (dorbital(1,r2vect,nx2,ny2)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*dorbital(1,r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2,ny2))/psis
dorb(2,2) = (dorbital(2,r2vect,nx2,ny2)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*dorbital(2,r2vect,nx1,ny1)*orbital(r1vect,nx2,ny2))/psis

d2orb1 = (orbital(r2vect,nx2,ny2)*d2orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*d2orbital(r1vect,nx2,ny2)*orbital(r2vect,nx1,ny1))/psis
d2orb2 = (d2orbital(r2vect,nx2,ny2)*orbital(r1vect,nx1,ny1) &
      + (-1)**spin*orbital(r1vect,nx2,ny2)*d2orbital(r2vect,nx1,ny1))/psis

enloc(ims) = -0.5*(d2orb1+ddjastrow+2.0d0*dot_product(dorb(1,:),djastrow(:)))-0.5*lorb(nx1,ny1)*wc &
      -0.5*(d2orb2 + ddjastrow-2.0d0*dot_product(dorb(2,:),djastrow(:)))-0.5*lorb(nx2,ny2)*wc &
      + v + vconf

end do
return
end subroutine psiTrial
!=====
subroutine unit
implicit none
real(8) :: eV
eV = 27.2116
meVtoH = massef/epsln**2*eV*1000.
nmtorB = epsln/massef*0.0529

```

```

return
end subroutine unit
!=====
FUNCTION ran(idum)
!-----
IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER :: K4B=selected_int_kind(9)
INTEGER(K4B), INTENT(INOUT) :: idum
REAL*8 :: ran
INTEGER(K4B), PARAMETER :: IA=16807,IM=2147483647,IQ=127773,IR=2836
REAL*8, SAVE :: am
INTEGER(K4B), SAVE :: ix=-1,iy=-1,k
if (idum <= 0 .or. iy < 0) then
    am=nearest(1.0,-1.0)/IM
    iy=ior(ieor(888889999,abs(idum)),1)
    ix=ieor(777755555,abs(idum))
    idum=abs(idum)+1
end if
ix=ieor(ix,ishft(ix,13))
ix=ieor(ix,ishft(ix,-17))
ix=ieor(ix,ishft(ix,5))
k=iy/IQ
iy=IA*(iy-k*IQ)-IR*k
if (iy < 0) iy=iy+IM
ran=am*ior(iand(IM,ieor(ix,iy)),1)
END FUNCTION ran
!=====
FUNCTION RANNOS(DSEED)
! returns a uniformly distributed random number between 0 and 1
!=====
real(8) :: DSEED,RANNOS
real(8) :: D2P31M,D2P31
DATA D2P31M/2147483647.D0/
DATA D2P31 /2147483711.D0/
!=====
DSEED = MOD(16807.D0*DSEED,D2P31M)
RANNOS = DSEED / D2P31
RETURN
END FUNCTION RANNOS
!=====
FUNCTION GAUSS(DSEED)
! returns a Gaussian random number with zero mean and unit variance
!=====
INTEGER :: IGAUSS !sum index
REAL(8) :: DSEED !random number seed
REAL(8) :: GAUSS !uniform random number
!=====
GAUSS=0. !sum 12 uniform random numbers
DO IGAUSS=1,12
    GAUSS=GAUSS+RANNOS(DSEED)
END DO
GAUSS=GAUSS-6. !subtract six so that mean=0
RETURN
END FUNCTION GAUSS
!=====
function orbital(rr,nx,ny)

```

```

!-----
implicit none
real(8) :: rr(ndim)
real(8) :: orbital
integer :: nx,ny
if ( nx == 0 .and. ny == 0 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(0,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(0,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=0 ; ny=0
else if ( nx == 1 .and. ny == 0 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(1,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(1,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=1 ; ny=0
else if ( nx == 0 .and. ny == 1 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(0,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,1,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(0,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,1,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=0 ; ny=1
else if ( nx == 0 .and. ny == 2 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(0,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,2,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(0,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,2,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=0 ; ny=2
else if ( nx == 2 .and. ny == 0 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(2,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(2,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,0,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=2 ; ny=0
else if ( nx == 1 .and. ny == 1 ) then
orbital = 0.5d0*hermite(1,0,rr+d)*exp(-(rr(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,1,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2))&
  + 0.5d0*hermite(1,0,rr-d)*exp(-(rr(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
  *hermite(0,1,rr)*exp(-rr(2)*rr(2)/(2.0d0*lmbd0**2)) ! nx=1 ; ny=1
end if
return
end function orbital
!=====
function dorbital(dm,rx,nx,ny)
!-----
implicit none
real(8) :: rx(ndim)
real(8) :: dorbital,gradiente
integer :: nx,ny,dm
gradiente = 0.0
if ( nx == 0 .and. ny == 0 ) then
!-----primeira derivada do orbital 1 ==> nx=0, ny=0-----
  if ( dm == 1 ) then
    gradiente=-exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)+d)/lmbd0**2&
      -exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)-d)/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  else
    gradiente=-exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*rx(2)/lmbd0**2&
      -exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*rx(2)/lmbd0**2
  end if
end if
end function dorbital

```

```

    gradiente= 0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  end if
else if ( nx == 1 .and. ny == 0 ) then
! primeira derivada do orbital 2 ==> nx=1, ny=0-----
  if ( dm == 1 ) then
    gradiente=exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(2.0d0/lmbd0-hermite(1,0,rx+d)*(rx(1)+d)/lmbd0**2)&
      + exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(2.0d0/lmbd0-hermite(1,0,rx-d)*(rx(1)-d)/lmbd0**2)
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital =gradiente
  else
    gradiente=-hermite(1,0,rx+d)*exp(-(rx(1) + d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*rx(2)/lmbd0**2&
      -hermite(1,0,rx-d)*exp(-(rx(1) - d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*rx(2)/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital =gradiente
  end if
else if ( nx == 0 .and. ny == 1 ) then
! primeira derivada do orbital 3 ==> nx=0, ny=1-----
  if ( dm == 1 ) then
    gradiente=-hermite(0,1,rx)*exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)+d)/lmbd0**2&
      -hermite(0,1,rx)*exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)-d)/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  else
    gradiente=exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(2.0d0/lmbd0 - hermite(0,1,rx)*rx(2)/lmbd0**2)&
      +exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(2.0d0/lmbd0 - hermite(0,1,rx)*rx(2)/lmbd0**2)
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  end if
else if ( nx == 0 .and. ny == 2 ) then
! primeira derivada do orbital 4 ==> nx=0, ny=2-----
  if ( dm == 1 ) then
    gradiente=-exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)+d)/lmbd0**2&
      -exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(1)-d)/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*hermite(0,2,rx)*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital =gradiente
  else
    gradiente=(exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))+exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2)))&
      *(8.0d0*rx(2)-hermite(0,2,rx)*rx(2))/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  end if
else if ( nx == 2 .and. ny == 0 ) then
!primeira derivada do orbital 5 ==> nx=2, ny=0-----
  if ( dm == 1 ) then
    gradiente=exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
      *(8.0d0*(rx(1)+d)-(rx(1)+d)*hermite(2,0,rx+d))/lmbd0**2&
      +exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
      *(8.0d0*(rx(1)-d)-(rx(1)-d)*hermite(2,0,rx-d))/lmbd0**2
    gradiente=0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
    dorbital = gradiente
  else
    gradiente=exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*hermite(2,0,rx+d)&
      +exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*hermite(2,0,rx-d)
    gradiente=-0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*rx(2)/lmbd0**2
    dorbital =gradiente
  end if

```

```

    end if
else if ( nx == 1 .and. ny == 1 ) then
!primeira derivada do orbital 6 ==> nx=1, ny=1-----
    if ( dm == 1 ) then
        gradiente = exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
            *(2.0d0/lmbd0-hermite(1,0,rx+d)*(rx(1)+d)/lmbd0**2)&
            + exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
            *(2.0d0/lmbd0-hermite(1,0,rx-d)*(rx(1)-d)/lmbd0**2)
        gradiente = 0.5d0*hermite(0,1,rx)*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
        dorbital = gradiente
    else
        gradiente = hermite(1,0,rx+d)*exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
            *(rx(1)+d)*(2.0d0/lmbd0-hermite(0,1,rx)*rx(2)/lmbd0**2)&
            + hermite(1,0,rx-d)*exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
            *(rx(1)-d)*(2.0d0/lmbd0-hermite(0,1,rx)*rx(2)/lmbd0**2)
        gradiente = 0.5d0*gradiente*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
        dorbital = gradiente
    end if
end if
return
end function dorbital
!=====
function d2orbital(rx,nx,ny)
!-----
implicit none
real(8) :: rx(ndim)
real(8) :: d2orbital,laplaciano
integer :: nx,ny
laplaciano = 0.0
if ( nx == 0 .and. ny == 0 ) then
! segunda derivada do orbital 1 ==> nx=0, ny=0-----
laplaciano=exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*((rx(1)+d)**2/lmbd0**2-1.0d0)*(1.0d0/lmbd0**2)&
+ exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(2)**2/lmbd0**2-1.0d0)*(1.0d0/lmbd0**2)&
+ exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*((rx(1)-d)**2/lmbd0**2-1.0d0)*(1.0d0/lmbd0**2)&
+ exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))*(rx(2)**2/lmbd0**2-1.0d0)*(1.0d0/lmbd0**2)
laplaciano = 0.5d0*laplaciano*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
d2orbital = laplaciano
else if ( nx == 1 .and. ny == 0 ) then
! segunda derivada do orbital 2 ==> nx=1, ny=0-----
laplaciano = hermite(1,0,rx+d)*exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
*((rx(1)+d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-4.0d0/lmbd0**2)&
+ hermite(1,0,rx-d)*exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
*((rx(1)-d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-4.0d0/lmbd0**2)
laplaciano = 0.5d0*laplaciano*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
d2orbital = laplaciano
else if ( nx == 0 .and. ny == 1 ) then
! segunda derivada do orbital 3 ==> nx=0, ny=1-----
laplaciano = hermite(0,1,rx)*exp(-(rx(1)+d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
*((rx(1)+d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-4.0d0/lmbd0**2)&
+ hermite(0,1,rx)*exp(-(rx(1)-d)**2/(2.0d0*lmbd0**2))&
*((rx(1)-d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-4.0d0/lmbd0**2)
laplaciano = 0.5d0*laplaciano*exp(-rx(2)**2/(2.0d0*lmbd0**2))
d2orbital = laplaciano
else if ( nx == 0 .and. ny == 2 ) then
! segunda derivada do orbital 4 ==> nx=0, ny=2-----
laplaciano = hermite(0,2,rx)*((rx(1)+d)**2/lmbd0**2 + rx(2)**2/lmbd0**2 - 6.0d0)/lmbd0**2 &

```



```

* exp(-((rx(1)+d)**2 + rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2)) &
+ hermite(0,2,rx)*((rx(1)-d)**2/lmbd0**2 + rx(2)**2/lmbd0**2 - 6.0d0)/lmbd0**2 &
* exp(-((rx(1)-d)**2 + rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2))
laplaciano = 0.5d0*laplaciano
d2orbital = laplaciano
else if ( nx == 2 .and. ny == 0 ) then
! segunda derivada do orbital 5 ==> nx=2, ny=0-----
laplaciano = hermite(2,0,rx + d)*((rx(1)+d)**2/lmbd0**2 + rx(2)**2/lmbd0**2 - 6.0d0)/lmbd0**2 &
* exp(-((rx(1)+d)**2 + rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2)) &
+ hermite(2,0,rx - d)*((rx(1)-d)**2/lmbd0**2 + rx(2)**2/lmbd0**2 - 6.0d0)/lmbd0**2 &
* exp(-((rx(1)-d)**2 + rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2))
laplaciano = 0.5d0*laplaciano
d2orbital = laplaciano
else if ( nx == 1 .and. ny == 1 ) then
!segunda derivada do orbital 6 =====>nx=1, ny=1-----
laplaciano = hermite(1,0,rx+d)*hermite(0,1,rx)*((rx(1)+d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-6.0d0/lmbd0**2)&
*exp(-((rx(1)+d)**2+rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2)) &
+ hermite(1,0,rx-d)*hermite(0,1,rx)*((rx(1)-d)**2/lmbd0**4+rx(2)**2/lmbd0**4-6.0d0/lmbd0**2)&
*exp(-((rx(1)-d)**2+rx(2)**2)/(2.0d0*lmbd0**2))
laplaciano = 0.5d0*laplaciano
d2orbital = laplaciano
end if
return
end function d2orbital
!=====
function hermite(nx,ny,xx)
!-----
implicit none
real(8), dimension(:) :: xx
real(8) :: hermite
integer :: nx,ny
!-----
if (nx==0 .and. ny==0) then
hermite = 1.0d0
else if (nx==1 .and. ny==0) then
hermite = 2.0d0*xx(1)/lmbd0
else if (nx==0 .and. ny==1) then
hermite = 2.0d0*xx(2)/lmbd0
else if (nx==0 .and. ny==2) then
hermite = 4.0d0*(xx(2)/lmbd0)**2 - 2.0d0
else if (nx==2 .and. ny==0) then
hermite = 4.0d0*(xx(1)/lmbd0)**2 - 2.0d0
end if
return
end function hermite
!=====
subroutine select_orbital_singleteo(ist,nxx,nyy)
!-----
implicit none
integer :: ist,nxx,nyy
!-----
if ( ist == 1 ) then
nxx = 0 ; nyy = 0
else if (ist == 2 ) then
nxx = 1 ; nyy = 0
else if (ist == 3 ) then

```

```

    nxx = 0 ; nyy = 1
else if (ist == 4 ) then
    nxx = 0 ; nyy = 2
else if (ist == 5 ) then
    nxx = 2 ; nyy = 0
else if (ist == 6 ) then
    nxx = 1 ; nyy = 1
end if
return
end subroutine select_orbital_singleteo
!=====
subroutine select_orbital_tripleteo(ist,nxx,nyy)
!-----
implicit none
integer :: ist,nxx,nyy
!-----
if ( ist == 1 ) then
    nxx = 1 ; nyy = 0
else if (ist == 2 ) then
    nxx = 0 ; nyy = 1
else if (ist == 3 ) then
    nxx = 0 ; nyy = 2
else if (ist == 4 ) then
    nxx = 2 ; nyy = 0
else if (ist == 5 ) then
    nxx = 2 ; nyy = 0
else if (ist == 6 ) then
    nxx = 1 ; nyy = 1
end if
return
end subroutine select_orbital_tripleteo
!=====
function lorb(nx,ny)
!-----
implicit none
real(8) :: lorb
integer :: nx,ny
!-----
if (nx==0 .and. ny==0) then
    lorb = 0.0d0
else if (nx==1 .and. ny==0) then
    lorb = 1.0d0
else if (nx==0 .and. ny==1) then
    lorb = -1.0d0
else if (nx==0 .and. ny==2) then
    lorb = -2.0d0
else if (nx==2 .and. ny==0) then
    lorb = 2.0d0
else if (nx==1 .and. ny==1) then
    lorb = 0.0d0
end if
return
end function lorb

end module

```

Bibliografia

- [1] D. M. Ceperley, B. Bernu, J. Chem. Phys. **89**, 6316 (1988).
- [2] M. H. Kalos. Phys. Rev. **128**, 4, 1791 (1962).
- [3] M. Taut. Phys. Rev. A. **48**, 5, 3561 (1993).
- [4] Jia-Lin Zhu, Zhi-Qiang Li, Jing-Zhi Yu, Kaoru Ohno, Yoshiyuki Kawazoe. Phys. Rev. B. **55**, 23, 15819 (1997).
- [5] M. Dineykhon, R. G. Nazmitdinov. Phys. Rev. B. **55**, 20, 13707 (1997).
- [6] B. L. Hammond, W. A. Lester, Jr., P. J. Reynolds. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. World Scientific lecture and course note in chemistry; vol. 1, ADDRESS (1994).
- [7] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller. J. Chem. Phys. **21**(6), 1087 (1953).
- [8] Alan John James. *Solving the Many Electron Problem with Quantum Monte-Carlo Methods*. Doctoral thesis. Imperial College of Science, Technology and Medicine. London. (1995).
- [9] M. Harowitz, Daejun shin, J. Shumway, J. of Low Temp. Phys. **140**, 211 (2005).
- [10] P. Lucignano, D. Giuliano, A. Tagliacozzo, Phys. Rev. B. **76**, 045325 (2007).
- [11] Physics Report. **220**,2 e 3 (1992).
- [12] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, K. J. Runge. J. Chem. Phys. **99**(4), 2865 (1993).
- [13] J. B. Anderson. J. Chem. Phys. **63**(4), 1499 (1975).

-
- [14] H. F. Trotter. Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1959).
- [15] Frederico V. Prudente, L. S. Costa, Paulo H. Acioli, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, R285 (2000).
- [16] K. E. Schimidt, J. W. Moskowitz. J. Chem. Phys. **93**(6), 4172 (1990).
- [17] P. R. C. Kent, R. J. Needs, G. Rajagopal. Phys. Rev. B **59**, 12344, 19, 12344 (1999).
- [18] Claudia Filippi, C. J. Umrigar. J. Chem. Phys. **105**(1), 213 (1996).
- [19] D. V. Averin, A. N. Korothov, K. K. Likharev, Phys. Rev. B **44**, 6199 (1991).
- [20] C. W.J. Beenakker, Phys. Rev. B **44**, 1646 (1991).
- [21] H. Grabert, Z. Phys. B **85**, 319 (1991).
- [22] C. F. Destefani, J. D. M Vianna and G. E. Marques, Semicond. Sci. Technol. **19**, L90 (2004).
- [23] D. Pfannkuche, V. Gudmundsson, P. A. Maksym, Phys. Rev. B **47**, 2244 (1993).
- [24] Y. Alhassid, S. Malhotra, Phys. Rev. B **66**, 245313 (2002).
- [25] B. Reusch, H. Grabert, Phys. Rev. B **68**, 045309 (2003).
- [26] S. Bednarek, B. Szafran, J. Adamowski, Phys. Rev. B **59**, 13036 (1999).
- [27] M. Eto, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 3924 (1997).
- [28] P.A. Maksym and T. Chakraborty, Phys. Rev. Lett. **65**, 108 (1990); P. Hawrylak and D. Pfannkuch, Phys. Rev. Lett. **70**, 485 (1993); T. Ezaki, N. Mori, and C. Hamaguchi, Phys. Rev. B **56**, 6428 (1997).
- [29] D. C. Thompson, A. Alavi, Phys. Rev. B **69**, 201302 (2004).
- [30] D. C. Thompson, and A. Alavi, J. Phys.: Condens. Matter, **16**, 7979 (2004).
- [31] M. Koskinen, M. Manninen and S. M. Reimann, Phys. Rev. Lett. **79**, 1389 (1997).
- [32] M. Stopa, Phys. Rev. B **54**, 13767 (1996).

- [33] M. Ferconi, G. Vignale, Phys. Rev. B **50**, 14722 (1994).
- [34] E. Rasanen, M. J. Puska and R. M. Nieminen, Physica E, **22**, 490 (2004).
- [35] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, L. M. K. Vandersypen, Rev. Mod. Phys. **79**, 1217 (2007); (2002); L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, S. Tarucha, Rep. Prog. Phys. **64**, 701 (2001).
- [36] S. M. Reimann M. Manninen, Rev. Mod. Phys. **74**, 1283 (2002).
- [37] F. Pederiva, C.J. Umrigar and E. Lipparini, Phys. Rev. B **62**, 8120 (2000).
- [38] E. Rasanen, H. Saarikoski, V. N. Stavrou, H. Harju, M. J. Puska and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B, **67**, 235307 (2003).
- [39] J. P. Leburton, L. R. C. Fonseca, S. Nagaraja, J. Shumway, D. Ceperley and R. M. Martin, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 5953 (1999).
- [40] E. Egger, W. Hausler, C. H. Mak and H. Grabert, Phys. Rev. Lett. **82**, 3320 (1999).
- [41] J. Harting, O. Mulken and P. Borrmann, Phys. Rev. B **62**, 10207 (2000).
- [42] D. M. Ceperley, J. Stat. Phys. **63**, 1237 (1991).
- [43] A. D. Guçlu, A. Ghosal, C. J. Umrigar, H. U. Baranger, Phys. Rev. B **77**, 041301 (2008).
- [44] N. A. Dantas, E. S. F. Neto, R. S. Silva, D. R. Jesus, F. Pelegriani, Appl. Phys. Lett. **93**, 193115 (2008).
- [45] D. Weinmann, W. Hausler and B. Kramer, Phys. Rev. Lett. **74**, 984 (1995).
- [46] R. P. Feynman. *Statistical Mechanics A Set of Lectures*. Addison-Wesley Publishing Company, (1995).
- [47] Shun Lien Chuang. *Physics of Optoelectronic Devices*. Wiley Inter Science, (1995).
- [48] Kotan-labs cap. 6, (2002) www.phys.au.dk/faststofIIb/kottan/kottan.ch6.pdf.
- [49] C. Sikorski, U. Merkt, Phys. Rev. Lett. **62**, 2164 (1989).

- [50] B. Meurer, D. Heitmann, K. Ploog, Phys. Rev. Lett. **68**, 1371 (1992).
- [51] D. Heitmann, Physica B, **212**, 201 (1995).
- [52] E. I. Rashba, Sov. Phys. Sol. State, **2**, 1109 (1960).
- [53] G. Dresselhaus, Phys. Rev., **100**, 580 (1955).
- [54] Nicolas Roch, Serge Florens, Vincent Bouchiat, Wolfgang Wernsdorfer, Franck Balestro, Nature **453**, 633 (2008).
- [55] N. L. Moreira L. Cândido, J. N. Teixeira, Braz. J. Phys., **36**, 717 (2006).
- [56] N. L. Moreira, L. Cândido, J. N. Teixeira, G. E. Marques, Semicond. Sci. and Technol. **24**, 075009 (2009).
- [57] Suwit Kirevittaya, Armando Rastelli, Oliver G. Schmidt, Rep. Prog. Phys. **72**, 046502 (34p) (2009).
- [58] Nanostructure Physics and Fabrication (edited by M. A. Reed and W.P. Kirk) (Academic Press, Boston, 1989).
- [59] New Trends in Atomic Physics, Les Houches, Session 38, (edited by G. Grynberg and R. Stora) (North-Holland, Amsterdam, 1984), Vol. 1, p. 383.
- [60] V. M. Benadov, F. M. Peeters. Phys. Rev. B. (49), 2667 (1994); L. Cândido, J. P. Rino, N. Studart, F. M. Peeters. J. Phys. Condens. Matter, **10**, 11627 (1998).
- [61] P.F. Farinas, G.E. Marques, and N. Studart. J. Appl. Phys. **79**, 8475 (1996).
- [62] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Haage, L. Kouwenhoven. Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996).
- [63] J. R. Tucker, . J. of Appl. Phys. **72**, 4399 (1992).
- [64] J. L. Jimenez, L. R. Fonseca, D. Brady, J. P. Leburton. Appl. Phys. Lett. **71**, 3558 (1997).
- [65] S. farad. Science **274**, 1350 (1996).

- [66] D. P. Di Vincenzo. Nature. **113**, (1998).
- [67] D. Loss, D. P. Di Vincenzo. Phys. Rev. A. **57**, 1, 120 (1998).
- [68] U. Meirav, M. A. Kastner, S. J. Wind. Phys. Rev. Let. **65**, 771 (1990).
- [69] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda. Superlattices and Microstructures **18**, 121 (1995).
- [70] J. M. Luttinger, W. Kohn. Phys. Rev. **97**, 869 (1970).
- [71] M. G. Burt. J. Phys. Condens. Matter, **4**, 6651 (1992).
- [72] Tim James Wilkens. *Accurate Treatments of Eletronic Correlation: Phase Transition in an Idealized 1D and Modelling Experimental Quantum Dots*. Doctoral thesis. University of Illinois at Urbana-Champaing. (2001).
- [73] M. Helle, A. Harju, R. M. Nieminen. Phys. Rev. B. **72**, 205329 (2005).
- [74] A. Harju, V. A. Sverdlov, R. M. Nieminen . Phys. Rev. B. **59**, 8, 5622 (1999).
- [75] M. Helle, A. Harju, R. M. Nieminen. New Journal of Physics **8**, 27 (2006).
- [76] [http : //orion.math.iastate.edu/burkardt/fsrc/eispack/eispack.html](http://orion.math.iastate.edu/burkardt/fsrc/eispack/eispack.html)