

Kwantowe metody Monte Carlo

Plan wykładu

- kwantowa wariacyjna metoda MC (QVMC)
 - atom helu
 - cząsteczka H₂
 - przykład numeryczny: atom wodoru
- kwantowa dyfuzyjna metoda MC (QDMC – quantum diffusion MC)
 - równanie Schrodingera w czasie urojonym (rotacja Wicka)
 - postać całkowa równania Schrodingera dla czasu urojonego
 - przykład numeryczny: oscylator harmoniczny 1D
 - przykład numeryczny: cząsteczka H₂

Literatura:

- W. Schattke, R. Muino, „**Quantum MC programming**”, Wiley-VCH
- F. Vesely, „**Computational physics: an introduction**”, Springer
- M. Kalos, P. Whitlock, „**MC methods**”, Wiley-VCH
- M. Hjorth-Jensen, „**Computational physics**”, internet
- I. Kosztin, B. Faber, K. Schulten, „**Introduction to the diffusion MC method**”, arXiv:physics/9702023v1

Kwantowa wariacyjna metoda MC

Rozwiązanie problemu kwantowego zaczyna się od zdefiniowania jego operatora energii (hamiltonianu), którym jest niezależne od czasu **równanie Schrodingera**. W standardowej wersji jest on operatorem różniczkowym, a rozwiązaniem **równania własnego operatora** jest funkcja falowa i odpowiadająca jej energia.

$$H = T + V \quad \begin{array}{l} T - \text{część kinetyczna} \\ V - \text{część potencjalna} \end{array}$$

$$H = H(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

$$H(\mathbf{R})\Psi_i(\mathbf{R}) = E_i\Psi_i(\mathbf{R})$$

- funkcje własne operatora **tworzą ortogonalną** (operator hermitowski) **bazę zupełną**, zatem możemy w niej rozwinąć dowolną funkcję falową

$$\{\Psi_0(\vec{R}), \Psi_1(\vec{R}), \dots\}, \quad \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{i,j}$$

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \sum_i a_i \Psi_i(\mathbf{R}), \quad a_i = \langle \Psi_i | \Psi_T \rangle$$

- układ znajdujący się w stanie opisywanym funkcją Ψ_T ma energię, którą zgodnie z postulatem mechaniki kwantowej możemy policzyć jako wartość oczekiwaną

$$\langle E \rangle_T = \langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) H(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})}$$

- wykorzystajmy reprezentację spektralną (rozwińnięcie w bazie operatora energii) funkcji Ψ_T

$$\langle E \rangle_T = \frac{\sum_{i,j} a_i^* a_j \int d\mathbf{R} \Psi_i^* H \Psi_j}{\sum_{i,j} a_i^* a_j \int d\mathbf{R} \Psi_i^* \Psi_j} = \frac{\sum_i |a_i|^2 E_i}{\sum_i |a_i|^2} \geq E_0$$

- E_0 to stan podstawowy układu, a jego energia stanowi punkt odniesienia dla pozostałych stanów
- w metodzie wariacyjnej i dyfuzyjnej zależy nam na określeniu wartości energii stanu podstawowego
- w metodzie wariacyjnej definiujemy próbną funkcję falową zależną od zestawu parametrów wariacyjnych ,
- które pozwolą znaleźć postać Ψ_T zbliżoną do Ψ_0 , wówczas znaleziona energia E_T będzie zbliżona do szukanej E_0

$$\Psi_T = \Psi(\mathbf{R}; \alpha)$$

- α – zestaw parametrów wariacyjnych

wartości parametrów wariacyjnych muszą spełniać warunek ekstremum

$$\left. \frac{\partial \langle E \rangle_T}{\partial \alpha} \right|_{\alpha = \alpha_{min}} = 0$$

- zazwyczaj proces minimalizacji energii (optymalizacji funkcji próbnej) można przeprowadzić tylko przy użyciu metody MC, ponieważ problem jest zdefiniowany w wielowymiarowej przestrzeni z czym słabo radzą sobie tradycyjne (czysto iteracyjne) algorytmy optymalizacyjne
- aby metoda wariacyjna była wydajna, funkcja próbna powinna być jak najbardziej zbliżona kształtem do funkcji stanu podstawowego

W pierwotnej postaci, równanie określające wartość energii jest mało użyteczne dla MC, przekształćmy je tak aby nadać mu sens statystyczny

$$\langle E \rangle_T = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) H(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})} = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) \left(\frac{1}{\Psi_T(\mathbf{R})} H(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}) \right)}{\int d\mathbf{R} \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})}$$

- wprowadźmy oznaczenia

$$p(\mathbf{R}, \alpha) = \frac{|\Psi_T(\vec{R}; \alpha)|^2}{\int d\mathbf{R} |\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)|^2} \quad \bullet \text{ fgp energii}$$

$$\varepsilon(\mathbf{R}; \alpha) = \frac{1}{\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)} H(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R}; \alpha) \quad \bullet \text{ energia lokalna}$$

$$\langle \varepsilon(\alpha) \rangle = \int d\mathbf{R} \varepsilon(\mathbf{R}; \alpha) p(\mathbf{R}; \alpha)$$

- powyższe równanie pokazuje, że możemy określić energię układu jako wartość oczekiwaną energii lokalnej
- szacowanie wartości całki wykonujemy przy użyciu MC dla ustalonej wartości parametrów α
- optymalizację (minimalizację) wykonujemy w przestrzeni parametrycznej α

Metoda wariacyjna jest ogólna, możemy rozwiązywać także problemy wielociałowe (po to zresztą powstała ta metoda)

- hamiltonian układu wielocząstkowego

$$H(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V_{int}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

- oraz operator energii lokalnej układu

$$h(\mathbf{R}; \alpha) = \underbrace{\frac{1}{\Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \right) \Psi_T(\mathbf{R}; \alpha)}_{\text{część kinetyczna}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V_{int}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{\text{część potencjalna}}$$

uwaga:

- w metodzie wariacyjnej największy nakład obliczeniowy wynika z wyznaczania wkładu od części kinetycznej
- wkład od części potencjalnej daje lokalnie pewną poprawkę do energii, której wyznaczenie jest proste

Całkowanie MC, czyli szacowanie wartości energii układu możemy wykonać na dwa sposoby

$$\langle \varepsilon(\alpha) \rangle = \int d\mathbf{R} \varepsilon(\mathbf{R}; \alpha) p(\mathbf{R}; \alpha) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon(\mathbf{R}_i; \alpha)$$

- pierwszy polega na losowaniu punktów w przestrzeni bezpośrednio z rozkładu $p(\mathbf{R}, \alpha)$ stosując metodę odwracania dystrybuanty (bardzo rzadki przypadek)
- drugi sposób (najczęściej spotykany) polega na wykorzystaniu algorytmu Metropolis'a w celu określania kolejnych punktów

$$\mathbf{R}_{prop} = \mathbf{R}_i + \Delta \mathbf{R} \quad \rightarrow \quad p_{acc} = \frac{p(\mathbf{R}_{prop}; \alpha)}{p(\mathbf{R}_i; \alpha)} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \mathbf{R}_i, & p_{acc} < U_1, & U_1 \sim U(0, 1) \\ \mathbf{R}_{prop}, & p_{acc} \geq U_1, & U_1 \sim U(0, 1) \end{cases}$$

Przykład – jednowymiarowy oscylator kwantowy

- hamiltonian układu

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \beta x^2, \quad \beta > 0$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{m_0 a_B} = 1 \text{ Ha} = 2 \text{ Ry} \right]$$

- funkcja próbna (gaussian)

$$\Psi_T = C \cdot e^{-\alpha x^2}, \quad \alpha > 0$$

- klasyczne podejście z rachunku wariacyjnego

$$\langle E \rangle_T = \frac{\int dx \Psi^* H \Psi}{\int dx |\Psi|^2} = \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2\alpha} \quad \frac{\partial \langle E \rangle_T}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} - \frac{\beta}{4\alpha^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha_{min} = \sqrt{\frac{\beta}{2}}$$

- energia lokalna

$$\varepsilon(x; \alpha) = \frac{H \Psi_T}{\Psi_T} = \alpha + (\beta - 2\alpha^2)x^2$$

- prawdopodobieństwo akceptacji nowego położenia, gdy używamy algorytmu Metropolis do generowania nowych punktów (**normalizacja niepotrzebna**)

$$p_{acc} = \frac{p(x_{prop}; \alpha)}{p(x_i; \alpha)} = \frac{e^{-2\alpha x_{prop}^2}}{e^{-2\alpha x_i^2}} = e^{-2\alpha(x_{prop}^2 - x_i^2)}$$

x_{prop} – proponowane położenie
 x_i – aktualne położenie

- 1 moment

$$\langle \varepsilon(\alpha) \rangle = \int \varepsilon(x; \alpha) p(x; \alpha) dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon(x_i; \alpha)$$

- 2 moment

$$\langle \varepsilon^2(\alpha) \rangle = \int \varepsilon^2(x; \alpha) p(x; \alpha) dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon^2(x_i; \alpha)$$

- odchylenie standardowe średniej

$$\sigma_{\bar{\varepsilon}}(\alpha) = \sqrt{\frac{\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2}{N}}$$

Symetria fermionowa i bozonowa, korelacja jedno- i wielocząstkowa

- próbna wielocząstkowa funkcja falowa powinna posiadać własności dokładnej funkcji
- funkcja falowa **układu fermionowego** powinna zmieniać znak przy zamianie miejscami dwóch cząstek co gwarantuje spełnienie zakazu Pauliego
- dla **układu bozonów**, zamiana cząstek miejscami nie powoduje zmiany znaku

układ fermionowy

$$\Psi_F(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_n) = -\Psi_F(\vec{r}_2, \sigma_1, \vec{r}_1, \sigma_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_n)$$

Najprościej jest skonstruować taką funkcję o takiej symetrii w postaci wyznacznika Slatera

$$\Psi_F = \hat{P} [\phi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) \dots \phi_{\alpha_n}(\vec{r}_n)] \quad \phi_{\alpha_k}(\vec{r}) - \text{spinorbital jednocząstkowy}$$

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) & \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{\alpha_n}(\vec{r}_1) \\ \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_2) & \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{\alpha_n}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_n) & \psi_{\alpha_2}(\vec{r}_n) & \dots & \psi_{\alpha_n}(\vec{r}_n) \end{vmatrix}$$

- **to jeszcze nie jest funkcja próbna**

Uwaga: jeśli spinorbitale zostały zoptymalizowane metodą Hartree-Focka wówczas funkcja falowa zawiera 95% korelacji elektronowej (bądź dziurowej), QVMC pozwala odzyskać jeszcze dodatkowe 2-3%.

układ bozonowy

$$\Psi_F = \phi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_2) \dots \phi_{\alpha_n}(\vec{r}_n)$$

- funkcję próbną konstruujemy w postaci iloczynu wyznacznika Slatera i **czynnika korelacyjnego Jastrowa**

$$\Psi_T = \Psi_F e^{-U(\mathbf{R})}$$

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n u_1(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \sum_{k>j>i}^n u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$

kolejne wyrazy obejmują różne rodzaje korelacji:

u_1 – korelacja jednocząstkowa, np. uwzględniająca zachowanie funkcji elektronowej na jądrze

u_2 – korelacja dwucząstkowa, ona jest najistotniejsza, uwzględnia naturalną tendencję elektronów do omijania się ze względu na odpychanie się ładunków jednoimiennych

u_3, u_4, \dots – korelacje wyższych rzędów, np. oddziaływanie z fononami

Zależność funkcyjna czynników u_1 i u_2 powinna spełniać warunek ostrza korelacyjnego.

Najczęściej wyrazy korelacyjne 1 i 2 rzędu mają postać funkcji wymiernych (**aproksymacja Padego**)

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n W_{N_1, M_1}(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} W_{N_2, M_2}(r_{i,j}) \quad \bullet \text{ wykładnik czynnika korelacyjnego}$$

$$W_{N, M}(x) = \frac{a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_N x^N}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + \dots + b_M x^M} \quad \bullet \text{ funkcja wymierna}$$

Metoda wariacyjna dla atomów – przybliżenie Borna-Oppenheimera

- rozważania zaczniemy od analizy układu wieloelektronowego dla pojedynczego atomu, Hamiltonian układu powinien uwzględniać ruch jądra

$$H(\mathbf{R}) = T(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}) \quad \mathbf{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \underbrace{\vec{r}_{nuc}}_{\text{jądro}})$$

$$T = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{nuc}^2}_{\text{jądro}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\text{elektrony}} \quad V = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{nuc}|}}_{\text{nuc-e}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}}}_{\text{e-e}}$$

M - masa jądra
 Z - ładunek jądra
 m - masa elektronu

- elektrony i jądro „krążą” wokół środka masy układu – obliczenia należałoby wykonać w układzie CM

$$T = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2(M + n \cdot m)} \nabla_{CM}^2}_1 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_2 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \nabla_i \nabla_j}_3 \quad \mu = \frac{mM}{m + M}$$

- (1) – opisuje energię kinetyczną CM
- (2) – energia kinetyczna elektronów dla zredukowanej masy μ
- (3) - wyraz polaryzacyjny

Przybliżenie Borna-Oppenheimera:

ponieważ masa protonu jest 1837 razy większa od masy elektronu, więc ruch jądra „tylko nieznacznie” powinien zaburzać ruch elektronów, w pierwszym przybliżeniu możemy założyć, że jądro jest nieskończenie masywne - spoczywa w miejscu. To pozwala odesparować ruch jądra od ruchu elektronów co znacznie ułatwia rozwiązanie problemu

$$\lim_{M \rightarrow \infty} T = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\text{elektrony}}$$

Warunek ostrza korelacyjnego (ang. cusp condition) – atom helu

Stosujemy przybliżenie Borna-Oppenheimera i zanedbujemy informację o ruchu jądra

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{4\pi_0} \left(-\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right)$$

ze względu na symetrię sferyczną problemu, analizę łatwiej jest wykonać w takim układzie współrzędnych

- dla pojedynczego elektronu (na razie zanedbujemy drugi) możemy zastosować metodę separacji zmiennych

$$h(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi) \quad P(\theta)F(\phi) = Y_{l,m_l} - \text{harmoniki sferyczne}$$

równanie dla części radialnej w jednostkach atomowych

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 R_n}{dr^2} - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{dR_n}{dr} - \frac{Z}{r} R_n}_{\text{osobliwość dla } r \rightarrow 0} + \frac{l(l+1)}{2r^2} R_n = E_n R_n \quad \left[\frac{\hbar^2}{m a_B^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_B} = 1Ha \right]$$

aby pozbyć się osobliwości (tylko l=0, potencjał centryfugalny znika) wyrazy, które je powodują muszą się skasować
 – **warunek ostrza korelacyjnego**

$$\frac{1}{r} \frac{dR_n}{dr} + \frac{Z}{r} R_n = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dR_n}{R_n} = -Z dr \quad \rightarrow \quad R_n \sim e^{-Zr}$$

- funkcja elektronowa musi mieć taki kształt, aby uniknąć osobliwości

dla stanów orbitalnych z niezerowym momentem pędu otrzymujemy warunek ostrza korelacyjnego w postaci (do równania podstawiamy $R \rightarrow r^*R'$)

$$R \sim e^{-\frac{Z}{l+1}r}, \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

warunek dla dowolnego l

$$R(r) \sim \begin{cases} e^{-Zr}, & l = 0 \\ e^{-\frac{Zr}{l+1}}, & l = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

Warunek ostrza korelacyjnego dla korelacji elektronowej (wyrazy 2 rzędu)

- teraz uwzględniamy oddziaływanie pomiędzy elektronami, obliczenia wykonujemy separując ruch środka masy elektronów od ich ruchu względnego
- w układzie CM elektronów, część radialna hamiltonianu dla ruchu względnego ma postać

$$h(r_{ij}) = -\frac{d^2}{dr_{ij}^2} - \frac{2}{r_{ij}} \frac{d}{dr_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}} + \frac{l(l+1)}{2r_{ij}^2}$$

co prowadzi do warunku

$$R(r_{ij}) \sim \begin{cases} e^{-\frac{r_{ij}}{2}}, & l = 0 - \text{singlet} \\ e^{-\frac{r_{ij}}{2(l+1)}}, & l = 1, 2, 3, \dots - \text{tryplet} \end{cases}$$

uwaga: warunek powinien być spełniony dla wszystkich oddziałujących ze sobą par fermionów

$$R(r_{ij}) \rightarrow f(r_{ij})$$

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \Psi_F(\mathbf{R}) \cdot \prod_{i < j} f(r_{ij})$$

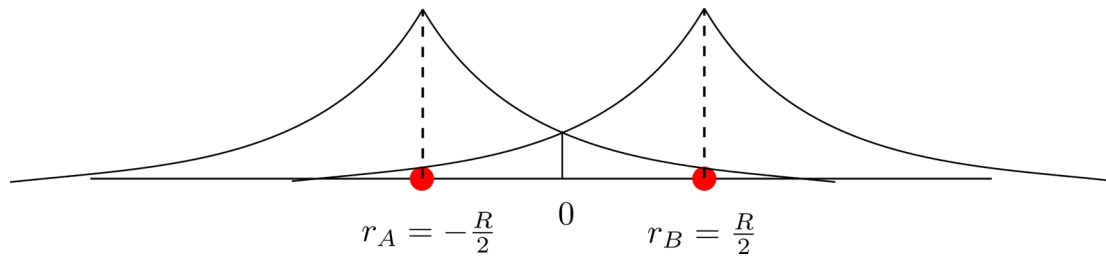
- skorelowana funkcja próbna

Przykład – funkcja próbna dla cząsteczki H₂

$$\phi_A(\vec{r}) = \phi_H(\vec{r} - \vec{r}_A) \quad \phi_B(\vec{r}) = \phi_H(\vec{r} + \vec{r}_B)$$

ϕ_A, ϕ_B – funkcje falowe atomu wodoru

R - odległość między atomami wodoru



- hamiltonian układu w przybliżeniu Borna-Oppenheimera

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2; |\vec{R}_A - \vec{R}_B|) = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{1,B}} - \frac{1}{r_{2,A}} - \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,2}} + \frac{1}{R}$$

- funkcję falową pojedynczego elektronu możemy skonstruować jako kombinację liniową dwóch funkcji dla stanu podstawowego atomu wodoru ($l=0$)
– warunek ostrza korelacyjnego na jądrze już uwzględniony

$$\phi_A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_A|}{2}} \quad \phi_B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_B|}{2}}$$

- elektron z jednakowym prawdopodobieństwem może przebywać w pobliżu jądra A oraz jądra B (symetria)

$$\phi_{\pm}(\vec{r}) = C_{\pm} [\phi_A(\vec{r}) \pm \phi_B(\vec{r})]$$

- interesuje nas stan podstawowy cząsteczki, w którym elektrony mają przeciwne spiny, separujemy część przestrzenną (symetryczną) od części spinowej (niesymetrycznej)

$$\Psi_F(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \frac{\chi(\uparrow)\chi(\downarrow) - \chi(\downarrow)\chi(\uparrow)}{\sqrt{2}}$$

identyczne orbitale

$$\phi_1(\vec{r}) = \phi_2(\vec{r}) = \phi(\vec{r})$$

- **funkcję próbną** proponujemy w postaci (część spinową pomijamy bo jest ustalona – zmienia się tylko część przestrzenna)

$$\phi(\vec{r}; \alpha) = e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_A|} + e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_B|}$$

$$\Psi_T(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \alpha, \beta) = \phi(\vec{r}_1; \alpha) \phi(\vec{r}_2; \alpha) \exp \left[\frac{r_{12}}{2(1 + \beta r_{12})} \right]$$

Przykład – poszukiwanie funkcji falowej stanu podstawowego w atomie wodoru

- elektron porusza się w polu elektrycznym nieruchomego jądra, hamiltonian układu po odesparowaniu części kątowej

$$H = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{1}{r}$$

- znamy rozwiązania analityczne, przydadzą się do porównania wyników QVMC, szukamy stanu podstawowego i stanu wzbudzonego (jak to zrobić?) – to stan typu s

$$\Psi_{100}^{exact}(r) = 2 \cdot e^{-r}$$

$$\Psi_{200}^{exact}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-r)e^{-\frac{r}{2}}$$

- funkcję próbną zdefiniujemy w postaci obejmującej oba przypadki

$$\Psi_T(r) = (1 + cr)e^{-ar} \quad a = 1, \quad c = 0, \quad E_{100} = -\frac{1}{2}$$

$$a = \frac{1}{2}, \quad c = -\frac{1}{2}, \quad E_{200} = -\frac{1}{8}$$

- używamy modelu QVMC, więc definiujemy fgp rozkładu i energię lokalną

fgp dla funkcji próbnej

$$p(r) = \frac{r^2 |\Psi_T(r)|^2}{\int_0^\infty r^2 |\Psi_T(r)|^2 dr}$$

energia lokalna

$$\varepsilon_{loc}(r) = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T} = \frac{-a^2 cr^2 + (-a^2 + 4ac - 2c)r + 2a - 2c - 2}{2cr^2 + 2r}$$

uwaga: Eloc ma osobliwość w r=0, fgp musi ominąć ten punkt

- dla podanej funkcji próbnej, wartość oczekiwana energii stanu jest funkcją parametrów: a, c

$$\langle \varepsilon(a, c) \rangle = \int_0^{\infty} p(r; a, c) \varepsilon_{loc}(r; a, c) dr$$

którą wyznaczamy metodą MC (dla większej liczby cząstek i wymiarów będzie to jedyna dostępna metoda)

$$\langle \varepsilon^m(a, c) \rangle \approx \overline{\varepsilon^m}(a, c) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}^m(r_i; a, c), \quad m = 1, 2$$

- potrzebujemy generatora liczb pseudolosowych o rozkładzie $p(r; a, c)$ – użyjemy algorytmu Metropolis

położenie startowe $r_0 > 0$ - dowolne

proponowane nowe położenie $r_{new} = r_i + \Delta r \cdot (2U_1 - 1), \quad U_1 \sim U(0, 1), \quad \Delta r$ - ustalone

określamy prawdopodobieństwo akceptacji nowego położenia $p_{acc} = \min \left\{ \frac{p(r_{new}; a, c)}{p(r_i; a, c)}, 1 \right\}$

ustalamy nowe położenie z warunkiem $r > 0$

$$r_{i+1} = \begin{cases} r_i & \iff r_{new} \leq 0 \\ r_{new} & \iff U_2 \leq p_{acc}, \quad U_2 \sim (0, 1) \\ r_i & \iff U_2 > p_{acc}, \quad U_2 \sim (0, 1) \end{cases}$$

- wariancja jako miara jakości dopasowania energii

Możemy zadać sobie pytanie co się stanie, gdy nasza funkcja próbna okaże się dokładnym rozwiązaniem tj. stanem własnym hamiltonianu?

$$\Psi_T = \Psi_n \quad \rightarrow \quad H\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n$$

obliczmy energię lokalną

$$\varepsilon_{loc} = \frac{H\Psi_n}{\Psi_n} = \frac{\varepsilon_n \Psi_n}{\Psi_n} = \varepsilon_n$$

którą użyjemy w całkowaniu MC

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}(r_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_n = \varepsilon_n$$

oraz do liczenia wariancji

$$\text{var}\{\varepsilon\} = \int_0^\infty p(r) [\varepsilon(r) - \varepsilon_n]^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = 0$$

Wnioski:

- dla dokładnej funkcji falowej wariancja znika – to będzie miara jakości rozwiązania
- poszukiwanie najniższej energii ma sens tylko dla stanu podstawowego, w przypadku poszukiwania stanu wzbudzonego nie sprawdzi się ze względu na domieszki (wkłady) od stanów o niższych energiach

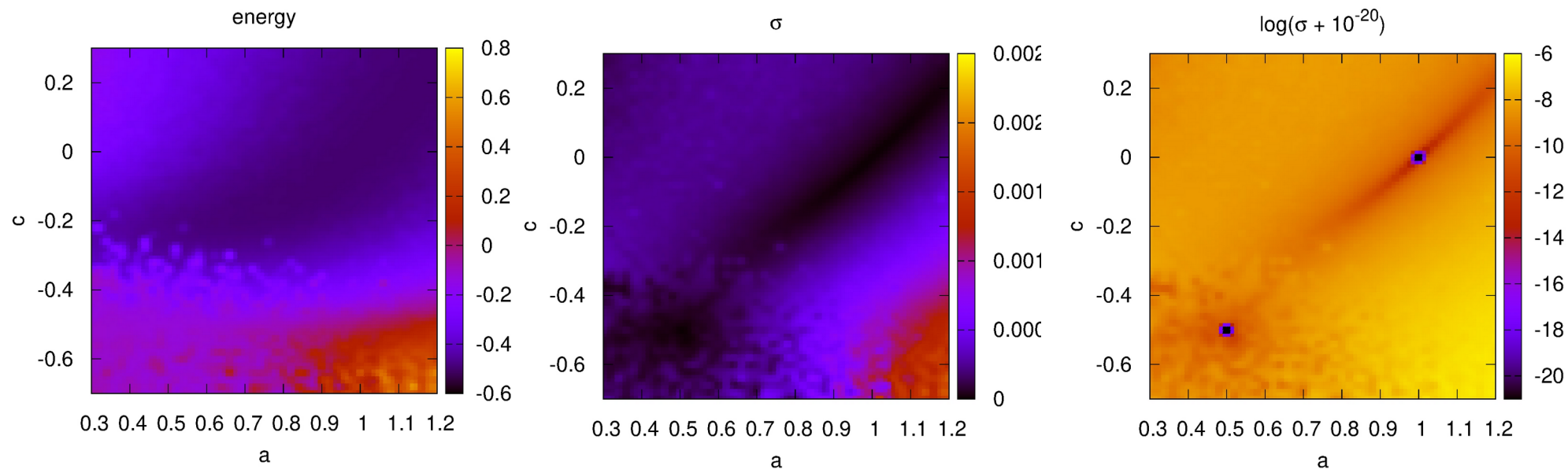
- przyjmujemy parametry w modelowaniu QVMC

$N = 10^6$ - liczba losowań w całkowaniu

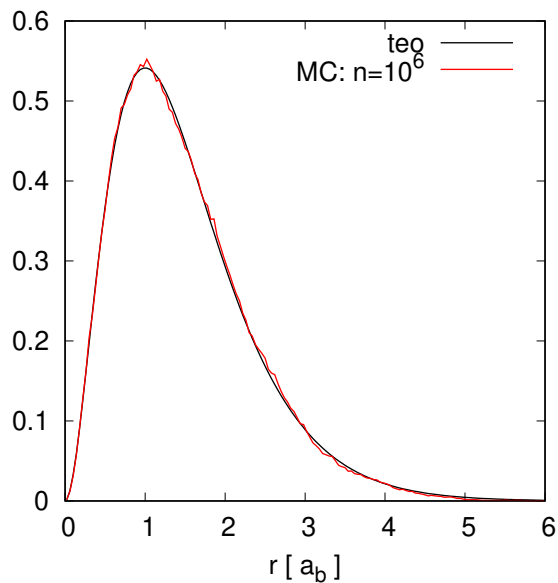
$\Delta r = 0.1$ - maksymalny krok w alg. Metropolis

- zakres a i c obejmuje stan podstawowy i pierwszy wzbudzony (radialny)

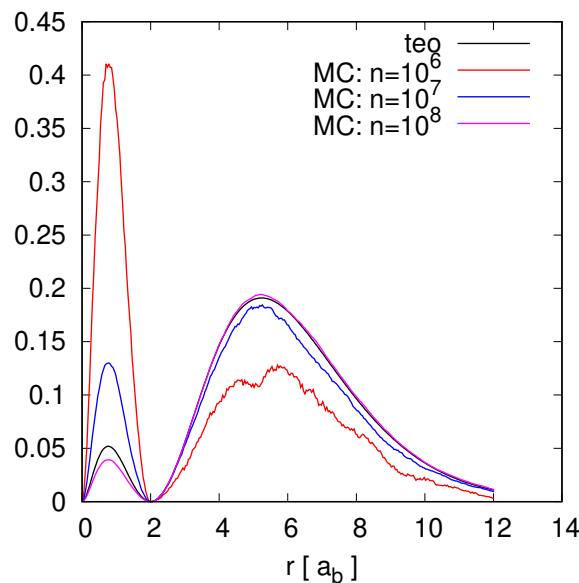
$$a \in [0.3, 1.2] \quad c \in [-0.7, 0.3]$$



(a) $r^2 |\psi_{100}(r)|^2$



(b) $r^2 |\psi_{200}(r)|^2$



po znalezieniu dwóch stanów z „zerową” wariancją (błędy numeryczne) dla znalezionych wartości parametrów (a, c) rysujemy $r^2 |\Psi|^2$

- stan podstawowy dobrze odtworzony
- stan wzbudzony gorzej, węzeł w $r=2$ redukuje możliwość przemieszczania się pomiędzy obszarami obejmującymi dwa maksima (energia lokalna jest stała niezależnie od N)

Równanie Schrodingera w czasie urojonym – rotacja Wicka

- rozwiązując problem własny operatora energii znajdujemy jego stany własne

$$1D : \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$H\phi_n = E_n\phi_n$$

- stany własne tworzą bazę zupełną, mogą więc posłużyć do rozwiązania równania zależnego od czasu

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

- w równaniu własnym możemy dodać i odjąć wyraz będący iloczynem energii odniesienia E_r oraz funkcji własnej, taki zabieg nie zmieni postaci rozwiązania, ale przesunie wartość własną na osi energii

$$(H - E_r)\phi_n = (E_n - E_r)\phi_n$$

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(x) e^{-i \frac{(E_n - E_r) t}{\hbar}}$$

- warunek normalizacji + ortogonalność

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \phi_m(x) dx = \delta_{n,m}$$

- współczynniki rozwinięcia w bazie

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(x) \Psi(x, 0) dx$$

- energia odniesienia (przesunięcia) pojawia się w wykładniku czynnika fazowego

- dokonajmy teraz transformacji polegającej na zmianie czasu rzeczywistego na czas urojony – **rotacja Wicka**

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + [V(x) - E_r] \Psi(x, t)$$

- uwzględniamy też przesunięcie poziomu energii

$$\tau = it$$

$$\hbar \frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - [V(x) - E_r] \Psi(x, \tau)$$

- operacja ta prowadzi to zmiany wykładnika czynnika fazowego w rozwinięciu

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(x) e^{-\frac{(E_n - E_r)\tau}{\hbar}}$$

$$E_0 < E_1 < E_2 < \dots$$

- transformacja powoduje usunięcie czynnika urojonego z wykładnika, teraz amplitudy współczynników rozwinięcia w bazie mogą zmieniać się w czasie (dla czasu rzeczywistego były ustalane w chwili startowej $t=0$)

zależność Ψ od czasu determinowana jest teraz przez energię odniesienia:

$$\bigwedge_{E_r > E_0} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(x, \tau) = \infty$$

- energia za duża – amplituda funkcji stanu podstawowego rośnie

$$\bigwedge_{E_r < E_0} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(x, \tau) = 0$$

- energia za mała – amplituda funkcji stanu podstawowego maleje

$$E_r = E_0 \implies \lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(x, \tau) = c_0 \phi_0(x)$$

- przesunięcie E_r identyczne jak energia stanu podstawowego - z całego rozwinięcia „przeżywa” tylko najniższy stan

Postać całkowa równania Schrodingera

- przyjrzyjmy się jeszcze równaniu Schrodingera dla czasu urojonego

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{V(x) - E_r}{\hbar} \Psi(x, \tau)$$

jeśli pominiemy wyraz z potencjałem i energią odniesienia to otrzymamy **równanie dyfuzji**

$$\frac{\partial \varphi(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \varphi(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\hbar}{2m}$$

i znamy postać całkową tego równania (transformacja pokazana na wykładzie z równań cząstkowych)

$$\varphi(x, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, \tau, x', \tau') \varphi(x', \tau' = 0) dx', \quad K(x, \tau, x', \tau') = \left[\frac{1}{4\pi D(\tau - \tau')} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{(x - x')^2}{4D(\tau - \tau')} \right]$$

(jądro całkujące – funkcja Greena - propagator) $\sigma_\tau = \sqrt{2D\Delta\tau}$

- dla równania Schrodingera z potencjałem ogólna postać równania całkowego jest podobna, ale jądro całkujące musi zawierać także wkład od potencjału

$$\Psi(x, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, \tau, x_0, 0) \Psi(x_0, 0) dx_0$$

$$K(x, \tau, x_0, 0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{N-1} \left[\frac{m}{2\pi\Delta\tau} \right]^{N/2} \exp \left[-\frac{\Delta\tau}{\hbar} \sum_{j=1}^N \left(\frac{m}{2\Delta\tau^2} (x_j - x_{j-1})^2 + V(x_j) - E_r \right) \right]$$

całkowanie wykonujemy dla „małych”
kroków czasowych

$$\Delta\tau = \frac{\tau}{N}$$

$$x_N = x$$

Z równaniami całkowymi już się spotkaliśmy i wiemy jak je rozwiązywać metodą MC.
Zapiszmy je w jeszcze bardziej dogodnej dla nas postaci
– sumowanie w wykładniku zastępujemy iloczynem eksponent

$$\Psi(x, \tau) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx_0 \dots dx_{N-1} \prod_{j=1}^N W(x_j) P(x_j, x_{j-1}) \Psi(x_0, 0)$$

- funkcja wagowa

$$W(x_j) = \exp\left(-\frac{[V(x_j) - E_r] \Delta\tau}{\hbar}\right)$$

- fgp warunkowe określa prawdopodobieństwo przejścia między dwoma punktami

$$P(x_j, x_{j-1}) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar\Delta\tau}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m(x_j - x_{j-1})^2}{2\hbar\Delta\tau}\right)$$

- warunek normalizacji

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_{j-1} P(x_j, x_{j-1}) = 1$$

$$\sigma^2 = \frac{\hbar\Delta\tau}{m} - \text{wariancja}$$

Znając E_r oraz zakładając postać początkową funkcji falowej potencjalnie moglibyśmy znaleźć rozwiązanie w dowolnej późniejszej chwili czasowej τ .

Nieznamy jednak E_r , dlatego standardowe podejście MC tutaj się nie sprawdzi
– musimy zmienić sposób postępowania.

Dyfuzyjna metoda MC (DMC)

- DMC bazuje na reprezentacji całkowej równania Schrodingera (metoda całek po trajektoriach)
- w dyfuzyjnej metodzie MC zakładamy że funkcja falowa stanowi rozkład gęstości prawdopodobieństwa, co oznacza, że musi być nieujemna (brak węzłów) i rzeczywista
- energię odniesienia E_r zmieniamy w trakcie ewolucji w czasie urojonym – dopasowuje się ona do energii stanu podstawowego
- ewolucję wykonujemy symulując proces dyfuzji N wędrówców (podobnie jak w procesie Wienera)
- kształt funkcji falowej określa w danej chwili histogram rozkładu wędrówców
- **symulacja procesu dyfuzji bez potencjału i energii odniesienia (proces Wienera)**

zaniedbując na chwilę potencjał i energię odniesienia, rozkład w kolejnych chwilach czasu (τ) moglibyśmy znajdować generując M łańcuchów Markowa, których punkty startowe losowane byłyby z rozkładu początkowego funkcji $\Psi(x_0, 0)$ a kolejne elementy łańcucha generowane byłyby **procesem Wienera**

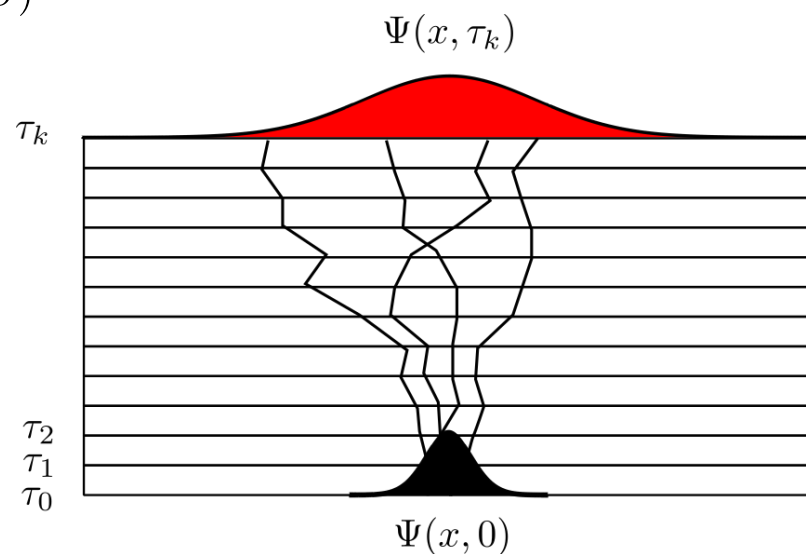
$$P(x_j, x_{j-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x_j - x_{j-1})^2}{2\sigma^2}\right) = N(x_{j-1}, \sigma)$$

$$x_j^{(m)} = x_{j-1}^{(m)} + \sigma U_1, \quad U_1 \sim N(0, 1)$$

Tworząc histogram z położenia ostatnich elementów M łańcuchów w chwili

$$\tau_k = \Delta\tau \cdot k, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

otrzymalibyśmy aktualny kształt funkcji falowej



- gdy uwzględnimy również potencjał i E_r wówczas kolejne kroki w procesie Wienera zostają rozdzielone przez proces określania wartości funkcji wagowych

$$W(x_N)P(x_N, x_{N-1}) \stackrel{\Delta\tau}{\leftarrow} \dots \stackrel{\Delta\tau}{\leftarrow} W(x_2)P(x_2, x_1) \stackrel{\Delta\tau}{\leftarrow} W(x_1)P(x_1, x_0) \stackrel{\Delta\tau}{\leftarrow} \Psi(x_0, 0)$$

- **stan początkowy** zazwyczaj definiuje się w postaci delty Diraca (wszyscy wędrówcy zgromadzeni w tym samym punkcie)

$$\Psi(x_0, 0) = \delta(x - x_0)$$

- **zwiększanie wydajności w DMC – proces usuwania-powielania wędrówców (ang. birth-death process)**

Zamiast zbierania informacji o zakumulowanej wartości funkcji wagowej W dla każdego wędrówca (tworzymy M łańcuchów Markowa), aby zwiększyć wydajność obliczeniową metody funkcję wagową traktujemy jako argument funkcji multiplikującej pojedynczego wędrówca.

Pojedynczy wędrowiec jest zastępowany przez m_n wędrówców

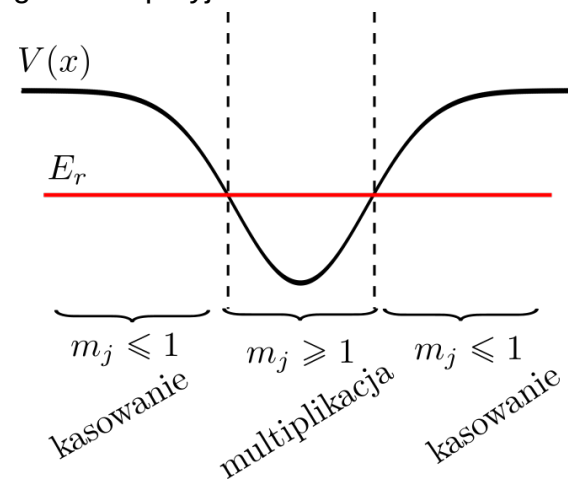
$$m_j = \min [\text{int} (W(x_j) + U_1), 3], \quad U_1 \sim U(0, 1)$$

- wędrowiec może zostać: (1) skasowany, (2) pozostawiony bez zmian, (3) zastąpiony 2 lub 3 innymi wędrówcami

ograniczenie przez liczbę 3 wynika z konieczności zapewnienia stabilności w pierwszych chwilach ewolucji czasowej, funkcja wagowa $W(x)$ nie jest unormowana bo zależy od potencjału i energii E_r wobec czego może przyjmować bardzo duże wartości (wzrost eksponencjalny)

$$W(x_j) = \exp \left(-\frac{[V(x_j) - E_r] \Delta\tau}{\hbar} \right)$$

- wzrost liczby wędrówców będzie następował w obszarach o małej wartości potencjału, a kasowanie w obszarach gdzie $V(x) > E_r$
- zmieniając E_r zmieniamy zasięg wędrówców – funkcji falowej
- **jak dobrać E_r ?**



- dynamiczna zmiana energii odniesienia**

- rozpoczynając proces ewolucji w czasie ustalamy: $N_0, E_r^{(0)}$
- wykonujemy jedną iterację w czasie i wyznaczamy: N_1
- oczekujemy, że uśredniony współczynnik wzmocnienia będzie bliski 1 (liczba wędrowców utrzymuje się na tym samym poziomie)

$$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} W(x_j) = \exp\left(-\frac{[V(x_j) - E_r] \Delta\tau}{\hbar}\right) \approx 1 - \frac{(V(x_j) - E_r)\Delta\tau}{\hbar}$$

$$E_r^{(1)} = E_r^{(0)} \quad \rightarrow \quad \langle W \rangle_{\tau_1} = 1 - \frac{\langle V \rangle_{\tau_1} - E_r^{(1)}}{\hbar} \Delta\tau \quad \langle V \rangle_{\tau_1} = \frac{1}{N_1} \sum_{m=1}^{N_1} V(x^{(m)}(\tau_1))$$

PROPOZYCJA: $\langle W \rangle_{\tau_2} = 1 \quad \rightarrow \quad \tilde{E}_r^{(2)} = \langle V \rangle_{\tau_1}$

- statystycznie mogliśmy oczekiwać, że tyle samo wędrowców zostanie skasowanych ile pojawi się nowych w 2 iteracji

- gdybyśmy przyjęli w kolejnej iteracji $E_r^{(1)}$ (z tyldą) jako poziom odniesienia w przypadku, gdy $N_1/N_0 < 1$ to prowadziło by do dużego spadku liczby wędrowców, który musielibyśmy skompensować, a to powodowałoby duże fluktuacje

Zmianę energii odniesienia wraz z automatyczną kompensacją liczby wędrowców zapewnia wzór

$$E_r^{(n)} = \langle V \rangle_{\tau_{n-1}} + \frac{\hbar}{\Delta\tau} \left(1 - \frac{N_{n-1}}{N_0}\right)$$

dla odpowiednio dużej liczby kroków w czasie urojonym, poziom E_r dopasuje się do energii stanu podstawowego

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_r^{(n)} = \langle V \rangle_{\tau_n} = E_0$$

- problem wielowymiarowy (jeden cząstkowy)**

W przypadku wielowymiarowym, DMC jest prostym uogólnieniem problemu jednowymiarowego

- hamiltonian cząstki

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

- fgp przejścia

$$P(\vec{r}_j, \vec{r}_{j-1}) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar\Delta\tau} \right)^{d/2} \prod_{\alpha=1}^d \exp \left[-\frac{m(r_{j,\alpha} - r_{j-1,\alpha})^2}{2\hbar\Delta\tau} \right], \quad \alpha = x, y, z$$

- dyfuzyjne przesunięcie wędrowca

$$\vec{r}_j^{(m)} = \vec{r}_{j-1}^{(m)} + \sigma[U_1, \dots, U_d], \quad U_\alpha \sim N(0, 1)$$

- funkcja wagowa

$$W(\vec{r}_j) = \exp \left(-\frac{[V(\vec{r}_j) - E_r] \Delta\tau}{\hbar} \right)$$

- problem wielocząstkowy**

- bozony**: mogą być opisywane identycznymi jednocząstkowymi funkcjami falowymi, zatem funkcja wielocząstkowa stanu podstawowego nie ma powierzchni węzłowej i możemy problem rozważać jako dalsze uogólnienie wielowymiarowego problemu jednocząstkowego
- fermiony**: z powodu zakazu Pauliego, spinorbitale jednocząstkowe muszą się różnić, w układzie 2 fermionów orbitale przestrzenne mogą być takie same (singlet), w układzie $N > 3$ cząstek funkcja falowa posiada powierzchnię węzłową i zastosowanie DMC wymaga jej modyfikacji – do opisu powierzchni węzłowej wykorzystuje się funkcję próbną z QVMC

Przykład – QDMC dla oscylatora harmonicznego w 1D

Hamiltonian oscylatora

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

- do równania Schrodingera wprowadzmy energię odniesienia E_r i wykonujemy rotację Wicka

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{V(x) - E_r}{\hbar} \Psi(x, \tau)$$

- wprowadzamy efektywne jednostki: czasu (T), energii (ε) i długości (L)

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar}{2m} \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon [V(x) - E_r]}{\hbar} \Psi(x, \tau)$$

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\hbar T}{m L^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon T}{\hbar} [V(x) - E_r] \Psi(x, \tau)$$

$$\tau = [T]$$

$$x = [L]$$

$$V, E = [\varepsilon]$$

- narzucamy warunki - dostajemy 2 równania, a mamy 3 niewiadome – 1 stopień swobody: ustalamy wartość ε

$$\frac{\hbar T}{m L^2} = 1 \qquad \frac{\varepsilon T}{\hbar} = 1$$

$$\varepsilon = \hbar \omega \quad \rightarrow \quad L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad T = \frac{\hbar}{\varepsilon}$$

Bezwymiarowe równanie Schrodingera w czasie urojonym

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - [V(x) - E_r] \Psi(x, \tau), \quad V(x) = \frac{1}{2} x^2$$

- ustalamy mały krok czasowy np.

$$\Delta \tau = 0.1$$

które determinuje prawdopodobieństwo przejścia dla takiego przedziału czasu

$$P(x_n, x_{n-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(x_n - x_{n-1})^2}{2\sigma^2} \right], \quad \sigma = \sqrt{\Delta \tau}$$

$$x_n = x_{n-1} + \Delta \tau N(0, 1), \quad N(0, 1) - \text{rozkład normalny}$$

oraz proces multiplikacji-kasowania wędrówców (ang. **branching**)

$$W(x_n) = \exp \{ -\Delta \tau [V(x_n) - E_r] \}$$

energię odniesienia zmieniamy uwzględniając wyraz kompensacyjny dla liczby wędrówców

$$E_r^{(n)} = \langle V \rangle_{\tau_{n-1}} + \frac{1}{\Delta \tau} \left(1 - \frac{N_{n-1}}{N_0} \right) - \text{effective units}$$

N wędrówców umieszczamy w jednym punkcie i uruchamiamy symulację

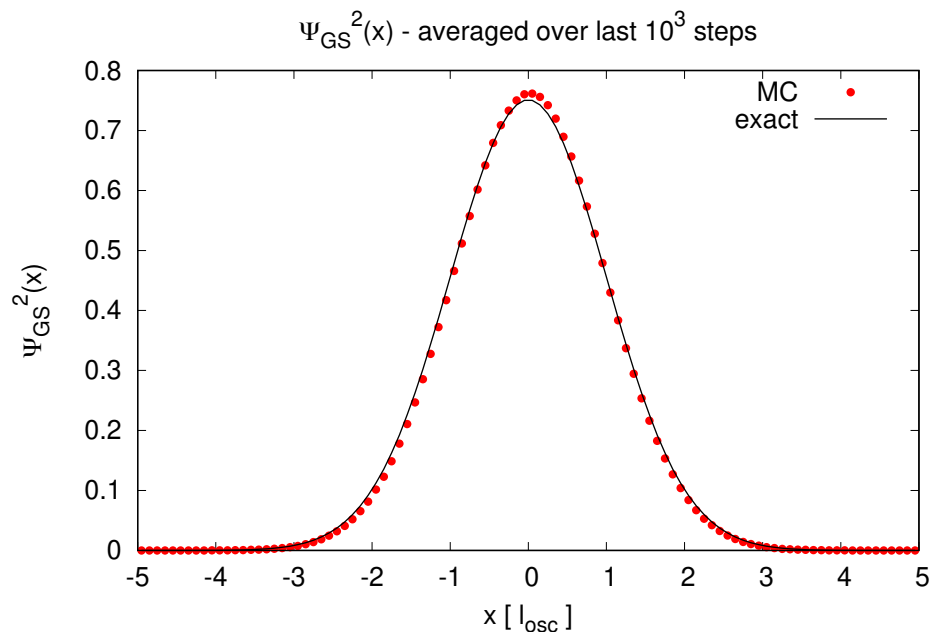
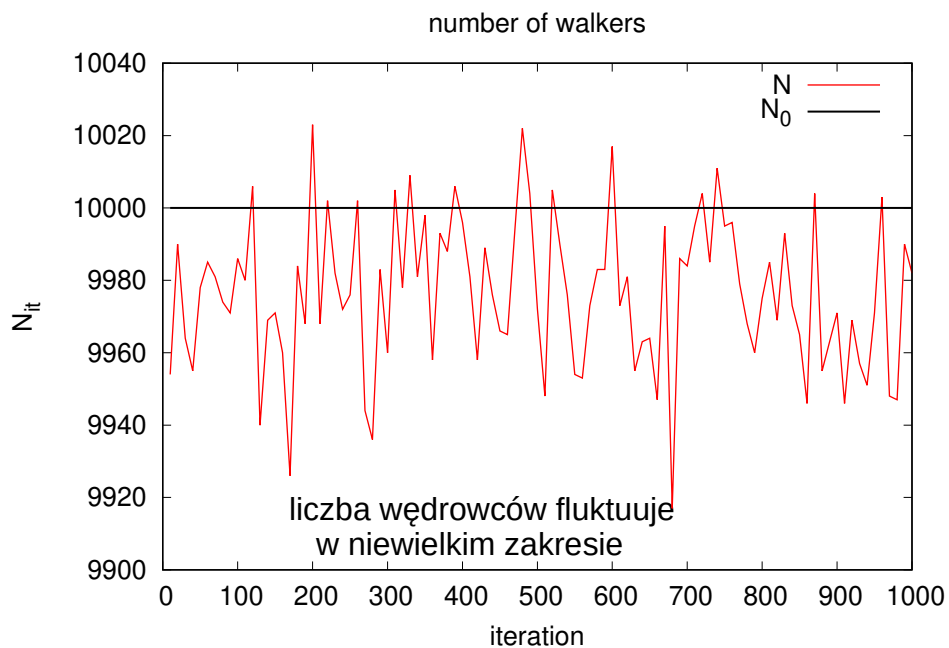
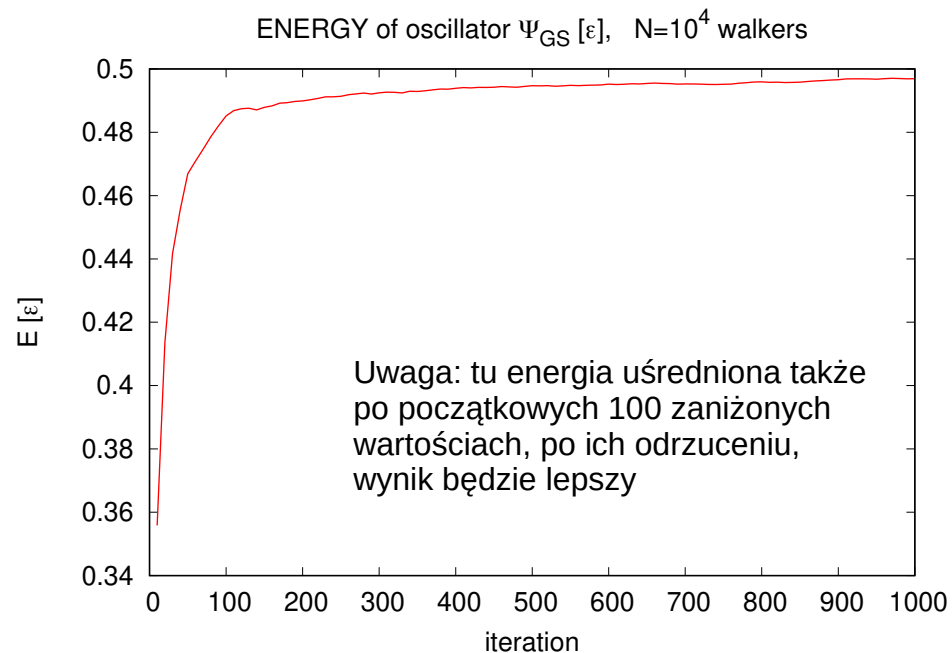
QDMC - wyniki dla oscylatora harmonicznego 1D

$$N_0 = 10^4$$

$$E_{0,start} = 0.1$$

$$E_{0,exact} = \frac{1}{2}$$

$$\Psi_{0,exact} = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2}$$



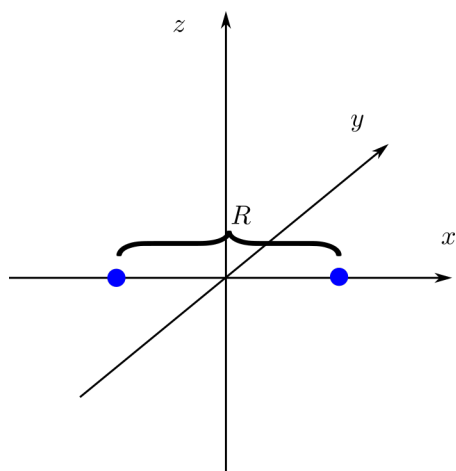
Przykład – stan podstawowy cząsteczki H₂ (singlet)

Cząsteczka H₂ składa się z dwóch protonów i dwóch elektronów.

Stan podstawowy elektronów to singlet – symetryczna część przestrzenna oraz spinowa (niesymetryczna) – separują się.

W obliczeniach stosujemy przybliżenie Borna-Oppenheimera – nieruchome jądra atomowe.

- geometria cząsteczki



$$\vec{R}_1 = \left[-\frac{R}{2}, 0, 0 \right]$$

$$\vec{R}_2 = \left[\frac{R}{2}, 0, 0 \right]$$

$$R = 1.398 a_B$$

$$E_{GS}^{exact} = -31.6(87) eV$$

- hamiltonian – 6 wymiarowy

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}|}$$

- część przestrzenna funkcji falowej - symetryczna

$$\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot [\chi_1(\sigma_1)\chi_2(\sigma_2) - \chi_1(\sigma_2)\chi_2(\sigma_1)]$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \geq 0$$

- jednostki efektywne - atomowe

$$\varepsilon = 1 Ha = 27.2116 eV$$

$$L = 1 a_B = 0.5292 \cdot 10^{-10} m$$

$$T = \frac{\hbar}{\varepsilon}$$

Wyniki QDMC dla H_2

$$N = 10^4$$

$$MAX_ITER = 5 \cdot 10^5$$

$$\Delta\tau = 0.05$$

$$n_{dim} = 6$$

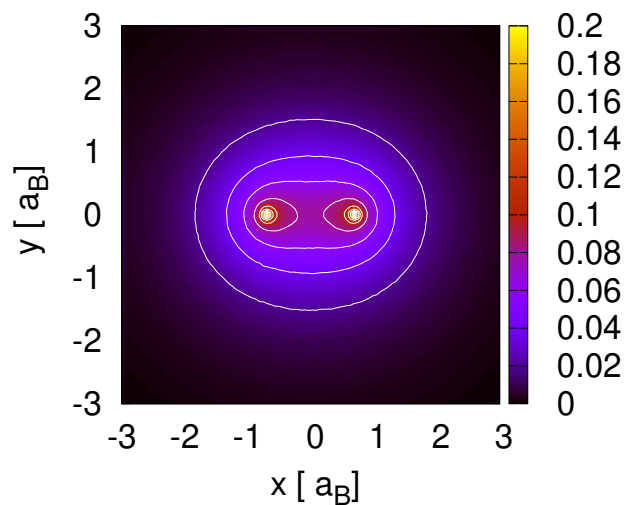
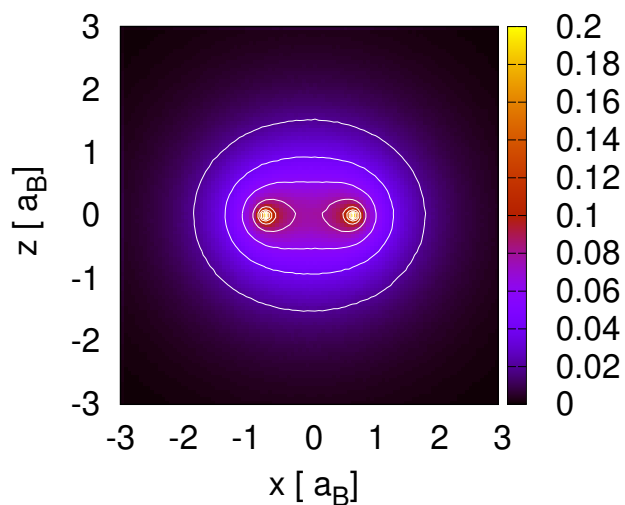
$$E_{GS}^{MC} = -32.126 \text{ eV}, \quad \sigma = 0.003 \text{ eV}$$

$$E_{GS}^{exact} = -31.6(87) \text{ eV} \quad \text{- różnica 1.4\% - to bardzo dużo, ale użyliśmy też bardzo prostego modelu}$$

- gęstość elektronową liczymy jako wartość oczekiwaną jednocząstkowego operatora gęstości
– **histogram uśredniony po wielu iteracjach**

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

$$\langle \hat{\rho} \rangle = \sum_{i=1}^N \iint |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d^3 r_1 d^3 r_2 = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2)|^2 d^3 r_2 + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r})|^2 d^3 r_1$$

 density $\rho(x,y,0)$

 density $\rho(x,0,z)$

 density $\rho(0,y,z)$
