

Supporting Information to the paper entitled  
Guiding Function and Basis Function Optimization  
in Correlation Function Quantum Monte Carlo  
Calculations of Vibrational Excited States in  
Molecules

Frederico V. Prudente<sup>1\*</sup>, Luis S. Costa<sup>2†</sup> and Paulo H. Acioli<sup>2‡</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia  
Campus Universitário de Ondina, 40210-340, Salvador, Bahia, Brazil*

<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade de Brasília  
CP 04455, 70919-970, Brasília, DF, Brazil*

---

\* e-mail: prudente@ufba.br

† e-mail: luis@fis.unb.br

‡ e-mail: pacioli@fis.unb.br

Table 1: Relative errors between “exact” quadrature integration vibrational states and the CFQMC ones calculated with different parameter  $n$  of the guinding function to the Morse potential ( $H_2$ ). Numbers in parentheses denote powers of 10.

$\nu$	$\Delta E_\nu / E_\nu^{\text{EQI}}$						$E_\nu^{\text{EQI}} / \text{cm}^{-1}$
	$n = 3$			$n = 4$			$n = 20$
	$n = 6$	$n = 8$	$n = 10$	$n = 12$	$n = 14$	$n = 15$	
0	3.2(-6) ± 2.2(-4)	7.9(-6) ± 1.1(-4)	4.8(-6) ± 1.1(-4)	3.9(-6) ± 2.2(-4)	8.9(-6) ± 4.2(-4)	7.0(-6) ± 4.0(-4)	2.0(-5) ± 4.7(-4)
1	2.5(-6) ± 1.2(-4)	4.6(-6) ± 1.1(-4)	2.2(-6) ± 0.3(-5)	4.3(-6) ± 1.0(-4)	5.2(-6) ± 1.1(-4)	2.9(-6) ± 1.2(-4)	7.0(-6) ± 1.5(-4)
2	5.4(-6) ± 1.5(-4)	2.7(-6) ± 0.9(-5)	9.8(-7) ± 7.0(-5)	1.4(-6) ± 0.6(-5)	3.9(-6) ± 7.6(-5)	2.2(-6) ± 7.4(-5)	5.0(-6) ± 7.9(-5)
3	1.5(-5) ± 5.1(-4)	-2.3(-7) ± 1.1(-4)	1.0(-6) ± 5.9(-5)	-8.8(-7) ± 5.1(-5)	1.8(-6) ± 5.0(-5)	2.3(-6) ± 5.1(-5)	3.4(-6) ± 5.2(-5)
4	1.2(-4) ± 1.1(-3)	-1.9(-5) ± 2.8(-4)	7.9(-6) ± 8.7(-5)	-1.1(-5) ± 6.2(-5)	-4.8(-7) ± 5.9(-5)	4.3(-7) ± 5.2(-5)	6.9(-6) ± 4.0(-5)
5	8.5(-4) ± 1.2(-2)	-8.6(-5) ± 1.0(-3)	2.4(-5) ± 0.1(-4)	-3.8(-5) ± 2.1(-4)	2.4(-5) ± 1.3(-4)	-4.7(-6) ± 1.0(-4)	1.1(-5) ± 8.1(-5)
6	2.4(-3) ± 2.2(-2)	-2.5(-4) ± 2.6(-3)	3.1(-5) ± 7.9(-4)	-3.1(-5) ± 4.2(-4)	5.3(-5) ± 2.7(-4)	-3.3(-5) ± 1.9(-4)	1.9(-5) ± 2.0(-4)
7	3.8(-3) ± 2.4(-2)	-3.7(-4) ± 4.0(-3)	1.6(-5) ± 1.3(-3)	-7.1(-5) ± 0.0(-4)	8.9(-6) ± 4.0(-4)	-1.2(-4) ± 5.5(-4)	8.2(-6) ± 2.4(-4)
8	4.0(-3) ± 2.5(-2)	-4.2(-4) ± 4.7(-3)	-7.0(-5) ± 1.4(-3)	-7.7(-5) ± 5.3(-4)	6.8(-5) ± 4.8(-4)	2.4(-5) ± 4.0(-4)	8.1(-6) ± 3.1(-4)
9	4.0(-3) ± 2.5(-2)	-5.2(-4) ± 4.8(-3)	-4.4(-5) ± 1.5(-3)	-8.8(-5) ± 3.3(-4)	2.9(-5) ± 4.9(-4)	4.7(-6) ± 3.7(-4)	1.7(-5) ± 3.4(-4)
10	3.5(-3) ± 2.5(-2)	-5.5(-4) ± 4.9(-3)	-9.7(-5) ± 1.3(-3)	-1.2(-4) ± 7.9(-4)	2.7(-5) ± 4.3(-4)	8.6(-6) ± 4.3(-4)	-1.6(-6) ± 3.4(-4)
11	3.4(-3) ± 2.4(-2)	-6.7(-4) ± 4.9(-3)	-1.2(-5) ± 1.3(-3)	-1.3(-4) ± 8.6(-4)	1.2(-5) ± 5.4(-4)	1.6(-5) ± 4.8(-4)	-1.0(-6) ± 4.3(-4)
12	3.3(-3) ± 2.3(-2)	-5.1(-4) ± 4.8(-3)	-2.0(-5) ± 1.3(-3)	-1.9(-4) ± 8.5(-4)	-8.9(-5) ± 5.1(-4)	-7.4(-5) ± 4.6(-4)	-2.7(-5) ± 3.4(-4)
13	3.3(-3) ± 2.3(-2)	-6.5(-4) ± 4.7(-3)	6.8(-5) ± 1.1(-3)	-1.9(-4) ± 7.2(-4)	7.0(-6) ± 5.7(-4)	-4.7(-5) ± 4.7(-4)	2.7(-5) ± 3.6(-4)
14	4.0(-3) ± 2.5(-2)	-5.8(-4) ± 5.5(-3)	1.6(-4) ± 1.5(-3)	-2.4(-4) ± 1.1(-3)	-1.2(-4) ± 7.0(-4)	-6.3(-5) ± 5.0(-4)	-2.5(-5) ± 4.2(-4)
15	3.6(-3) ± 2.2(-2)	-4.4(-4) ± 5.0(-3)	1.9(-4) ± 1.2(-3)	-2.0(-4) ± 7.6(-4)	4.3(-6) ± 4.9(-4)	-9.6(-5) ± 4.2(-4)	2.3(-5) ± 3.7(-4)
16	2.8(-3) ± 2.5(-2)	-5.5(-4) ± 4.0(-3)	1.6(-4) ± 1.1(-3)	-1.8(-4) ± 7.4(-4)	-1.3(-4) ± 4.9(-4)	-8.5(-5) ± 4.9(-4)	9.8(-6) ± 3.9(-4)
17	1.3(-2) ± 2.8(-2)	-8.8(-4) ± 1.7(-2)	1.4(-3) ± 5.2(-3)	-6.6(-4) ± 0.8(-3)	-2.7(-4) ± 2.2(-3)	-4.0(-5) ± 1.5(-3)	1.3(-4) ± 1.3(-3)
18	3.3(-2) ± 1.1(-1)	-4.1(-3) ± 5.0(-2)	2.7(-3) ± 1.3(-2)	-1.5(-3) ± 5.1(-3)	-1.5(-3) ± 5.1(-3)	-1.0(-3) ± 4.3(-3)	8.0(-4) ± 3.6(-3)
19	6.2(-2) ± 1.0(-1)	-1.1(-3) ± 7.7(-2)	6.4(-3) ± 2.5(-2)	-3.4(-3) ± 1.8(-2)	-1.9(-3) ± 1.9(-2)	-3.4(-4) ± 3.1(-3)	1.1(-3) ± 3.1(-3)
20	1.4(-1) ± 1.7(-1)	-2.8(-2) ± 2.1(-1)	1.1(-2) ± 5.5(-2)	-5.7(-3) ± 3.1(-2)	-3.4(-3) ± 2.9(-2)	-5.0(-4) ± 1.5(-2)	5.5(-3) ± 1.5(-2)

Table 2: Relative errors of the quantity  $H_{\alpha}^{\text{ex}}/S_{\alpha\alpha}$  between “exact” quadrature integration calculations and the CFQMC ones computed with different parameter  $n$  of the guinding function to the Morse potential ( $H_2$ ). Numbers in parenthesis denote powers of 10.

i	Results from Eqs. (24) and 25					$n = 15$
	$n = 3$	$n = 4$	$n = 6$	$n = 8$	$n = 10$	
0	4.9(-5) <b>5.1</b> (-4)	7.6(-5) <b>5.7</b> (-4)	-2.3(-6) $\pm$ 7.4(-4)	4.4(-5) <b>5.0</b> (-4)	1.0(-4) <b>5.4</b> (-4)	9.3(-5) <b>5.3</b> (-4)
1	-8.3(-5) <b>5.4</b> (-4)	-1.2(-4) <b>5.5</b> (-4)	-4.0(-5) <b>5.9</b> (-4)	-6.9(-5) $\pm$ 7.3(-4)	-3.3(-5) $\pm$ 7.7(-4)	-2.4(-5) <b>5.5</b> (-4)
2	-4.0(-4) $\pm$ 7.4(-4)	-2.8(-4) $\pm$ 7.2(-4)	3.9(-5) $\pm$ 7.3(-4)	3.7(-5) $\pm$ 7.5(-4)	4.5(-4) $\pm$ 7.8(-4)	2.9(-4) <b>5.4</b> (-4)
3	-3.8(-4) <b>5.5</b> (-4)	-2.7(-4) <b>5.0</b> (-4)	2.4(-5) $\pm$ 7.7(-4)	3.7(-5) $\pm$ 7.8(-4)	4.2(-4) <b>5.0</b> (-4)	1.4(-4) <b>5.5</b> (-4)
4	-1.9(-4) <b>5.6</b> (-4)	-9.8(-5) <b>5.8</b> (-4)	9.8(-5) <b>5.2</b> (-4)	-4.3(-5) <b>5.1</b> (-4)	1.9(-4) <b>5.2</b> (-4)	-8.3(-5) <b>5.6</b> (-4)
5	4.0(-5) $\pm$ 1.1(-3)	1.5(-4) <b>5.5</b> (-4)	1.4(-4) <b>5.7</b> (-4)	-1.2(-4) <b>5.5</b> (-4)	2.2(-5) <b>5.5</b> (-4)	-2.3(-4) <b>5.7</b> (-4)
6	2.4(-4) $\pm$ 1.1(-3)	4.4(-4) $\pm$ 1.0(-3)	1.6(-4) <b>5.2</b> (-4)	-1.6(-4) <b>5.8</b> (-4)	2.8(-5) <b>5.7</b> (-4)	-3.0(-4) <b>5.8</b> (-4)
7	4.2(-4) $\pm$ 1.5(-3)	6.6(-4) $\pm$ 1.1(-3)	2.2(-4) <b>5.6</b> (-4)	-1.2(-4) <b>5.1</b> (-4)	1.6(-4) <b>5.9</b> (-4)	-3.3(-4) <b>5.0</b> (-4)
8	6.8(-4) $\pm$ 1.9(-3)	6.8(-4) $\pm$ 1.1(-3)	3.2(-4) $\pm$ 1.0(-3)	3.5(-8) <b>5.4</b> (-4)	3.3(-4) <b>5.2</b> (-4)	-3.5(-4) <b>5.1</b> (-4)
9	1.0(-3) $\pm$ 2.4(-3)	4.5(-4) $\pm$ 1.4(-3)	4.3(-4) $\pm$ 1.0(-3)	1.7(-4) <b>5.7</b> (-4)	5.0(-4) <b>5.4</b> (-4)	-3.8(-4) <b>5.2</b> (-4)
10	1.4(-3) $\pm$ 2.9(-3)	-4.2(-5) $\pm$ 1.7(-3)	5.2(-4) $\pm$ 1.1(-3)	3.6(-4) $\pm$ 1.0(-3)	6.4(-4) <b>5.6</b> (-4)	-4.4(-4) <b>5.3</b> (-4)
11	1.8(-3) <b>5.5</b> (-3)	-6.8(-4) $\pm$ 2.0(-3)	5.6(-4) $\pm$ 1.0(-3)	5.3(-4) $\pm$ 1.0(-3)	7.3(-4) <b>5.8</b> (-4)	-5.5(-4) <b>5.5</b> (-4)
12	2.3(-3) $\pm$ 4.2(-3)	-1.3(-3) $\pm$ 2.4(-3)	5.5(-4) $\pm$ 1.3(-3)	6.7(-4) $\pm$ 1.0(-3)	7.6(-4) $\pm$ 1.0(-3)	-7.0(-4) <b>5.6</b> (-4)
13	2.8(-3) $\pm$ 5.0(-3)	-1.8(-3) $\pm$ 2.7(-3)	5.1(-4) $\pm$ 1.4(-3)	7.9(-4) $\pm$ 1.1(-3)	7.4(-4) $\pm$ 1.0(-3)	-8.5(-4) <b>5.7</b> (-4)
14	3.5(-3) $\pm$ 5.9(-3)	-1.9(-3) <b>5.1</b> (-3)	4.5(-4) $\pm$ 1.6(-3)	9.0(-4) $\pm$ 1.0(-3)	6.8(-4) $\pm$ 1.0(-3)	-1.0(-3) <b>5.8</b> (-4)
15	4.5(-3) $\pm$ 7.1(-3)	-1.6(-3) <b>5.6</b> (-3)	4.2(-4) $\pm$ 1.8(-3)	1.0(-3) $\pm$ 1.2(-3)	6.0(-4) $\pm$ 1.0(-3)	-1.1(-3) <b>5.9</b> (-4)
16	5.8(-3) <b>5.4</b> (-3)	-7.8(-4) $\pm$ 4.1(-3)	4.2(-4) $\pm$ 2.0(-3)	1.1(-3) $\pm$ 1.3(-3)	5.2(-4) $\pm$ 1.0(-3)	-1.2(-3) $\pm$ 1.0(-3)
17	7.4(-3) <b>5.9</b> (-3)	4.5(-4) $\pm$ 4.6(-3)	4.5(-4) $\pm$ 2.2(-3)	1.2(-3) $\pm$ 1.4(-3)	4.6(-4) $\pm$ 1.1(-3)	-1.2(-3) $\pm$ 1.0(-3)
18	9.3(-3) $\pm$ 1.2(-2)	2.0(-3) $\pm$ 5.2(-3)	5.4(-4) $\pm$ 2.4(-3)	1.3(-3) $\pm$ 1.6(-3)	4.1(-4) $\pm$ 1.2(-3)	-1.2(-3) $\pm$ 1.0(-3)
19	1.1(-2) $\pm$ 1.4(-2)	3.7(-3) $\pm$ 5.9(-3)	6.5(-4) $\pm$ 2.6(-3)	1.3(-3) $\pm$ 1.7(-3)	3.8(-4) $\pm$ 1.3(-3)	-1.1(-3) $\pm$ 1.0(-3)
20	1.4(-2) $\pm$ 1.6(-2)	5.3(-3) <b>5.7</b> (-3)	8.1(-4) $\pm$ 2.8(-3)	1.2(-3) $\pm$ 1.8(-3)	3.5(-4) $\pm$ 1.4(-3)	-1.0(-3) $\pm$ 1.0(-3)

$n = 20$