

STOHALIČKE SIMULACIJE U KLASIČNOJ I KVANTNOJ FIZICI

**Leandra Vranješ Markić
Petar Stipanović**

Split, siječanj 2016.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Deterministička slučajnost	3
2.1	Slučajni nizovi	3
2.2	Generatori pseudoslučajnih brojeva	4
2.2.1	Testovi: slučajnost i uniformnost	7
2.3	Slučajni hod	9
2.3.1	Slučajni hod i difuzija	15
2.3.2	Difuzija i entropija	22
2.4	Modificirani slučajni hod	24
2.4.1	Ograničeni slučajni hod	24
2.4.2	Ustrajan slučajni hod	26
2.4.3	Samoizbjegavajući slučajni hod	26
2.5	Perkolacija	30
2.5.1	Kritični eksponenti	35
2.6	Radioaktivni raspad	38
2.6.1	Zakonitosti radioaktivnog raspada	38
2.6.2	Monte Carlo simulacija radioaktivnog raspada	40
2.6.3	Lančani raspadi	42
2.6.4	Poissonova raspodjela	44
2.6.5	Modeli slični radioaktivnom raspodu	44
2.6.6	Zadatci	46
2.7	Računanje integrala metodom Monte Carla	48
2.7.1	Analiza greške u Monte Carlo simulacijama	52
2.7.2	Nejednolike funkcije raspodjele vjerojatnosti	56
2.7.3	Značajni odabir	58
2.7.4	Metropolis algoritam	60
3	Monte Carlo simulacije termalnih sustava	64
3.1	Mikrokanonski ansambl	64
3.2	Demon algoritam	66
3.3	Demon kao termometar	68
3.4	Isingov model	70
3.4.1	Teorija srednjeg polja	73
3.4.2	Mikrokanonski ansambl	77
3.4.3	Metropolis algoritam	78
3.4.4	Fazni prijelaz drugog reda	81
3.4.5	Fazni prijelaz prvog reda	91

3.4.6	Kritično usporavanje i Wolffov algoritam	95
3.4.7	Druge primjene Isingovog modela	97
3.5	Klasični fluidi	99
3.6	Drugi ansamblji	106
3.6.1	<i>NPT</i> ansambl	106
3.6.2	μVT ansambl	107
3.7	Druge primjene Monte Carlo metoda	108
3.7.1	Simulirano kaljenje	109
3.7.2	Paralelno kaljenje (Parallel tempering)	110
4	KVANTNE MONTE CARLO METODE	113
4.1	Varijacijski Monte Carlo	114
4.1.1	Primjena Metropolisovog algoritma	115
4.2	Probne valne funkcije	118
4.2.1	Optimizacija prihvaćanja	123
4.2.2	Pohrana rezultata i minimizacija energije	123
4.2.3	Zadaci	127
4.3	Difuzijski Monte Carlo	131
4.3.1	Aproksimacija kratkog vremena	133
4.3.2	Značajni odabir	135
4.3.3	Algoritam drugog reda	135
4.3.4	Tri operatora	138
4.3.5	Aproksimacija fiksnih čvorova	145
4.3.6	Otpuštanje čvorova	146
4.4	Estimatori	147
4.4.1	Miješani estimatori	147
4.4.2	Čisti estimatori	150
4.4.3	Procjena greške	157
4.5	Zadaci	159
4.6	Kvantni Monte Carlo integrala po stazama	160
4.6.1	Klasično-kvantni izomorfizam	162
A	Newman i Ziff algoritam	168
B	Klasteri	170
C	Varijacijski princip	172
D	Pravokutna potencijalna jama	174
E	VMC za vodikov atom (kod)	176

Popis crteža

2.1	Slučajni brojevi dobiveni korištenjem 'dobrog' generatora.	5
2.2	Slučajni brojevi dobiveni korištenjem 'lošeg' generatora.	5
2.3	${}^4\text{He}_3$ na Cs: ekstrapolacija $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau \rightarrow 0)$ posebno za različite <i>seed</i>	7
2.4	Skica slučajnog hoda u jednoj dimenziji.	10
2.5	Položaj x u ovisnosti o broju koraka za 1D slučajni hod.	12
2.6	Prosječni pomak šetača od ishodišta za slučajni hod u 1D.	13
2.7	Kvadrat pomaka od ishodišta u ovisnosti o broju koraka za 1D slučajni hod.	14
2.8	Rješenje difuzijske jednadžbe.	17
2.9	Numeričko rješenje difuzijske jednadžbe u 1D za $\Delta t = 0.5$.	18
2.10	Numeričko rješenje difuzijske jednadžbe u 1D za $\Delta t = 0.3$.	19
2.11	Numeričko rješenje difuzijske jednadžbe u 2D za $t = 10\Delta t$.	19
2.12	Numeričko rješenje difuzijske jednadžbe u 2D za $t = 100\Delta t$.	20
2.13	Numeričko rješenje difuzijske jednadžbe u 2D za $t = 1000\Delta t$.	20
2.14	Distribucija šetača u slučajnom hodu u jednoj dimenziji.	21
2.15	Distribucija šetača u slučajnom hodu u dvije dimenzije.	21
2.16	Prikaz položaja šetača u ovisnosti o broju koraka za slučajni hod u 2D.	23
2.17	Shematska podjela šalice kave u mrežu celija.	24
2.18	Entropija kao funkcija vremena.	25
2.19	Shematski prikaz polimera i odgovarajućeg samoizbjegavajućeg slučajnog koda	27
2.20	Primjeri samoizbjegavajućeg hoda na kvadratnoj rešetki.	28
2.21	Ovisnost $\langle R^2(N) \rangle$ o N za SAW hod.	30
2.22	Primjer položajne perkolacijske nakupine za $L = 2$.	31
2.23	40x40 rešetka s položajima koji su zauzeti s vjerojatnostima 0.2, 0.4, 0.6 i 0.8.	31
2.24	16x16 rešetke s položajima koji su zauzeti s vjerojatnosti 0.2.	33
2.25	Ovisnost duljine povezanosti $\xi(p)$ o p za kvadratnu rešetku sa $L = 128$.	37
2.26	Vrijeme poluraspada jezgri od Z protona i N neutrona.	39
2.27	MC simulacija radioaktivnog raspada.	40
2.28	Rezultati MC simulacije radioaktivnog raspada	42
2.29	MC simulacija za 2 raspada u nizu.	43
2.30	Poissonove razdiobe za različite $\lambda = 1, 2, 5, 10$.	45
2.31	Trapezno i Simpsonovo pravilo.	49
2.32	Bacanje kamenčića u jezerce kao tehnika za mjerjenje površine.	49
2.33	Usporedba MC rezultata za površinu kruga s analitičkim.	50
2.34	Skica za proračun integrala Monte Carlo metodom	51
2.35	Ovisnost greške srednje vrijednosti o duljini bloka m .	55
3.1	Razdioba energije demona	69
3.2	Shematski spinski model feromagneta	71

3.3	Energija interakcije najbližih spinova za $H = 0$	72
3.4	Magnetizacija ipod i iznad T_c	74
3.5	Slobodna energija ispod i iznad T_c	75
3.6	Magnetizacija kao funkcija temperature u teoriji srednjeg polja	76
3.7	Konfiguracije spinova u ovisnosti o temperaturi	82
3.8	Ovisnost magnetizacije o broju koraka	83
3.9	Spontana magnetizacija kao funkcija temperature za Isingov model	83
3.10	Energija kao funkcija temperature za Isingov model	84
3.11	Toplinski kapacitet Isingovog modela u 2D	85
3.12	Magnetska susceptibilnost za Isingov model u 2D	86
3.13	Spin-spin korelacijske funkcije za Isingov model u 2D	87
3.14	Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za Isingov model u 2D i $T=1, 2$ i 2.25	91
3.15	Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za Isingov model u 2D i $T=3$ i 5	92
3.16	Usporedba H-T i P-T faznog dijagrama	93
3.17	Histereza u Isingovom modelu	94
3.18	Skica za objašnjenje Wolffovog algoritma	96
3.19	Radijalna funkcija razdiobe tvrdih diskova za gustoću 0.04	101
3.20	Radijalna funkcija razdiobe tvrdih diskova za gustoću 1.0577	102
3.21	Lennard-Jones potencijal	103
3.22	Raspored gradova za problem trgovackog putnika	109
3.23	Skica energijskog krajobraza	110
4.1	Dijagram tijeka Metroplisovog algoritma tijekom jednog koraka	116
4.2	Dimer: $E = V(r)$ i karakteristične veličine	120
4.3	Trimer: skica	122
4.4	RoVo: $V(r)$ i $\psi(r)$	122
4.5	${}^4\text{He}_3\text{T}\downarrow$: $E_{\text{VMC}}(b)$ i $E_{\text{VMC}}^{\text{b}}(b)$ za optimalne varijacijske parametre	124
4.6	${}^4\text{He}_3\text{T}\downarrow$: $E_{\text{VMC}}(b)$ i $E_{\text{VMC}}^{\text{b}}(b)$ za neoptimalne varijacijske parametre	124
4.7	Rezultati VMC simulacije za vodikov atom	126
4.8	Rezultati VMC simulacije za vodikov atom i valna funkcija osnovnog stanja	126
4.9	${}^4\text{He}$ na grafenu: $\Phi(x, y, z)$ za Izo i AnIzo	129
4.10	${}^4\text{He}_{20}$ na G (AnIzo/0): $E_{\text{DMC}}(b)$ za različit broj odbačenih početnih koraka	145
4.11	RN energija kao funkcija vremena otpuštanja t	146
4.12	${}^4\text{He}_{20}$ na Cs (LJ): ekstrapolacija $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau \rightarrow 0)$ posebno za različite N_w	148
4.13	${}^4\text{He}_{30}$ na G (AnIzo/0): ekstrapolacija $E_{\text{DMC}}(N_w \rightarrow \infty, \Delta\tau = 0)$	150
4.14	${}^4\text{He}_2\text{T}\downarrow$: $\langle r_{\text{HeT}}^2 \rangle (N_k)$	153
4.15	Frekvencije pojavljivanja koordinata	154
4.16	Primjer pohrane polja dimenzije $6 \times 6 = 36$ u polje dimenzije $7 \times 3 = 21$	155

4.17	${}^4\text{He}_{20}$ na G (AnIzo/0): čisti i miješani DMC estimatori $P(\rho({}^4\text{He} - {}^4\text{He}))$	156
4.18	${}^4\text{He}_{40}{}^3\text{He}$ na Cs (CCZ): $P(\rho_{\text{cm}i}, z)$ za ${}^4\text{He}$ i ${}^3\text{He}$	157
4.19	${}^4\text{He}_{20}$ na Cs (LJ): blokiranjem procijenjena greška DMC energije	158

A.1 Ilustracija Newman-Ziff algoritma. Mjesta se zauzimaju po redoslijedu 3,7,4,5,.. 169

Popis tablica

2.1	Usporedba različitih MC procjena integrala.	59
3.1	Mikrostanja sustava 4 neinteragirajuća spina.	65
4.1	VMC rezultati za vodikov atom	125

1

Uvod

Povijesno, istraživanja u fizici dijelila su se teorijska i eksperimentalna. Napredak u razvoju računala omogućio je provođenje simulacija modela koji nisu bili rješivi klasičnim teorijskim pristupom. U mnogim slučajevima računala su omogućila fizičarima i smišljanje novih modela te njihovo detaljno proučavanje bez značajnih pojednostavljenja. Za neke od tih modela kasnije je pokazano da dobro opisuju stvarne fizikalne sustave. S vremenom su računalne simulacije postale treći način provođenja istraživanja.

U mnogim situacijama usporedba eksperimenta i analitičke teorije ne daje konačan odgovor o slaganju. Na primjer, u mnogim problemima u fizici kondenzirane materije potrebno je krenuti s Hamiltonijanom i često nije jasno u kojoj mjeri odabrani model odgovara stvarnom materijalu na kojem se provode eksperimenti. Analitički pristup često uključuje matematičke aproksimacije čiju je točnost nekad teško procijeniti ili kontrolirati. Stoga se bez simulacija često ne zna je li razlog neslaganju teorije i eksperimenta nedostatak modela, primijenjene aproksimacije ili oboje. U takvim situacijama, ako računalna simulacija daje egzaktno rješenje odabranog modela onda dobivamo teorijsku bazu za razumijevanje eksperimentalnih rezultata.

Često se nalazimo i u situaciji kad nije moguće ili je teško ili preskupo izvođenje eksperimenta. Primjerice, kakvo je ponašanje vodika i drugih elemenata u uvjetima koji vladaju u unutrašnjosti zvijeda? Kako se mijenja priroda faznih prijelaza kad idemo iz dvije u tri pa četiri dimenzije? Tada nam simulacija daje 'eksperimentalne rezultate' s kojima se teorija može usporediti.

U ovom ćemo predmetu promotriti niz sustava za koje je slučajnost centralna karakteristika. Nazivati ćemo ih stohastičkim ili slučajnim ("random") sustavima. Najčešće su to sustavi s velikim brojem stupnjeva slobode. Pritom stupnjevi slobode mogu biti vezani uz čestice (npr. u nekoj makroskopskoj količini tekućine) ili uz spinove (u nekom komadu feromagneta). Do slučajnosti onda može doći na nekoliko načina. Na primjer, možda nije moguće saznati položaje i brzine svih čestica u sustavu. Ili možda naš sustav interagira s termalnim rezervoarom na komplicirani način koji je najjednostavnije opisati korištenjem vjerojatnosti i prosječnih vrijednosti. To su situacije u kojima usprkos činjenici da je fizika sustava deterministička, koristimo statistički odnosno stohastički pristup zbog našeg nepotpunog poznavanja sustava. Srećom je statistički opis vrlo često izrazito koristan i u biti najprikladniji za navedene probleme. Navedene

sustave možemo istraživati korištenjem računalnih simulacija i tada govorimo o stohastičkim simulacijama. U ovom ćemo predmetu simulirati slučajni hod i njegove modifikacije, perkolaciju, radioaktivni raspad, razne modele na rešetkama poput Isingovog modela, klasične fluide i razne kvantne sustave.

Stohastičke ćemo simulacije, zbog efikasnosti, koristiti i za probleme koji nisu nimalo stohastički, poput računanja višedimenzionalnih integrala. Prednost takvog pristupa je u skaliranju s veličinom sustava.

Također, pokazat ćemo i neke primjene ovih simulacija izvan fizike. Pritom ćemo u primjerima nastojati naglasiti koliko je važno simulacijske algoritme birati vodeći računa o prirodi problema.

Interpretacija rezultata ključna je za uspjeh bilo kojeg simulacijskog eksperimenta pa ćemo u odabranim problemima uključiti i dodatne informacije o fizici sustava, posebno statičkoj fizici te faznim prijelazima. Posebnu ćemo pažnju posvetiti i znanstvenoj vizualizaciji jer ona može značajno doprinijeti razumijevanju rezultata simulacija.

2

Deterministička slučajnost

U ovom ćemo poglavlju promotriti kako računala generiraju slučajne brojeve i koliko to dobro rade. Zatim ćemo uz pomoć slučajnih brojeva simulirati fizikalne procese poput slučajnog hoda, perkolacije i radioaktivnog raspada te promotriti kako se korištenjem slučajnih brojeva mogu računati višedimenzionalni integrali. Dodatne informacije mogu se pronaći u udžbenicima [4, 5] na kojima se temelji veći dio poglavlja.

2.1 Slučajni nizovi

Bilo kakav postupak koji se koristi nizom slučajnih brojeva naziva se Monte Carlo. Niz brojeva nazivamo slučajnim ako ne postoje korelacije među elementima niza. Slučajnost međutim nužno ne povlači jednaku vjerojatnost pojavljivanja svih brojeva u nizu. Ako je vjerojatnost pojavljivanja svih brojeva u nizu jednak, tada navedeni niz nazivamo jednolikim. Na primjer, niz brojeva 1,2,3,4,... je jednolik, međutim nije slučajam. S druge strane niz brojeva 3,1,4,2,3,1,3,2,4,3,... možda može biti slučajan, ali se odmah vidi da nije jednolik. Također, moguće je imati i nizove brojeva, koji su u nekom smislu slučajni, ali imaju vrlo kratkodosežne korelacije, npr. $r_1(1 - r_1)r_2(1 - r_2)r_3(1 - r_3)\dots$

Matematički, vjerojatnost dobivanja nekog slučajnog broja, opisujemo funkcijom raspodjele $P(r)$. To znači da je vjerojatnost pronalaženja nekog slučajnog broja r_i u intervalu $[r, r+dr]$ jednak $P(r)dr$. Standardni generatori slučajnih brojeva koji su ugrađeni u računala generiraju jednolike raspodjele ($P(r) = 1$) između 0 i 1. Drugim riječima standardni generator slučajnih brojeva daje brojeve u tom intervalu, svaki s jednakom vjerojatnošću. Ujedno, svaki broj neovisan je o svom prethodniku. Kasnije ćemo pokazati da se brojevi mogu generirati i neuniformno te i dalje biti slučajni.

Međutim, potrebno je naglasiti da se istinski niz slučajnih brojeva može dobiti samo pomoću nekog prirodnog procesa poput radioaktivnog raspada. Računala su po svojoj prirodi deterministička pa tako nisu u mogućnosti generirati zaista slučajne nizove. U simulacijama se stoga koriste nizovi pseudoslučajnih brojeva koje generiramo pomoću nekog algoritma. To je s jedne strane korisno jer se dobijeni niz brojeva može uvijek reproducirati i tako provjeriti račun. S druge strane treba voditi računa o tome da se nakon određenog perioda niz pseudoslučajnih

brojeva počinje ponavljati. U nastavku teksta najčešće ćemo koristiti naziv slučajni, međutim uvjek se misli na pseudoslučajne nizove.

2.2 Generatori pseudoslučajnih brojeva

Za generiranje slučajnog niza brojeva r_1, r_2, \dots, r_k na intervalu $[0, M - 1]$ najčešće se koristi linearna kongruentna metoda. Prethodni se pseudoslučajni broj pomnoži s konstantom a , doda mu se druga konstanta c , a zatim se uzme ostatak dijeljenja sa M .

$$r_i = (ar_{i-1} + c) \bmod M \quad (2.1)$$

Korisnik treba samo izabrati vrijednost prvog člana niza, r_1 (na engleskom "seed"). Operacija modulo (ili ostatak kod dijeljenja) ugrađena je u računalo i uglavnom se poziva kao `amod` ili `dmod`. Kao primjer promotrimo niz koji dobivamo uz $c = 1$, $a = 4$, $M = 9$. Ako odaberemo za prvi član $r_1 = 3$, dobivamo niz

$$r_1 = 3, \quad (2.2)$$

$$r_2 = (4 \times 3 + 1) \bmod 9 = 13 \bmod 9 = 4, \quad (2.3)$$

$$r_3 = (4 \times 4 + 1) \bmod 9 = 17 \bmod 9 = 8, \quad (2.4)$$

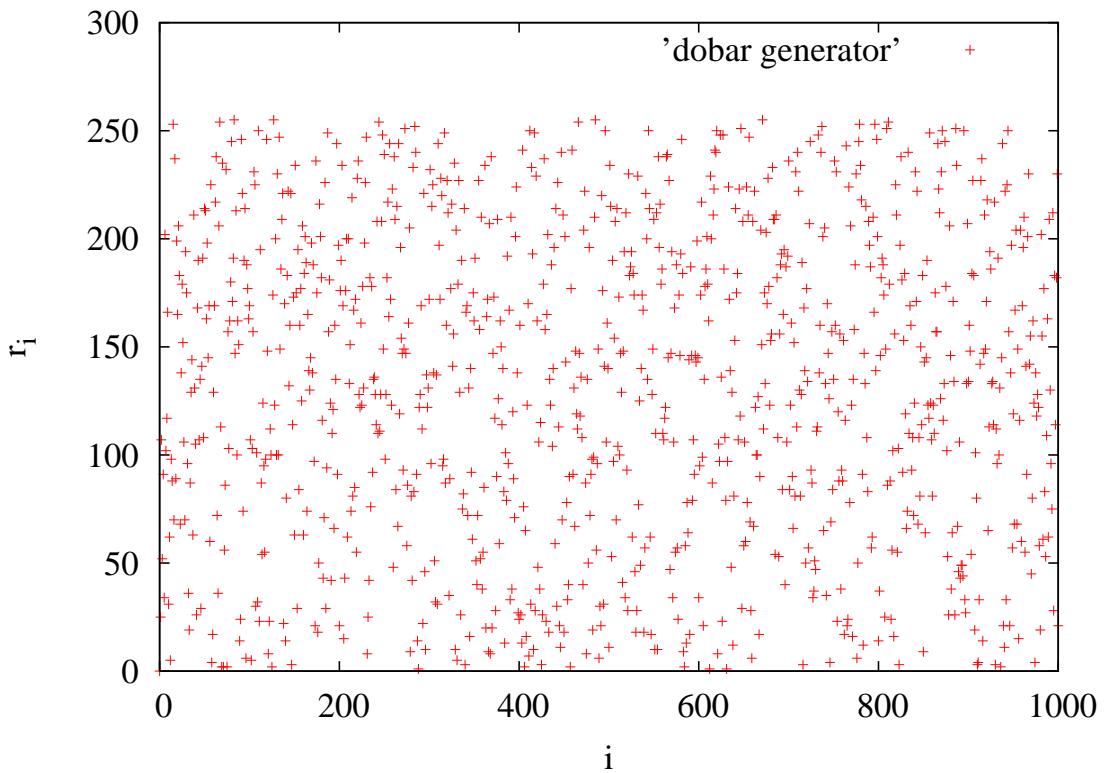
$$r_4 = (4 \times 8 + 1) \bmod 9 = 33 \bmod 9 = 6, \quad (2.5)$$

$$r_5 - r_{10} = 7, 2, 0, 1, 5, 3. \quad (2.6)$$

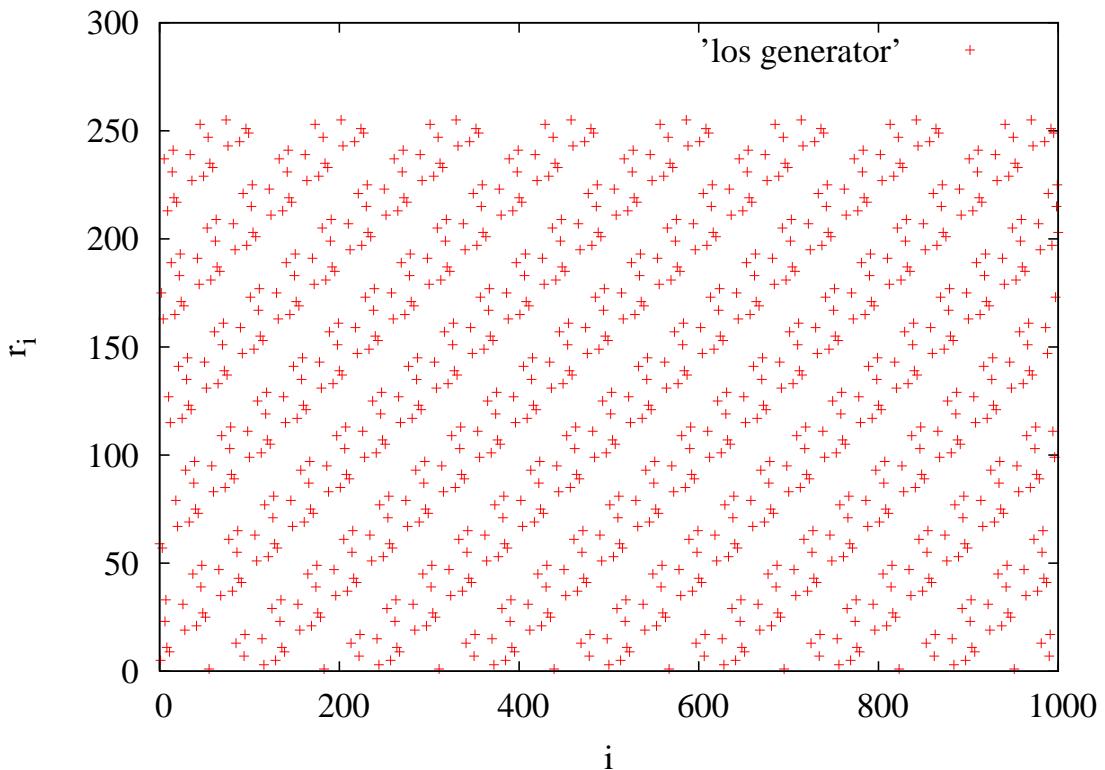
Dobiveni niz ima duljinu $M=9$, nakon čega se ponavlja. Ako želimo brojeve u rasponu od $[0, 1]$ tada dobiveni niz treba podijeliti s $M=9$. Tako ćemo opet dobiti niz duljine 9, ali to više neće biti cijeli brojevi. Ako pak uzmemo $a = c = r_1 = 7$, a $M = 10$, dobiva se još jednostavniji niz 7,6,9,0,7,6,9,0.

Prije korištenja generatora slučajnih brojeva dobro je provjeriti raspon vrijednosti koje daje te je li dobiveni brojevi zaista izgledaju slučajno ili ne. Na Crtežu 2.1 prikazan je jedan primjer dobrog, a na Crtežu 2.2 jedan primjer lošeg generatora.

Pravilo (2.1) daje cijele brojeve u intervalu $[0, M - 1]$. To ne znači da dobivamo svaki broj iz tog intervala. Kad se neki od cijelih brojeva ponovi, počinje se ponavljati cijeli niz. Kako bismo dobili što duži niz, a i M trebaju biti veliki brojevi, ali ne toliko veliki da ar_{i-1} pokaže prelijevanje odozgo ("overflow"). Na 32-bitnim računalima može se koristiti $M=2^{31} \cong 2 \times 10^9$. Ako nam je potrebno više slučajnih brojeva u računu tada se može tijekom računa promijeniti početni član niza, ili pak koristit generator s većim periodom. Svako računalo ima ugrađen neki generator pseudoslučajnih brojeva koji su ponekad bolji od onoga koji ćete sami korištenjem izraza (2.1) napisati. Na Unixu (Linuxu) možete provjeriti koji su generatori dostupni korištenjem naredbe `man` te ih zatim testirati. Imena koja se najčešće pojavljuju su `rand`, `rn`, `random`, `srand`, `erand`, `drand` ili `drand48`.



Crtež 2.1: Slučajni brojevi r_i za prvih 1000 koraka dobiveni pomoću `rand` generatora.



Crtež 2.2: Slučajni brojevi r_i za prvih 1000 koraka dobiveni pomoću linearnog kongruentnog generatora s loše odabranim konstantama a, c, M .

drand48 koristi 48-bitnu cjelobrojnu aritmetiku te su mu dostupni M -ovi do $2^{48} \cong 3 \times 10^{14}$. Dakle,

$$M = 2^{48}, \quad c = B(\text{baza16}) = 13(\text{baza8}), \quad (2.7)$$

$$a = 5DEECE66D(\text{baza16}) = 273573163155(\text{baza8}). \quad (2.8)$$

Za ispravno korištenje potrebno je prvo pozvati potprogram *srand48* koji postavlja početni element.

Slično je i s ostalim generatorima u C-u.

Kao što je već rečeno, izraz (2.1) generirat će cijele brojeve u segmentu $[0, M - 1]$, odnosno ako ih podijelimo sa M , realne brojeve u segmentu $[0, 1]$. Ako su nam potrebni brojevi u segmentu $[A, B]$, trebamo samo skalirati izraz (2.1). Na primjer,

$$x_i = A + (B - A)r_i, \quad 0 \leq r_i \leq 1, \quad (2.9)$$

daje

$$A \leq x_i \leq B. \quad (2.10)$$

Prednost linearog kongruentnog generatora je njegova brzina. Naime, potrebno mu je svega nekoliko operacija po pozivu te se zbog toga i toliko univerzalno koristi. Međutim, ima i veliku manu što pokazuje sekvencijalne korelacije ako se poziva sukcesivno. Naime, Marsaglia je 1968. godine pokazao da slučajni brojevi padaju uglavnom u ravnine kod multiplikativnih linearnih kongruentnih generatora. Preciznije, ako koristimo k -torke slučajnih brojeva za crtanje, onda one neće ispuniti k -dimenzionalni prostor već će ležati na $k - 1$ dimenzionalnim ravninama kojih u najboljem slučaju ima $M^{1/k}$. Na 32-bitnom računalu maksimalni broj hiper-ravnina u 3-dimenzionalnom prostoru je 2953, a u 10-dimenzionalnom samo 41.

U Numerical Receipes [1] možemo pronaći nekoliko generatora pseudoslučajnih brojeva. Minimalni standard je *ran0*,

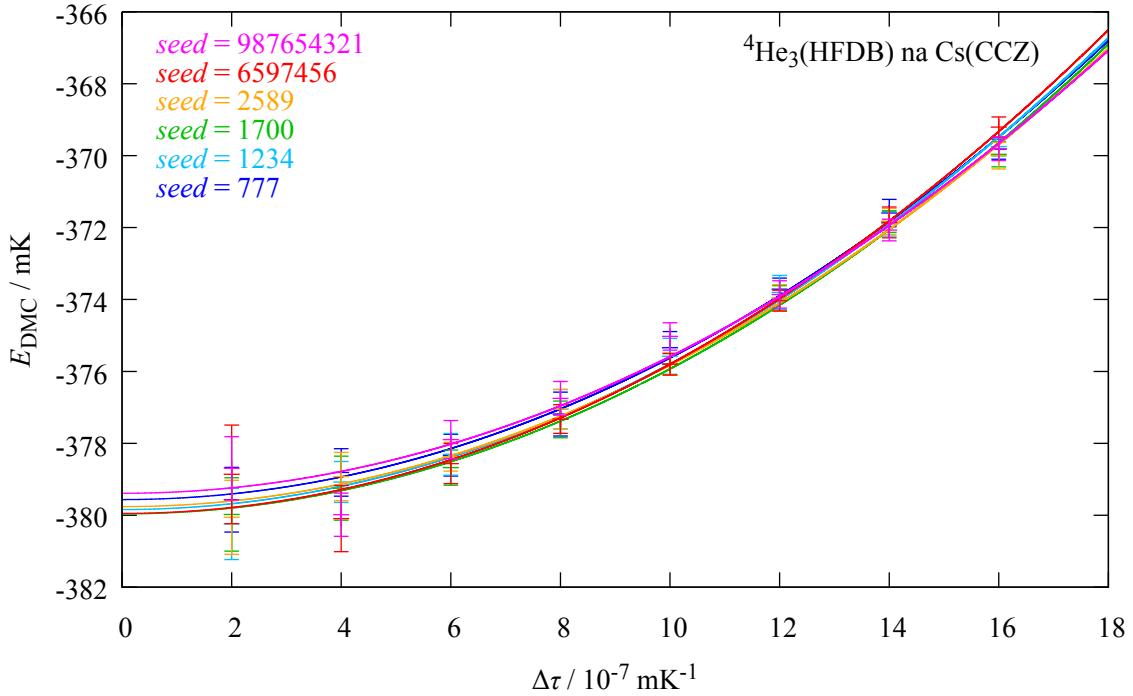
$$r_{j+1} = (ar_j) \bmod M, \quad (2.11)$$

sa $a = 7^5 = 16807$, $M = 2^{31} - 1$.

U *ran1* uzima se izlaz iz minimalnog standarda *ran0* te se ti podaci izmiješaju kako bi se uklonile serijske korelacije niskog reda. Rutina *ran1* prolazi sve statističke testove koje *ran0* pada i ima problema samo kada broj poziva postane reda veličine perioda niza. Pronađen je međutim način na koji se može iskombinirati dva različita niza s dva različita perioda te tako dobiti novi niz čiji je period jednak najmanjem zajedničkom višekratniku dva početna niza. Takav je postupak, uz dodatno miješanje redoslijeda članova primijenjen u *ran2* rutini. Dobiveni generator ima period reda veličine 10^{18} .

Rutina *ran2* slična je linearom kongruentnom generatoru pa je u početku potrebno izabrati početni parametar, tzv. sjeme (eng. *seed*). Postavljanjem istog početnog parametra dobiva se isti slučajni niz, a biranjem različitog može se na jednostavan način ispitati ovise li rezultati o

njemu što je jedan od testova koji se mogu provesti prije davanja konačnih rezultata simulacija. Primjer je takvog testa prikazan na crtežu 2.3 gdje je pokazana neovisnost rezultata o *seedu* u primjeru jedne kvante Monte Carlo simulacije, čiji će detaljni biti prikazani u 4 poglavlju. Do na standardnu devijaciju dobivene su iste energije za svaki od vremenskih koraka za koji je provedena simulacija, pa onda i konačne ekstrapolirane energije.



Crtež 2.3: Energija osnovnog stanja klastera ${}^4\text{He}_3$ adsorbiranog na površini cezija procijenjena je DMC metodom u kojoj su korišteni generatori *gasdev* i *ran2* s različitim *seed*. Različiti parametri *seed* daju do na grešku iste energije $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau)$ za različite vremeske korake $\Delta\tau$ pa prema tome i iste ovisnosti $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau) = a_E \Delta\tau^2 + E(0)$. He-He interakcija opisana je HFDB [2] potencijalom, a He-Cs CCZ [3] potencijalom. Postavke DMC simulacije: navedeni *seed* i vremenski koraci $\Delta\tau$ te $N_w = 100$, $N_k = 2000$ i $N_b = 1000$ (više u pogl. 4.3.4).

2.2.1 Testovi: slučajnost i uniformnost

Prije ozbiljnog znanstvenog proračuna korisno je testirati generator slučajnih brojeva koji se planira upotrijebiti.

1. Jedan jednostavan test za uniformnost (jednolikost) izvrijednjuje k -ti moment raspodjele slučajnih brojeva:

$$\langle x^k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^k. \quad (2.12)$$

Ako su pseudoslučajni brojevi raspoređeni s *jednolikom* funkcijom raspodjele vjerojatnosti

$P(x)$, tada je (2.12) približno jednak momentu od $P(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^k &\cong \int_0^1 dx x^k P(x) + O(1/\sqrt{N}) \\ &\cong \frac{1}{1+k} \end{aligned} \quad (2.13)$$

U slučaju da (2.13) vrijedi za upotrijebljeni generator, tada znamo da je raspodjela jednolika. Također ako odstupanje od jednolike raspodjele ovisi o N kao $1/\sqrt{N}$, tada znamo i da je raspodjela slučajna.

2. Drugi jednostavan test koji nam može pomoći da odredimo susjed-susjed korelacije u slučajnom nizu provodi se tako da se promotre sljedeće sume umnožaka za male k :

$$C(k) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i x_{i+k}, \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (2.14)$$

Ako su x_i i x_{i+k} raspodijeljeni sa zajedničkom funkcijom raspodjele vjerojatnosti $P(x_i, x_{i+k})$ te su međusobno neovisni i jednoliki, tada se izraz (2.14) može aproksimirati integralom:

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i x_{i+k} \cong \int_0^1 dx \int_0^1 dy x y P(x, y) = \frac{1}{4}. \quad (2.15)$$

Ako prethodni izraz vrijedi za nizove slučajnih brojeva, tada znamo da nisu korelirani. Ako odstupanje susjed-susjed korelacija od prethodnog izraza ovisi o N kao $1/\sqrt{N}$, tada također znamo da je niz slučajan.

3. Efikasno je slučajnost niza testirati i crtanjem parova $(x_i = r_{2i}, y_i = r_{2i+1})$ za velik broj i vrijednosti. Ako točke imaju primjetnu pravilnost, tada odabrani niz nije slučajan. Ako je niz slučajan, tada bi točke trebale jednoliko pokriti kvadrat, bez ikakvog uočljivog uzorka.
4. Drugi bi test bio da izvršimo proračun s nizom $r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, \dots$, a zatim ponovo s nizom $(1 - r_1), (1 - r_2), (1 - r_3), \dots$. Oba bi niza trebala biti slučajna. Stoga, ako se dobiveni rezultati razlikuju za više od statističke pogreške, dobiveni niz najvjerojatnije nije slučajan.
5. Dodatni bi test bio izvršavanje proračuna s nizom pravih slučajnih brojeva (dobivenih nekim prirodnim procesom) iz neke tablice te zatim usporedba dobivenih rezultata s rezultatima dobivenim korištenjem generatora pseudoslučajnih brojeva.

Zadatak 2.1.

Testirajte svoj generator pseudoslučajnih brojeva računanjem k -tog momenta raspodjele za $k =$

1, 3, 7 i $N=100, 10.000, 100.000$). U svakom od tih slučajeva ispišite

$$\sqrt{N} \left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^k - \frac{1}{k+1} \right| \quad (2.16)$$

te provjerite dobivate li rezultat reda veličine 1.

Zadatak 2.2.

Testirajte blago koreliran niz $r_1(1-r_1)r_2(1-r_2)r_3(1-r_3)\dots$ s testom susjed-susjed korelacija za $N=100, 10.000, 100.000$. Ponovo ispišite odstupanje od očekivanog rezultata i podijelite je sa $\frac{1}{\sqrt{N}}$ kako biste provjerili je li reda veličine 1.

2.3 Slučajni hod

Mnogo je fizikalnih procesa, kod kojih se čini da čestica izvodi slučajan hod. Primjeri uključuju Brownovo gibanje i transport elektrona kroz metale. Na primjer, uzmimo atom nekog parfema koji se oslobodi usred učionice. Sudara se s ostalim atomima u zraku te naponslijetku dođe do nastavnika nosa. Ili, čestice vrhnja koje su ukapane u kavu. Ako bismo mogli pratiti jednu česticu vrhnja kako se giba kroz kavu, vidjeli bismo komplikiranu putanju. Ugrubo rečeno, čestica bi se gibala kratko vrijeme između sudara po pravcu (prema prvom Newtnovom zakonu). Svaki sudar uzrokovao bi naglu promjenu brzine čestice vrhnja, nakon čega bi se ona nastavila gibati novom brzinom do sljedećeg sudara. Cilj je pronaći koristan teorijski opis načina na koji se vrhnje miješa s crnom kavom. To bismo u *principu* mogli postići kada bismo napisali jednadžbe gibanja za sve čestice ili čak za sve pojedine molekule koje sačinjavaju čestice vrhnja i čestice kave u šalici. To bi vodilo na veliki broj (reda veličine 10^{23} na molekularnom nivou) diferencijalnih jednadžbi koje bismo u *principu* mogli riješiti. Takav je pristup međutim pogrešan iz dva razloga. Prvo, iako bi takav račun bio moguć u principu, on nije moguć u *praksi*. Nije za očekivati da ćemo u skorijoj budućnosti imati na raspolaganju računalo s takvim mogućnostima. Drugo, čak kad bismo i imali takvo računalo, ono što bismo dobili bili bi položaji i brzine čestica kao funkcije vremena. Te bi nam funkcije vrlo detaljno pokazale kako se vrhnje miješa s kavom, ali je upitno bi li pridonijele našem stvarnom razumijevanju tog procesa. Pod "razumijevanjem" smatramo intuitivnu sliku koja bi nam omogućila da primjenimo ono što smo naučili iz tog proračuna na druge slične situacije. Na primjer, ako bi nam takav proračun pokazao da se vrhnje dobro izmiješalo u 20 sekundi, bismo li mogli predvidjeti koliko će vremena biti potrebno u dvostruko većoj šalici?

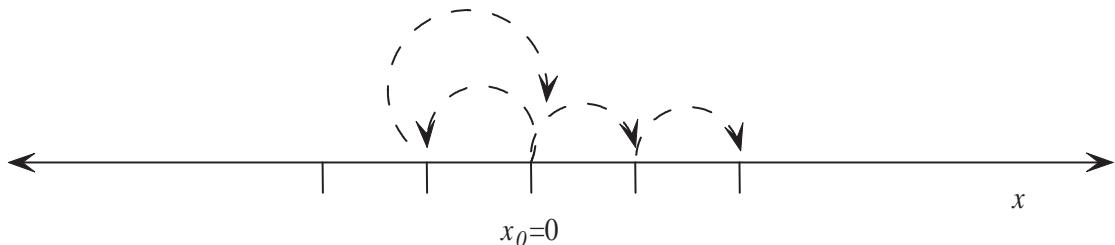
Ono što želimo naglasiti je da bi takvo potpuno numeričko rješenje problema dalo puno više informacija nego što želimo i trebamo za razumijevanje procesa miješanja. Ono što je nama potrebno je statistički opis, ili teorija koja opisuje to ponašanje. Pritom nas nije briga kakva je trajektorija svake čestice vrhnja. Budući da je broj čestica vrlo velik, prosječne će vrijednosti

biti vrlo dobro definirane, a možemo izračunati i odstupanja od srednjih vrijednosti.

Ova rasprava imala je za cilj dati primjer situacije u kojoj nam statistički opis daje upravo onu informaciju koja nam je potrebna. Iz razloga što nas zanimaju prosječne vrijednosti, modelirat ćemo (stvarni) deterministički proces sa slučajnim ili stohastičkim procesom koji ima iste prosječne vrijednosti fizikalnih velicina. Svaka čestica vrhnja slijedi komplikiranu putanju dok se učestalo sudara s drugim česticama. Takvu putanju možemo modelirati takozvanim "slučajnim hodom". To je proces u kojem se čestica (nazivat ćemo je šetač) giba jedan korak u zadanom vremenu, prema nekim pravilima. U ovom slučaju šetačevi koraci odgovaraju gibanju čestica vrhnja između sudara. Svaki sudar mijenja smjer brzine čestice, što modeliramo tako da smjer svakog koraka u hodu biramo na slučajan način. Dakle, naš slučajni šetač slijedi zig-zag putanju koja je slična efektivnoj slučajnoj trajektoriji čestice vrhnja. Naravno, trajektorija čestice vrhnja nije slučajna jer smo mogli izračunati gibanje svih drugih čestica te predvidjeti vremena sudara itd. Međutim, kao što smo već vidjeli to nije izvedivo pa navedene sudare tretiramo kao da su efektivno slučajni procesi. Veliki broj čestica (i sudara) učinit će to vrlo dobrom aproksimacijom.

Želimo dakle naći odgovor na pitanje koliko je sudara, u prosjeku, potrebno da neka čestica prijeđe udaljenost R .

Najjednostavnija situacija je kada neki šetač može činiti samo jedinične korake duž pravca. Na Crtežu 2.4 skiciran je primjer jednodimenzionalnog slučajnog hoda. Šetač počinje u $x = 0$ i u bilo kojem trenutku može učiniti korak na lijevo ili na desno, svaki s vjerojatnošću $1/2$. U konkretnom je primjeru na Crtežu 2.4 prvi korak učinjen na lijevo pa je položaj nakon prvog koraka $x = -1/2$. Zatim je izabran sljedeći korak, pri čemu je opet pomak na lijevo i na desno imao istu vjerojatnost $1/2$, ali je učinjen pomak na desno pa je položaj šetača postao $x = 0$. Ovaj se postupak zatim ponavlja te se dobiva položaj šetača u ovisnosti o broju koraka. U nekom fizikalnom procesu, kao što je gibanje molekule u nekoj otopini, vrijeme između sudara (koraka) je približno konstantno pa je broj koraka približno proporcionalan vremenu. Stoga se često govori o položaju šetača kao funkciji vremena.



Crtež 2.4: Skica slučajnog hoda u jednoj dimenziji. Šetač počinje u točki $x_0 = 0$, a svaki je korak označen strelicom. U ovom je primjeru prvi korak učinjen na lijevo, a sljedeća tri koraka na desno.

Simulirajmo slučajni hod korištenjem generatora pseudoslučajnih koraka. U tu svrhu generirat ćemo slučajni broj između 0 i 1 te ćemo ga usporediti sa $1/2$. Ako je manji od $1/2$, neka

se tada naš šetač pomakne na desno, inače neka se pomakne u lijevo. Taj postupak ponavljamo n puta te tako generiramo položaj šetača x_n kao funkciju broja koraka (vremena) n . Pritom, kako nas na kraju zanima udaljenost šetača od ishodišta, u svakom ćemo koraku računati kvadrat pomaka x^2 .

Iznosimo primjer pseudokoda za simuliranje jednodimenzionalnog slučajnog hoda i proračun srednjeg kvadratnog pomaka:

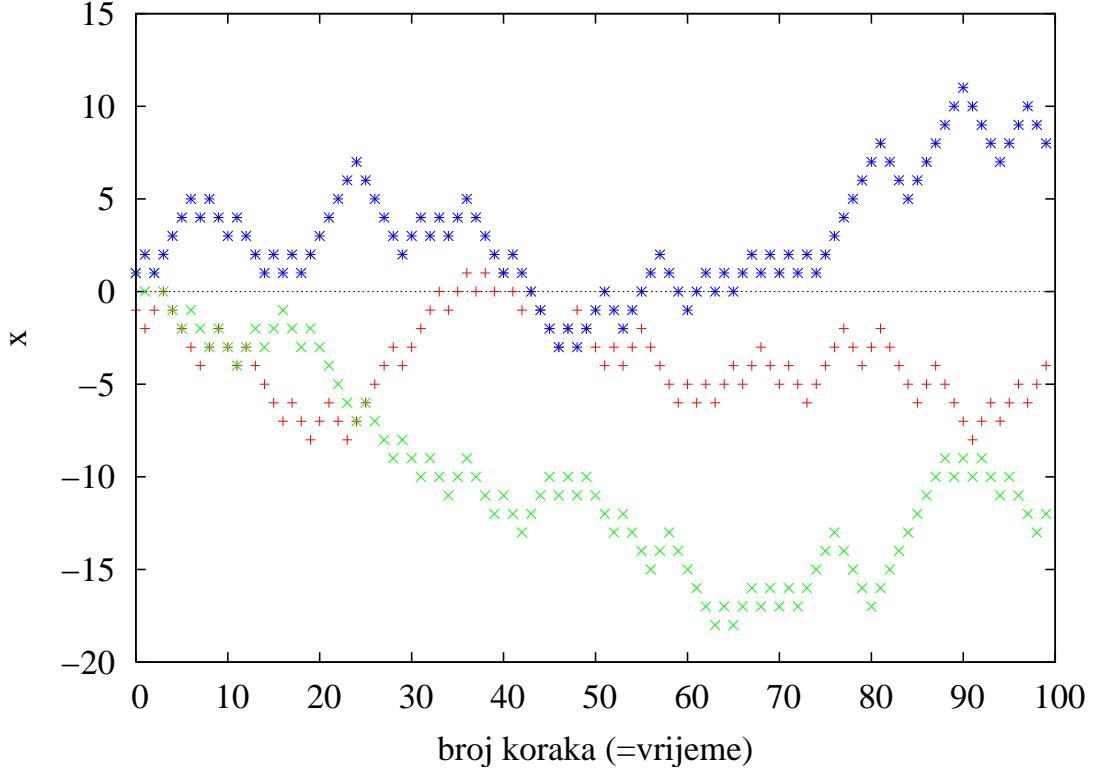
Jednodimenzionalni slučajni hod

- Inicijalizirajte generator slučajnih brojeva (ako je potrebno)
- Inicijalizirajte polje $x2ave(i) \equiv 0 (i = 1, 2, \dots, n)$ u kojem ćete spremiti kvadrate pomaka u vremenu i
- Napravite petlju preko broja šetača ($j=1, \dots, m$)
 - Inicijalizirajte početne položaje šetača kao $x=0$. (Uočite da nije potrebno čuvati položaje svih šetača u svim trenutcima. Dovoljno je akumulirati kvadrat pomaka u trenutku i u polje $x2ave(i)$ te zatim osvježiti položaje šetača x s vrijednostima u trenutku $i + 1$.
 - Napravite petlju preko broja koraka ($i = 1, \dots, n$) za svaki slučajni hod
 - * Uzmite slučajni broj r između 0 i 1
 - * Ako je $r < 0.5$ tada $x = x + 1$, inače $x = x - 1$
 - * Akumulirajte kvadrat pomaka: $x2ave(i) = x2ave(i) + x^2$
- Normirajte kvadrat pomaka da biste dobili srednji kvadrat pomaka kao prosjek preko svih šetača: $x2ave(i) = x2ave(i)/m$ za sve $i = 1, \dots, n$.

Na Crtežu 2.5 prikazan je slučajni hod za tri različita šetača, dobiven tako da smo izvršili program tri puta s različitim početnim elementom generatora slučajnih brojeva. Tri šetača gibaju se vrlo nepravilno pa se ponekad ovakav hod naziva i hodom pijanca. Izvršavanjem programa dobivamo nekoliko kvantitativnih rezultata. Osnovni je rezultat srednji pomak šetača nakon n koraka. Budući da je jednako vjerojatno da će šetač zakoračiti na desno kao i na lijevo srednji bi pomak šetača od ishodišta trebao biti 0. Srednji pomak od 1000 šetača prikazan je na Crtežu 2.6. Nas međutim zanima srednja udaljenost šetača od ishodišta nakon n koraka (čiji kvadrat smo označili sa $x2ave$ u prethodnom pseudokodu). Na Crtežu 2.7 prikazan je prosjek kvadrata pomaka od ishodišta dobiven proračunom sa 1000 šetača. Vidimo da se dobiveni rezultati mogu dobro opisati pravcem, odnosno

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.17)$$

gdje je t vrijeme, za koje uzimamo da je jednako broju koraka. Faktor D poznat je kao konstanta difuzije. Korisno je ovo ponašanje usporediti s ponašanjem slobodne čestice, tj. one čestice koja



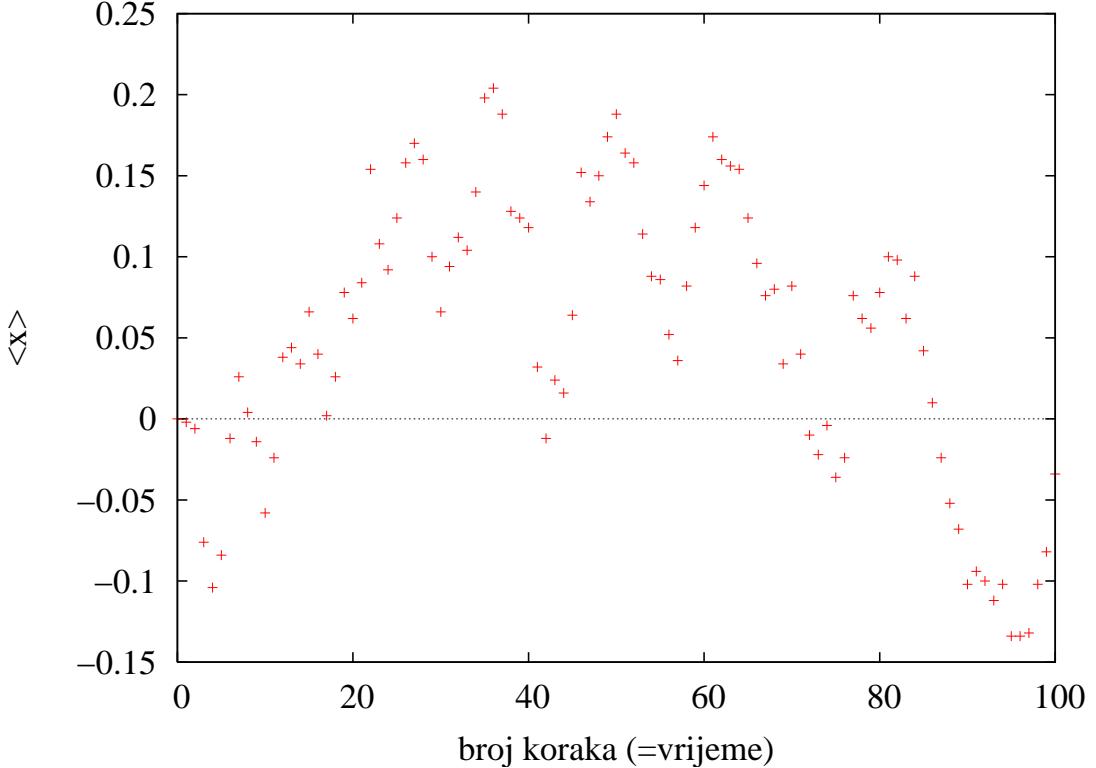
Crtež 2.5: Položaj x u ovisnosti o broju koraka, odnosno o vremenu, za tri slučajna hoda u jednoj dimenziji.

se giba konstantnom brzinom i ne sudara se s drugim česticama. Za takvu česticu znamo da je $x = vt$. Stoga, udaljenost slobodne čestice od ishodišta (koje uzimamo za početnu točku) raste linearno s vremenom. Slučajni se šetač ponaša različito. Njegova udaljenost od ishodišta raste proporcionalno s korijenom od vremena $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \propto t^{1/2}$ pa se stoga slučajni šetač od ishodišta udaljava puno sporije od slobodne čestice. Gibanje opisano izrazom (2.17) poznato je i pod nazivom *difuzija*. Tu ćemo vezu detaljnije promotriti kasnije. Primijetimo da nam navedeni izraz omogućava odgovor na pitanje koliko će se brzo pomiješati vrhnje s kavom ako našu šalicu zamijenimo dvostruko većom. Miješanje je otprilike gotovo kad $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ postane usporediv s dijametrom šalice. Stoga, ako udvostručimo dijametar šalice, bit će potrebno četiri puta više vremena da se vrhnje izmiješa. Zanimljivo je nadalje promotriti vrijednost konstante difuzije D . Iz izraza (2.17) slijedi da je 2D nagib grafa koji opisuje ovisnost $\langle x^2 \rangle$ o t . Iz Crteža 2.7 vidimo da je taj nagib priližno jednak jedan.

Navedeni se rezultat za D može dobiti i analitički. Izrazimo položaj čestice nakon n koraka, x_n , preko sume n odvojenih koraka.

$$x_n = \sum_{i=1}^n s_i, \quad (2.18)$$

gdje je s_i pomak u i -tom koraku. U navedenom je problemu s_i slučajna varijabla koja poprima



Crtež 2.6: Prosječni pomak šetača od ishodišta $\langle x \rangle$ u ovisnosti o broju koraka, odnosno o vremenu, za simulaciju sa 1000 šetača u jednoj dimenziji.

vrijednosti $s_i = \pm 1$ s jednakom vjerojatnosti. Tada možemo napisati

$$x_n^2 = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n s_i s_j \right). \quad (2.19)$$

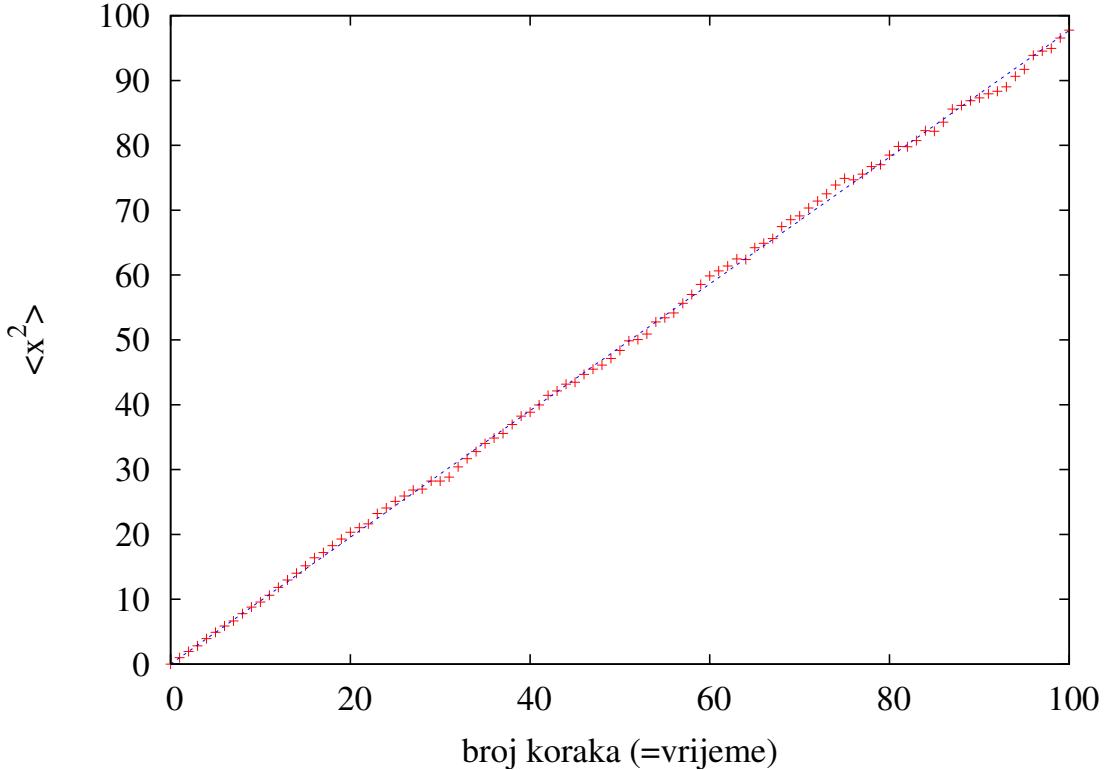
Budući da su koraci međusobno neovisni vidimo da će izrazi $s_i s_j$ sa $i \neq j$ biti ± 1 s jednakom vjerojatnošću. Stoga, ako uzmemo prosjek od x_n^2 preko velikog broja odvojenih koraka, to će nam ostati samo članovi s $i = j$, odnosno s_i^2 . Stoga slijedi

$$\langle x_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n s_i^2 = n. \quad (2.20)$$

Koristili smo činjenicu da je $s_i^2 = 1$. n je također jednak vremenu pa vidimo da smo dobili relaciju (2.17).

Promotrimo fluktuacije u x^2 u odnosu na srednju vrijednost. Dane su izrazom

$$\sqrt{\langle (x_n^2 - \langle x_n^2 \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x_n^4 \rangle - \langle x_n^2 \rangle^2}, \quad (2.21)$$



Crtež 2.7: Kvadrat pomaka od ishodišta x^2 u ovisnosti o broju koraka, odnosno o vremenu, za simulaciju s 1000 šetača. Točke su izračunate vrijednosti, a pravac je fit metodom najmanjih kvadrata na oblik $\langle x^2 \rangle = 2Dt$.

što znači da trebamo proračunati $\langle x_n^4 \rangle$. Iz (3.13) slijedi

$$\langle x_n^4 \rangle = \sum_{i,j,k,l=1}^n \langle s_i s_j s_k s_l \rangle \quad (2.22)$$

Vrijednosti s_i za različite i su neovisne pa su jedini neštezavajući izrazi $\langle s_i s_j s_k s_l \rangle$ oni gdje su svi indeksi i, j, k, l jednaki ili se pojavljuju u parovima istih vrijednosti. To vodi na

$$\langle x_n^4 \rangle = \sum_{i=1}^n s_i^4 + 3 \sum_{i=1}^n \left[s_i^2 \sum_{i \neq j} s_j^2 \right] = n + 3n(n-1) = 3n^2 - 2n. \quad (2.23)$$

Slijedi da je srednje kvadratno odstupanje dano izrazom

$$\sqrt{\langle x_n^4 \rangle - \langle x_n^2 \rangle^2} = \sqrt{2n^2 - 2n} \propto \sqrt{2n}, \quad (2.24)$$

za veliki n . Srednje kvadratno odstupanje od x_n^2 dakle je proporcionalno srednjoj vrijednosti od x_n^2 te se povećava s porastom n -a. Drugim riječima, udaljenost dva tipična šetača će rasti s porastom n -a. U tom se smislu nijedan slučajni hod ne ponaša kao prosječni slučajni hod, bez obzira koliko n bio velik.

Do sada smo razmatrali najjednostavniji model slučajnog hoda. Model možemo gener-

alizirati na više načina kako bismo ga učinili realističnijim. Jedna je mogućnost dozvoliti da koraci u slučajnom hodu budu slučajne duljine (ali unutar nekog fiksnog i konačnog intervala). Dobiva se ponovo difuzno ponašanje, ali s drugim koeficijentom difuzije (D). Druga mogućnost je generalizacija na više dimenzija, koja također vodi na difuziju.

2.3.1 Slučajni hod i difuzija

U ovom ćemo poglavlju detaljnije razmotriti vezu između slučajnog hoda i difuzije. Ponovo je zgodno iskoristiti analogiju miješanja vrhnja u kavi u kojoj se veliki broj čestica vrhnja giba u otopini kave. Cilj nam je izračunati kako su čestice vrhnja raspoređene u ovisnosti o vremenu. U raspravi o slučajnom hodu usmjerili smo se na pojedinog šetača. Istu fiziku možemo opisati i preko gustoće čestica, $\rho(x, y, z, t)$, pod uvjetom da se u sustavu nalazi dovoljan broj čestica. Ideja je promotriti dovoljno velika područja prostora koja sadrže velik broj čestica tako da se gustoća (broj čestica/volumen) može definirati. Gustoća je tada proporcionalna vjerojatnosti po jediničnom volumenu, koju označavamo s $P(x, y, z, t)$, da se pronađe čestica u točki (x, y, z) , u trenutku t . Stoga ρ i P zadovoljavaju istu jednadžbu.

Kako bismo otkrili o kojoj se jednadžbi radi ponovo ćemo se vratiti slučajnom hodu, odnosno jednom šetaču. Prepostavljamo da je šetač obvezan činiti korake po jednostavnoj kubičnoj rešetki te da u svakom vremenskom koraku načini jedan korak. Zbog odabira jednostavne kuvične rešetke odmah vidimo da imamo 6 različitih najbližih susjeda. $P(i, j, k, n)$ je vjerojatnost da se pronađe čestica na mjestu (i, j, k) u trenutku n . Ako je šetač na jednom od tih mesta u trenutku $n - 1$ tada postoji vjerojatnost $1/6$ da će se taj šetač pomaknuti na mjesto (i, j, k) u trenutku n . Stoga je ukupna vjerojatnost da se stigne na (i, j, k) u trenutku n jednak

$$\begin{aligned} P(i, j, k, n) = & \frac{1}{6} [P(i+1, j, k, n-1) + P(i-1, j, k, n-1) + P(i, j+1, k, n-1) \\ & + P(i, j-1, k, n-1) + P(i, j, k+1, n-1) + P(i, j, k-1, n-1)]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Prethodni izraz možemo proširiti oduzimanjem $P(i, j, k, n-1)$ sa svake strane jednakosti

$$\begin{aligned} P(i, j, k, n) - P(i, j, k, n-1) = & \\ & \frac{1}{6} [[P(i+1, j, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i-1, j, k, n-1)] \\ & + [P(i, j+1, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i, j-1, k, n-1)] \\ & + [P(i, j, k+1, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) + P(i, j, k-1, n-1)]]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ako izuzmemmo konstantni faktor $1/\Delta t$ tada je lijeva strana prethodnog izraza jednak prvoj aproksimaciji za vremensku derivaciju od P , a desna je strana proporcionalna drugoj prostornoj derivaciji, odnosno u tri dimenzije kao što je ovdje slučaj, proporcionalna Laplacijanu. Da

bismo to vidjeli prisjetimo se Taylorovog razvoja funkcije f ,

$$f(x + \Delta x, t) = f(x, t) + \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots \quad (2.27)$$

$$f(x - \Delta x, t) = f(x, t) - \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (\Delta x)^2 + \dots \quad (2.28)$$

Zbrajanjem dvije prethodne jednadžbe dobivamo

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (\Delta x)^2 = f(x + \Delta x, t) + f(x - \Delta x, t) - 2f(x, t). \quad (2.29)$$

Što se tiče vremenske derivacije promotrit ćemo Taylorov razvoj u kojem zadržavamo samo linearni član u Δt

$$f(x, t + \Delta t) = f(x, t) + \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t + \dots \quad (2.30)$$

pa dobivamo

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} (f(x, t + \Delta t) - f(x, t)) \quad (2.31)$$

Slijedi da u granici kontinuma izraz (2.26) postaje

$$\frac{\partial P(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(x, y, z, t), \quad (2.32)$$

gdje je $D = (1/6)(\Delta x)^2 / \Delta t$ te se uzima $\Delta x = \Delta y = \Delta z$. Vrijednost konstante D razlikovat će se za druge tipove rešetki i u drugim dimenzijama. Izraz (2.32) je parcijalna diferencijalna jednadžba za difuziju, a izvod jednadžbe pokazuju usku vezu između slučajnog hoda i difuzije. Gustoća ρ zadovoljava istu jednadžbu,

$$\frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(x, y, z, t). \quad (2.33)$$

Prethodnu ćemo diferencijalnu jednadžbu numerički riješiti u jednoj dimenziji. Postupak numeričkog rješenja jednostavno se generalizira na više dimenzija, što ćemo ostaviti za zadatke. U jednoj dimenziji možemo pisati $\rho(x, t) = \rho(i\Delta x, n\Delta t) = \rho(i, n)$, što znači da nam prvi indeks označava prostornu, a drugi vremensku dimenziju. Izraz (2.33) u jednoj dimenziji postaje,

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.34)$$

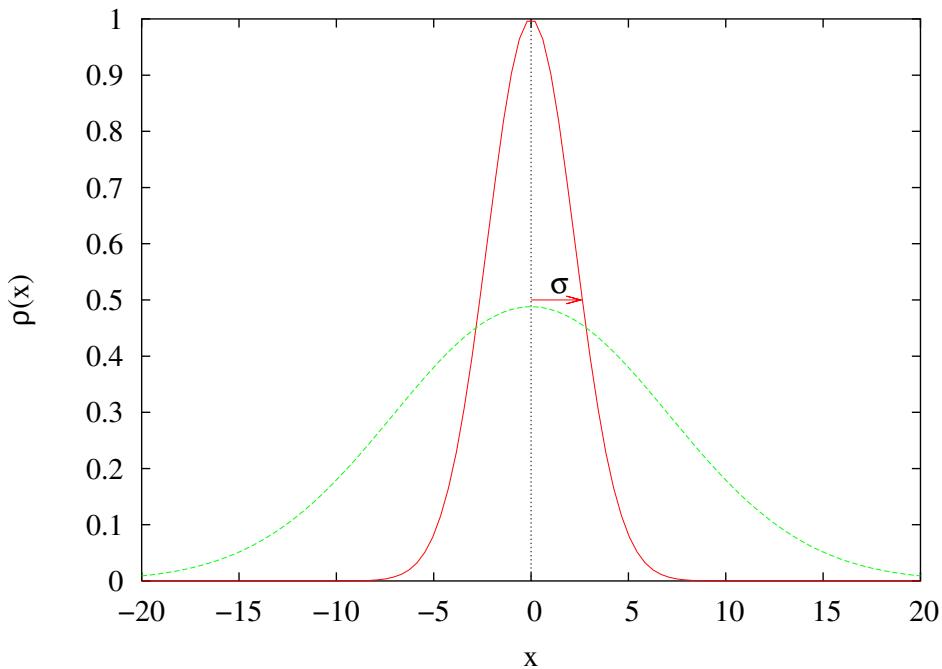
Prethodnu diferencijalnu jednadžbu treba pretvoriti u diferencijsku. Analogno, kao u (2.26), dobivamo,

$$\frac{\rho(i, n+1) - \rho(i, n)}{\Delta t} = D \frac{\rho(i+1, n) + \rho(i-1, n) - 2\rho(i, n)}{(\Delta x)^2}. \quad (2.35)$$

U numeričkom je proračunu potrebno gustoću u vremenskom koraku $n+1$ izraziti preko gustoće u vremenskom koraku n pa prethodni izraz prebacujemo u oblik pogodan za proračun

$$\rho(i, n+1) = \rho(i, n) + \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} [\rho(i+1, n) + \rho(i-1, n) - 2\rho(i, n)]. \quad (2.36)$$

Ako su nam dani rubni uvjeti rubni uvjeti $\rho(x_{\min, \max}, t)$ i početna raspodjela čestica vrhnja $\rho(x, t=0)$, tada korištenjem izraza (2.36) možemo izračunati gustoću u svim kasnijim trenutcima. Potrebno je samo izabrati vremenske i prostorne pomake. Tu treba biti oprezan jer su u slučaju prevelikih pomaka moguće numeričke nestabilnosti.



Crt. 2.8: Rješenje difuzijske jednadžbe za dva različita vremena. Puna crta prikazuje raniji vremenski trenutak od crtkane. Gaussova raspodjela širi se s vremenom, a površina ispod krivulje, koja je jedaka ukupnom broju čestica se ne mijenja.

U određivanju veličine pomaka korisno je promotriti analitičko rješenje. Opći oblik analitičkog rješenja nećemo ovdje izvoditi već ćemo samo promotriti jedan poseban slučaj. Uvrštanjem u parcijalnu diferencijalnu jednadžbu (2.34) možemo provjeriti da je funkcija

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sigma} \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.37)$$

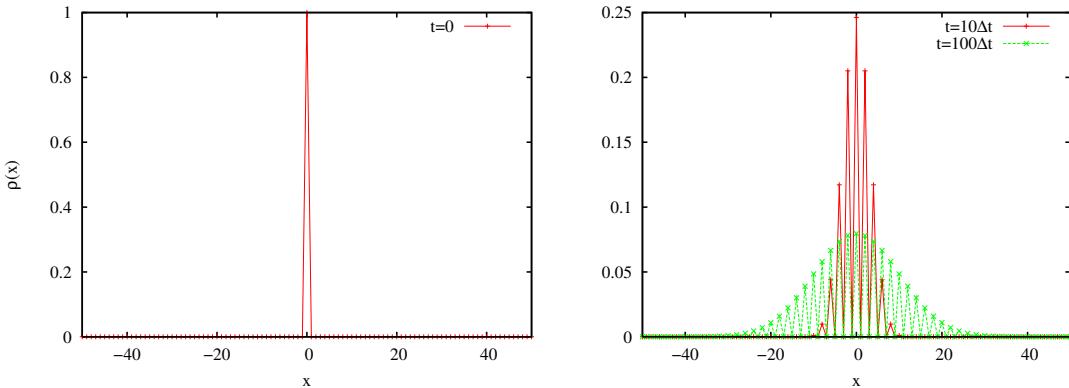
rješenje, pod uvjetom da je σ vremenski ovisna, $\sigma = \sqrt{2Dt}$. Navedeni rezultat možemo razumjeti i ako promotrimo Crt.2.8 na kojem su prikazane skice gustoće za dva različita vremena. U bilo kojem trenutku prostorna raspodjela ima Gaussov oblik čija poluširina, koja je približno jednaka σ , daje red veličine koji prostorno zauzima skupina čestica. S prolaskom vremena, gustoća zadržava Gaussovski oblik, ali se širina povećava proporcionalno sa \sqrt{t} . σ ujedno daje i red

veličine srednje kvadratne udaljenosti koju prosječna čestica prijeđe u vremenu t . To možemo vidjeti na sljedeći način. U $t=0$ čestice će, prema našoj početnoj pretpostavci (mala kapljica vrhnja), biti raspoređene u vrlo malom prostoru ($\sigma \approx 0$). U kasnjem trenutku t raspodjela čestica vrhnja bit će reda veličine σ pa to mora biti udaljenost koju će prijeći tipična čestica koja se difuzijom miješa u kavi. To znači da je udaljenost koju čestica prelazi u difuziji proporcionalna korijenu iz vremena. To je upravo ponašanje koje smo pronašli proučavajući slučajni hod.

Iz analitičkog rezultata dakle slijedi da je rapodjeli vrhnja potrebno vrijeme reda veličine $l^2/(2D)$ da se proširi za udaljenost l . Stoga, ako želimo numerički stabilan proračun, moramo voditi računa da prostorni i vremenski koraci zadovoljavaju

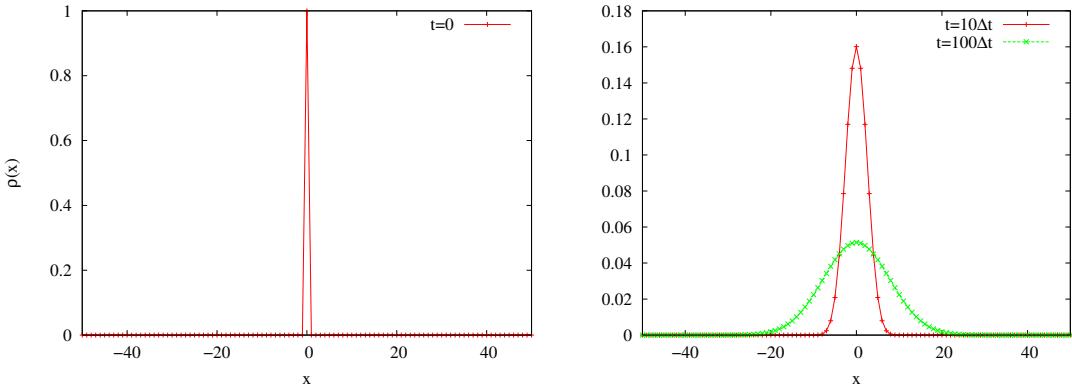
$$\Delta t \leq (\Delta x)^2/(2D) \quad (2.38)$$

Numeričko rješenje koje je dobiveno korištenjem izraza (2.36) prikazano je na Crt. 2.9 i 2.10 za nekoliko vremenskih koraka. Na početku smo pretpostavili da je gustoća nula svuda osim u ishodištu, $x = 0$. Razlika dvaju crteža je u vrijednosti vremenskog pomaka Δt . Na Crt. 2.9, kad je izabran vremenski pomak koji granično zadovoljava uvjet za stabilnost (2.38) dobiveno je da gustoća naizmjenično poprima pozitivne vrijednosti i nulu. To je posljedica vrijednosti vremenskog pomaka i naše početne raspodjele koja je nula svuda osim u ishodištu. Inače je poželjno u numeričkom rješavanju parcijalnih diferencijalnih jednadžbi odabrati vremenski pomak koji je manji od karakteristične skale promatranog problema. Na Crt. 2.10 vidimo da se navedeni efekti ne pojavljuju za manje vremenske korake. S povećanjem vremena vidimo da se profil gustoće širi. Posebno, kad se vrijeme poveća 10 puta, širina profila gustoće proširi se otprilike 3 puta što i očekujemo kod difuzije.



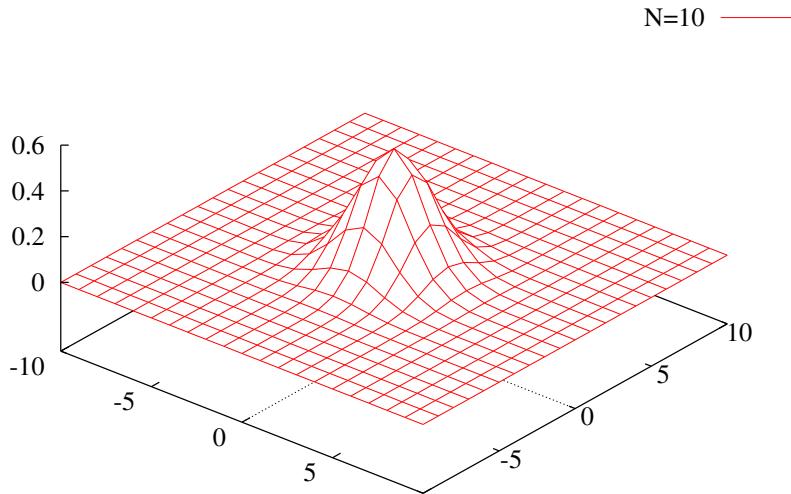
Crtež 2.9: Vremenska evolucija za difuzijsku jednadžbu u jednoj dimenziji. Prostorni korak je $\Delta x = 1$ pa se gustoća računa samo u točkama $x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ U ovom smo primjeru izabrali $D = 1$ i $\Delta t = 0.5$, s čim je uvjet za stabilnost zadovoljen sa znakom jednakosti.

Numerički pristup difuzijskom problemu koji smo ovdje koristili općenit je i može se koristiti u dvije i tri dimenzije. Za numerički stabilan proračun potrebno je koristiti još manje vremenske korake nego u jednoj dimenziji. Ovdje međutim nećemo ulaziti u detalje. U primjeru vrhnja u šalici kave sve su čestice u 3×3 kvadratu oko ishodišta. Profil gustoće tada se širi



Crtež 2.10: Vremenska evolucija za difuzijsku jednadžbu u jednoj dimenziji. Prostorni korak je $\Delta x = 1$ pa se gustoća računa samo u točkama $x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. U ovom smo primjeru izabrali $D = 1$ i $\Delta t = 0.3$, s čim je uvjet za stabilnost zadovoljen sa znakom nejednakosti.

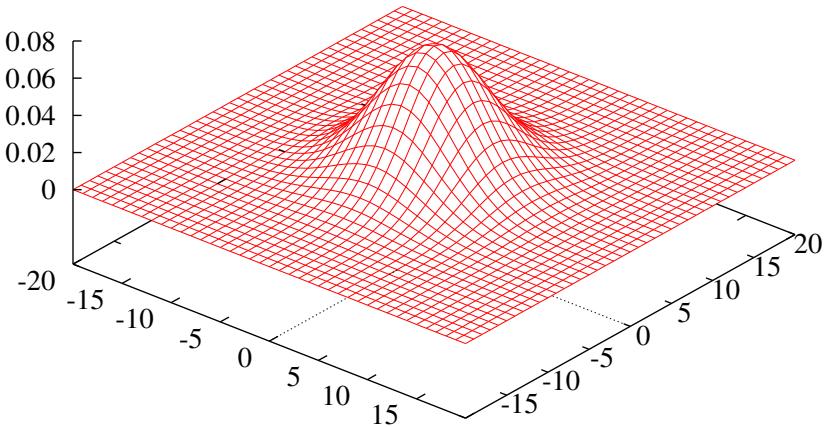
s vremenom na približno sferno simetričan način. Rezultati numeričkog rješenja difuzijske jednadžbe nakon 10,100 i 1000 koraka prikazani su na crtežima 2.11 - 2.13. Uočite različite raspone x i y osi.



Crtež 2.11: Vremenska evolucija izračunata iz difuzijske jednadžbe u dvije dimenzije. Prikazan je rezultat nakon $t = 10\Delta t$. Parametri koji su korišteni u proračunu su $\Delta x = 1$, $D = 1$ i $\Delta t = 0.1$.

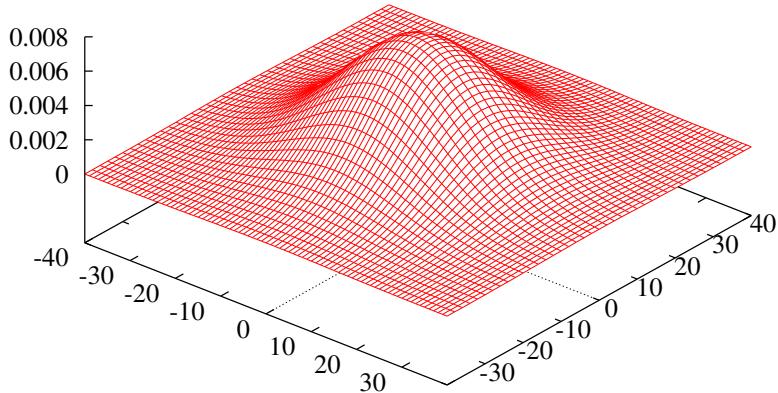
Kako bismo vezu između difuzije i slučajnog hoda učinili još eksplicitnijom promotrit ćemo isti problem vrhnja u kavi korištenjem slučajnog hoda. Uzmimo veliki broj šetača koji svi kreću iz ishodišta. Ti šetači odgovaraju česticama vrhnja tek nakon što su stavljene u kavu. Da bismo dobili profil gustoće vrhnja u $t = 10\Delta t$, trebamo izračunati raspodjelu vjerojatnosti šetača nakon n koraka. Odnosno, pustit ćemo da svaki šetač načini n koraka jedinične duljine te ćemo zabilježiti položaj šetača x . Zatim ćemo konstruirati histogram položaja šetača kao funkciju od x . Navedeni histogram predstavlja traženu raspodjelu vjerojatnosti, odnosno profil

N=100 —————



Crtanje 2.12: Vremenska evolucija izračunata iz difuzijske jednadžbe u dvije dimenzije. Prikazan je rezultat nakon $t = 100\Delta t$. Parametri koji su korišteni u proračunu su $\Delta x = 1$, $D=1$ i $\Delta t=0.1$.

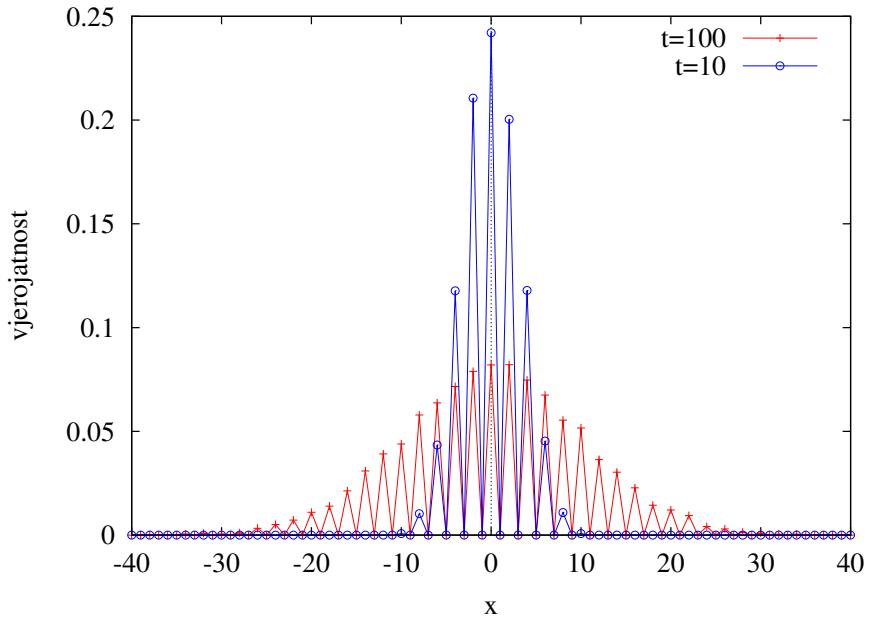
N=1000 —————



Crtanje 2.13: Vremenska evolucija izračunata iz difuzijske jednadžbe u dvije dimenzije. Prikazan je rezultat nakon $t = 1000\Delta t$. Parametri koji su korišteni u proračunu su $\Delta x = 1$, $D=1$ i $\Delta t=0.1$.

gustoće.

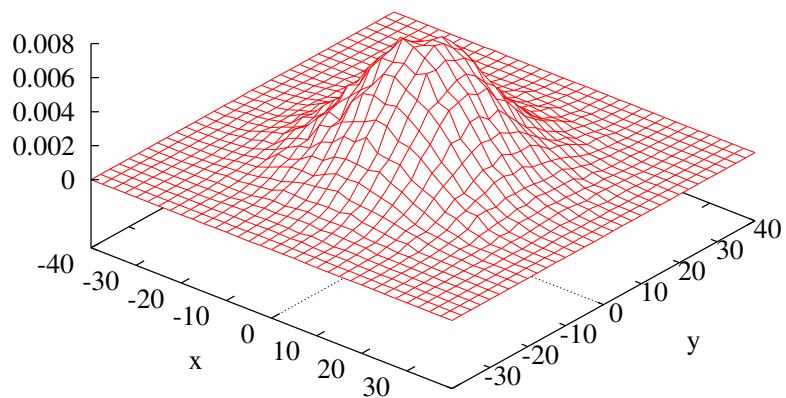
Na crtežu 2.14 prikazani su rezultati za jednodimenzionalni slučaj, dobiveni korištenjem 1000 šetača, nakon 10 i 100 koraka. Na prvi pogled može se učiniti čudnim što je vjerojatnost pronalaženja šetača na neparnim točkama rešetke jednaka nuli. Treba međutim uočiti da ako šetač krene iz ishodišta i načini paran broj koraka, nužno mora završiti na parnoj točki rešetke.



Crtež 2.14: Distribucija šetača u slučajnom hodu u jednoj dimenziji. 1000 šetača krenulo je iz ishodišta, a prikazani su rezultati nakon 10 i 100 koraka.

Trebali bismo stoga učiniti prosjek preko susjednih točaka rešetke. U svakom slučaju, i ovdje uočavamo Gaussovsko širenje raspodjele s povećanjem vremena, kao što smo i očekivali iz analogije s difuzijom.

Rezultati ekvivalentne simulacije u dvije dimenzije prikazani su na crtežu 2.15. Korišteno je 10^5 šetača, a prikazana je raspodjela vjerojatnosti šetača nakon 100 koraka.



Crtež 2.15: Distribucija šetača u slučajnom hodu u dvije dimenzije. 10^5 šetača krenulo je iz ishodišta, a prikazana je raspodjela vjerojatnosti šetača nakon 100 koraka.

Zadatak 2.3.

Simulirajte slučajni hod u tri dimenzije, pri čemu dozvolite šetaču da čini jedinične korake u slučajnim smjerovima; odnosno nemojte ograničiti šetača samo na pomake po diskretnoj rešetki. Pokažite da je rezultantno gibanje još uvijek difuzno, tj. $\langle r^2 \rangle \propto \sqrt{t}$. Pronađite vrijednost konstante proporcionalnosti.

Zadatak 2.4.

Simulirajte slučajni hod za koji vjerojatnosti za različite smjerove pomaka nisu jednake. Na primjer, promotrite jednodimenzionalni slučajni hod za koji je vjerojatnost pomaka na lijevo 0.25, a vjerojatnost pomaka na desno 0.75. U kojem je smislu gibanje još uvijek difuzno?

Zadatak 2.5.

Riješite numerički parcijalnu diferencijalnu jednadžbu za difuziju u dvije dimenzije. Počnite s izvodom diskretiziranog oblika jednadžbe, kao što je u jednoj dimenziji izraz (2.36). Odaberite početnu raspodjelu koja se prostire preko nekoliko točaka na dvodimenzionalnoj rešetki te ispitajte povećava li joj se širina proporcionalno s korijenom iz vremena.

2.3.2 Difuzija i entropija

Problem vrhnja u kavi koji smo uveli na početku ovog poglavlja ponovo ćemo razmotriti s gledišta neravnotežne statističke mehanike. Iskoristit ćemo ga kao primjer načina na koji se sustav približava ravnotežnom stanju.

Početni uvjeti su nam dakle šalica crne kave s kapljicom vrhnja u sredini. Radi jednostavnosti, pretpostaviti ćemo dvodimenzionalnu pravokutnu šalicu u čijem centru se nalaze čestice vrhnja. U simulaciji pretpostavljamo da svaka od čestica izvodi dvodimenzionalni slučajni hod, pri čemu dozvoljavamo višestruku zauzetost nekog čvorova rešetke (naši bi rezultati kvalitativno bili jednaki i kada to ne bismo dozvolili). Na crtežu 2.16 prikazana je raspodjela čestica nakon $10, 10^2, 10^3, 10^4$ i 10^5 koraka. Kao što i očekujemo vrhnje se širi na način koji se čini difuzan. Prepostavili smo postojanje zidova na $x = \pm 400$ i $y = \pm 400$, tako da su čestice prisiljene boraviti u području prikazanom na crtežu.

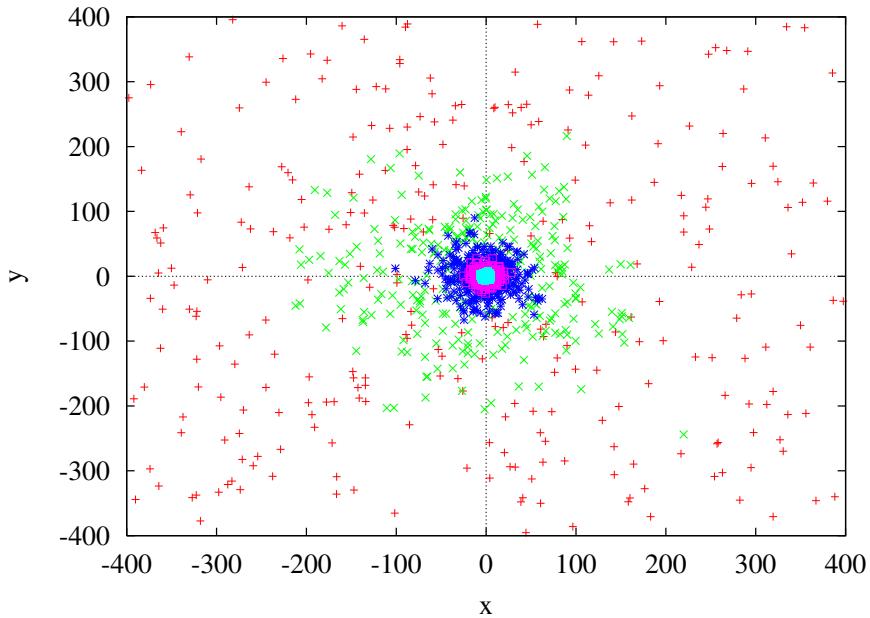
Dobiveni rezultati ekvivalentni su našem rješenju dvodimenzionalne difuzijske jednadžbe u prethodnoj cjelini. Ovdje želimo ići korak dalje te raspraviti vezu s drugim zakonom termodinamike i načinom na koji se sustav približava ravnotežnom stanju. Promotrimo stoga entropiju sustava. Grubo govoreći, entropija je mjera neuređenosti sustava. Savršeno uređen sustav ima entropiju nula, a neuređen ima veliku entropiju. Nadalje, iz statističke mehanike znamo da entropija zatvorenog sustava ili ostaje ista ili raste u vremenu.

Naš problem vrhnja u šalici kave, vrlo lijepo prikazuje navedene ideje. Na početku, sve čestice vrhnja nalaze se u malom području šalice, sustav je uređen i očekujemo malu entropiju. S protjecanjem vremena, čestice se raspoređuju po cijeloj šalici te njihov raspored postaje sve

neuređeniji. Ovo razmatranje možemo učiniti kvantitativnijim eksplicitnim proračunom entropije. Entropiju možemo izračunati iz njene statističke definicije. Entropija S je

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i, \quad (2.39)$$

gdje se sumira po svim mogućim stanjima sustava i , a P_i je vjerojatnost pronalaženja sustava u stanju i te uzimamo da je Boltzmannova konstanta jednaka 1. Navedenu ćemo definiciju primijeniti tako da naš sustav podijelimo u kvadratnu mrežu kao što je prikazano na Crt. 2.17. Mreža prikazana na crtežu nije vezana uz kvadratnu rešetku na kojoj se nalaze naši šetači. Ona je samo zgodan način da se podijeli prostor. Svaka dobivena ćelija je različito stanje u kojem se može pronaći čestica. Da bi se bolje pojmilo značenje izraza (2.39) prvo ćemo zamisliti sustav koji se sastoji od samo jedne čestice vrhnja. Stanje koje označavamo sa i nam znači da se čestica nalazi u ćeliji i . P_i je vjerojatnost pronalaženja čestice u ćeliji i u bilo kojem trenutku. Suma po i u izrazu (2.39) znači sumu po svim ćelijama rešetke. U simulacijama se tipično koristi veliki broj čestica, što samo znači da sve te čestice možemo iskoristiti u proračunu vjerojatnosti. Upotri-

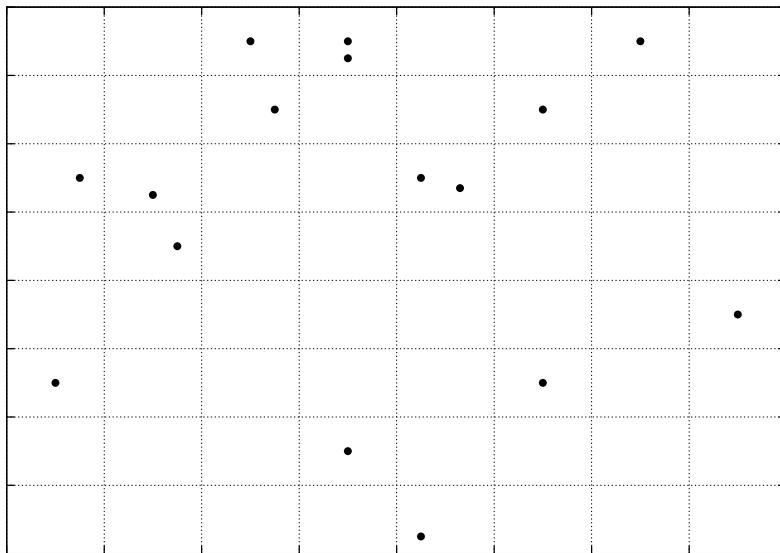


Crt. 2.16: Prikaz položaja šetača u slučajnom hodu u dvije dimenzije. 300 šetača krenulo je iz 3×3 rešetke oko ishodišta. Crtež prikazuje raspodjelu šetača nakon $10, 10^2, 10^3, 10^4$ i 10^5 koraka, krećući od uže prema široj raspodjeli.

jebit ćemo čestice iz dvodimenzionalnog slučajnog hoda kako bismo proračunali vjerojatnosti pronalaženja čestice u pojedinoj ćeliji te ćemo uz pomoć tih vjerojatnosti izračunati entropiju u danom trenutku (koraku slučajnog hoda). Konkretno $P_i = n/m$, gdje je n broj čestica u ćeliji i , a m ukupan broj čestica (šetača). Rezultati za entropiju prikazani su na Crt. 2.18. Dobiveno ponašanje u potpunosti je u skladu s našom intuitivnom definicijom entropije na primjeru vrhnja. Na početku simulacije, sustav je u uređenom stanju, s malom vrijednosti entropije. S porastom vremena (broja koraka) entropija se povećava te na kraju postiže konstantnu vrijednost, koja

nam ukazuje da je sustav postigao ravnotežno stanje.

Ovaj nam primjer predočava kako se sustav približava ravnoteži. Čestice se šire kako bi jednoliko popunile sva dostupna stanja (u ovom slučaju to odgovara dostupnom prostoru) te na taj način maksimiziraju entropiju. Tendencija ka maksimiziranju entropije nije ugrađena u mikroskopske jednadžbe gibanja. Pojavljuje se zato što sustav provodi vrijeme u svim dostupnim stanjima s jednakom vjerojatnosti. To napislijetku vodi na to da je vjerojatnost pronalaženja čestice u svakoj ćeliji jednaka. Ravnotežno stanje je ono u kojem sva dostupna stanja imaju jednaku vjerojatnost.



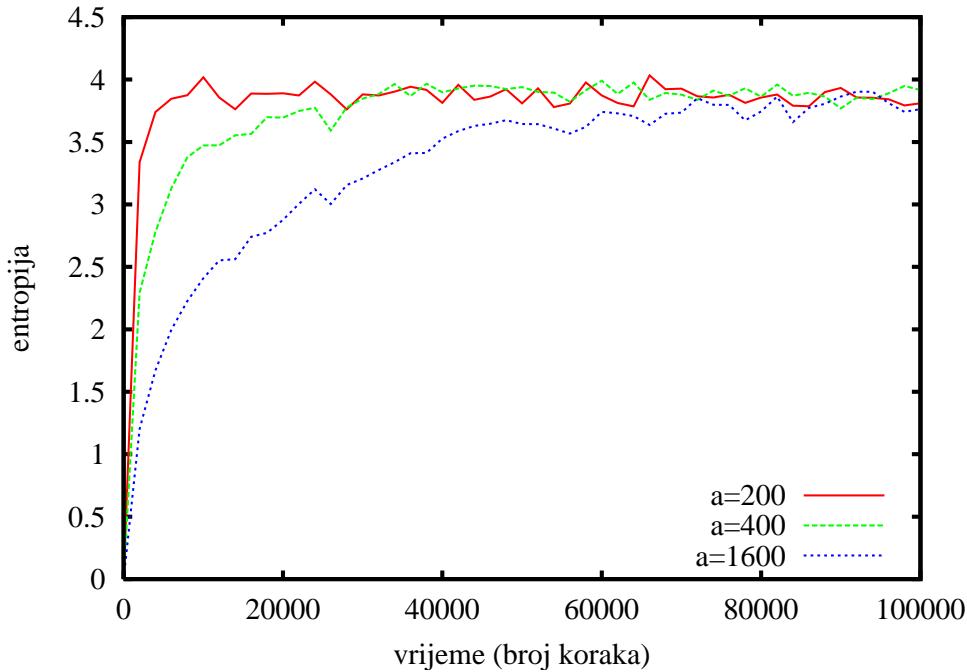
Crtež 2.17: Shematska podjela šalice kave u mrežu ćelija. Čestice su raspoređene po rešetki. P_i je vjerojatnost pronalaženja čestice u ćeliji i .

2.4 Modificirani slučajni hod

U modelima slučajnog hoda koje smo razmatrali do sada, svaki je korak bio u potpunosti neovisan o prethodnim koracima, što odgovara slučajnom, difuznom ponašanju. Postoje međutim fizikalni procesi za koje to nije prikladna pretpostavka te se stoga pojavljuje i niz varijanti slučajnog hoda koje uključuju neko ograničenje. Ovdje ćemo promotriti osnove samo nekih od navedenih modela, dok se više informacija može pronaći u dodatnoj literaturi [4, 5, 6].

2.4.1 Ograničeni slučajni hod

Kod ovog modela (*restricted random walk*) u slučajni hod uključuju takozvane "zamke". Promotrimo radi jednostavnosti jednodimenzionalnu rešetku sa mjestima zamki u $x=0$ i $x = a$, gdje je $a > 0$. Šetač počinje slučajni hod u $x = x_0$ ($0 < x_0 < a$), birajući u svakom koraku



Crtež 2.18: Entropija kao funkcija vremena (broja koraka u slučajnom hodu) za vrhnje koje se miješa u kavi za tri različite kvadratne šalice stranice a . Za proračun se koristila 8×8 rešetka.

jedinični pomak na lijevo ili desno s jednakom vjerojatnosti. Kad šetač naiđe na zamku, on nestaje. Uz pomoć Monte Carlo simulacije može se provjeriti da je srednje vrijeme potrebno da šetač stigne do zamke τ dano sa

$$\tau = (2D)^{-1}x_0(a - x_0) \quad (2.40)$$

D je koeficijent difuzije u odsutstvu zamki, a prosjek se uzima preko svih mogućih slučajnih hodova. Ovakav se model može koristiti u području fizike kondenzirane materije, specifično u razmatranju prijenosa energije u čvrstim tijelima. U jednom idealiziranom modelu čvrsto tijelo predstavljamo rešetkom s dvije vrste čvorova koje ćemo nazvati "domaćini" i "zamke". Foton se apsorbira na čvoru domaćina i pobudi atom ili molekulu domaćina. Energija pobuđenog stanja ili *eksciton* prenosi se na slučajan način na jednog od prvih susjeda domaćina, a sama se molekula domaćina vraća u osnovno stanje. Na ovaj se način eksciton šeta kroz rešetku sve dok ne stigne na čvor zamke, na kojem se događa kemijska reakcija. Model je relevantan i u drugim područjima znanosti, gdje je važno odrediti radiobu vremena do prvog prolaza neke prepreke ili zamke.

Osim zamki postoje i varijante slučajnog hoda koje uključuju reflektirajuće zidove. Šetač koji stigne do prepreke okreće se i nastavlja u suprotnom smjeru. Ograničenje može predstavljati i zahtjev da dvije čestice ne smiju zauzimati isto mjesto. Takav je primjer "lattice gas" model gdje se čestice mogu gibati samo po čvorovima rešetke, ali dvije čestice ne mogu zauzimati isti čvor. Relevantan fizikalni primjer je gibanje šupljina.

2.4.2 Ustrajan slučajni hod

Ustrajan slučajan hod (*persistent random walk* primjer je koreliranog slučajnog hoda koji uzima u obzir katkodosežne korelacije u smjeru gibanja. U većini slučajeva to znači veću vjerojatnost da šetač nastavi gibanje u istom (ili sličnom) smjeru kojeg je imao u prethodnom koraku. Dakle pomak, prijelaz ili vjerojatnost skoka ovisi o prethodnom koraku. Primjerice, ako je u 1D hodu učinjeno $N - 1$ koraka, vjerojatnost da N -ti korak bude u istom smjeru je α , a da bude učinjen u suprotnom smjeru je $1-\alpha$.

Modeli ustrajnog slučajnog hoda primjenjuju se u brojnim područjima znanosti. Jedan od primjera je hod u više stanja u kojem je stanje šetača definirano zadnjim prijelazom. Primjenjuje se na proučavanje difuzije u kromatografskom stupcu, koji služi za odvajanje sastojaka. Uzima se da molekula može biti u mobilnoj fazi, s brzinom gibanja $+v$, ili u zarobljenoj fazi. U svakom se koraku položaj molekule mijenja za $+v$ ili 0 (jer se prepostavlja neko jedinično vrijeme). Jednom kad se molekula nađe u mobilnoj fazi ona ima veću vjerojatnost da se zadrži u njoj i to se može modelirati s $\alpha > 0.5$ te istražiti ponašanje sustava. Eksperimentalno zanimljiva veličina koja se može proračunati je vjerojatnost da se u nekom vremenu (određenom broju koraka) molekula pomakne za udaljenost x .

2.4.3 Samoizbjegavajući slučajni hod

U samoizbjegavajućem slučajnom hodu (*self-avoiding random walk SAW*) šetač nestaje (briše se) ako pokuša presjeći dio već prijeđenog hoda. Postoji veliki interes za ovim modelom slučajnog hoda u istraživanju statističkih osobina konfiguracija fleksibilnih makromolekula u dobrim otapalima.

Promotrimo dugu fleksibilnu molekulu kao što je polimer. Polimer se sastoji od N dijelova koji se ponavljaju (monomeri), gdje je $N \gg 1$ ($N \sim 10^3 - 10^5$). Na primjer, polietilen se može prikazati kao $\dots \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\dots$. Detaljna struktura polimera važna je za mnoge praktične primjene. Ako želimo poboljšati izradu gume, ključno je dobro razumijevanje lokalnih gibanja monomera u lancu gume. Međutim, ako nas zanimaju opće osobine polimera, tada možemo zanemariti detalje strukture lanca.

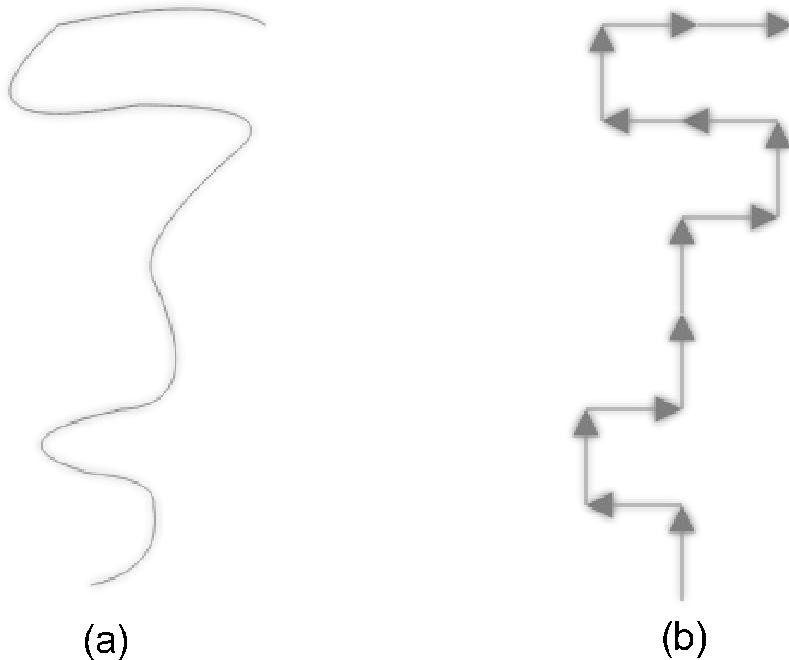
Promotrimo poznati primjer lanca polimera u dobrom otapalu: rezanac (komad tjestenine) u toploj vodi. Kratko vrijeme nakon što stavimo rezanac u vodu on postane fleksibilan i niti se sklupča u malu lopticu niti postane potpuno rastegnut. Umjesto toga poprimi nasumičnu strukturu koja je prikazana shematski na Crt. 2.19. Ako u vodu ne dodamo previše tjestenine, možemo reći da se rezanci ponašaju kao rijetka otopina polimera u dobrom otapalu. Rijetka otopina znači da možemo zanemariti efekte zapetljavanja rezanaca i razmatrati svaki rezanac neovisno. Prisustvo dobrog otapala implicira da se polimeri mogu slobodno gibati i poprimiti mnogo različitih konfiguracija.

Zanima nas model koji može opisati oblik polimera. Fundamentalna geometrijska osobina koja karakterizira polimer u dobrom otapalu je srednja kvadratna udaljenost dva kraja

polimera $\langle R_N^2 \rangle$, gdje je N broj monomera. Ovu ćemo veličinu označavati, radi jednostavnosti, samo sa R^2 . Poznato je da za rijetku otopinu polimera u dobrom otapalu vrijedi $R \sim N^\nu$, gdje je $\nu \approx 0.5874$.

Slučajni hod nam može pomoći u modeliranju polimera ako svaku vezu u polimeru zamislimo kao jedan korak slučajnog hoda. Polimeri su fleksibilni (kutevi između susjednih veza obično mogu poprimati različite vrijednosti) pa se u prvoj aproksimaciji uzima da je svaki korak neovisan o onom koji mu prethodi. Dodatno je pojednostavljenje postavljanje polimera na rešetku (vidi Crt. 2.19).

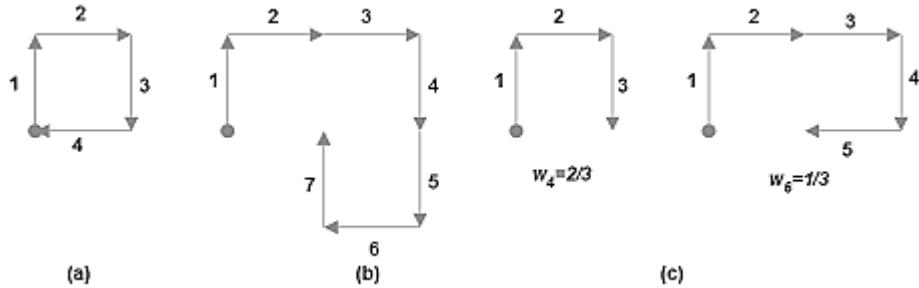
Za razliku od uobičajenog slučajnog hoda putanja molekule polimera ne može presjeći samu sebe. Samo jedan segment polimera može zauzimati neki dio prostora. Ovo ograničenje se naziva ponekad i uvjetom isključenog volumena, koji se ne pojavljuje u običnom slučajnom hodu. Također, svaki različiti SAW s istim brojem veza (koraka) mora imati istu vjerojatnost pojavljivanja. Skup svih takvih SAWova naziva se SAW ansambl.



Crtež 2.19: (a) Shematska ilustracija linearnog polimera u dobrom otapalu. (b) Primjer odgovarajućeg samoizbjegavajućeg slučajnog hoda na kvadratnoj rešetki.

Određivanje statističkih osobina SAW ansambla, koje se ponekad naziva SAW problem, rješava se obično korištenjem dva pristupa: *prebrojavanjem* i *simulacijom*. Kod "prebrojavanja" se izlistaju sve moguće konfiguracije u svakom koraku. S druge strane, u simulacijama se uzorkuje iz ansambla svih mogućih SAWova.

SAW se može simulirati na sličan način kao i običan slučajan hod, međutim treba pamtitи sve prethodne korake i voditi računa da nema presjecanja slučajnog hoda. Na prvi pogled to se čini jednostavno jer u svakom koraku biramo na slučajan način jedan od dostupnih susjednih čvorova i prekidamo hod kad više nema dostupnih čvorova koji bi bili u skladu sa zahtjevom da se hod ne presijeca. U ovom pristupu postoji jedna suptilna greška. Naime, za polimere u



Crtež 2.20: Primjeri samoizbjegavajućeg hoda na kvadratnoj rešetki. Ishodište je označeno punim krugom. (a) Hod sa $N=3$. Prikazani četvrti korak je zabranjen. (b) $N=7$ hod koji vodi na presijecanje u sljedećem koraku; težina $N=8$ koraka je nula. (c) Dva primjera težine hodova u metodi obogaćivanja.

otopini u ravnoteži, sve moguće SAW konfiguracije događaju se s jednakom vjerojatnosti. S pristupom u kojem SAW-ovi jednostavno rastu kao što je opisano ranije, rezultirajući ansambl ne zadovoljava taj uvjet. Da bi se postigao taj uvjet sljedeći se korak mora uvijek birati između svih mogućih smjerova, a ako se završi na presjecanju čitav se hod odbacuje i počinje se s novim. Primjer hoda, koji je prekinut već u četvrtom koraku, vodi na samo-presijecanje koje je prikazano na Crt. 2.20a. Ovakav pristup uzorkovanja svih mogućih smjerova izrazito je neefikasan i vodi na izrazitu veliku količinu CPU vremena za tipične simulacije.

Uvjet samoizbjegavanja utječe i na veličinu SAW-a. U usporedbi s običnim slučajnim hodom, u prosjeku će se SAW šetaču u danom vremenu više udaljiti od početne točke. Srednja kvadratna udaljenost od početne točke $\langle R^2 \rangle$ za veliki t ima ponašanje

$$\langle R^2 \rangle \sim At^{2\nu} \quad (2.41)$$

gdje je eksponent ν (Floryev eksponent) za SAW u 2D $3/4$, a približno $3/5$ u 3D.

U cilju postizanja efikasnijih simulacija razvijen je niz takozvanih metoda 'obogaćivanja'. Ovdje ćemo promotriti relativno jednostavan algoritam koji su predložili Rosenbluth i Rosenbluth, a u kojem se uz svaki hod od N koraka vezuje i težinska funkcija $w(N)$. Budući da je prvi korak (npr. na sjever) uvijek moguć, imamo $w(1) = 1$. Kako bi se sve dozvoljene konfiguracije za dani N jednako brojale, težine $w(N)$ za $N > 1$ određuju se sukladno sljedećim mogućnostima:

Rosenbluth i Rosenbluth algoritam za $w(N > 1)$ u SAW-u

1. Ako sva tri moguća koraka krše zabranu presijecanja (npr. kao na Crt. 2.20b), hod se poništava s težinom $w(N)=0$, a novi se hod generira na ishodištu.
2. Ako su sva tri koraka moguća, $w(N) = w(N - 1)$.
3. Ako je samo m koraka moguće uz $1 \leq m < 3$ (npr. kao na Crt. 2.20c), tada je $w(N) = (m/3)w(N - 1)$, a jedan od mogućih m koraka bira se na slučajan način.

Tražena nepristrana vrijednost od $\langle R^2 \rangle$ dobije se računanjem težinskog prosjeka. Odnosno, pišemo

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\sum_i w_i(N) R_i^2}{\sum_i w_i(N)}, \quad (2.42)$$

gdje je R_i^2 vrijednost od R^2 dobivena u i -tom pokušaju. Pokazuje se da se na ovaj način još uvijek dosta SAW-ova prekida prije kraja i stoga se ne dobije dovoljno velik broj šetača za veliki N . Prellberg i Krawczyk uveli su daljnje poboljšanje koje je korišteno u izradi simulacije koja čini dio Open Source Physics STP paketa [7]. Srž metode je povećanje populacije šetača s velikim težinama i smanjivanje onih s malim. Koraci algoritma su:

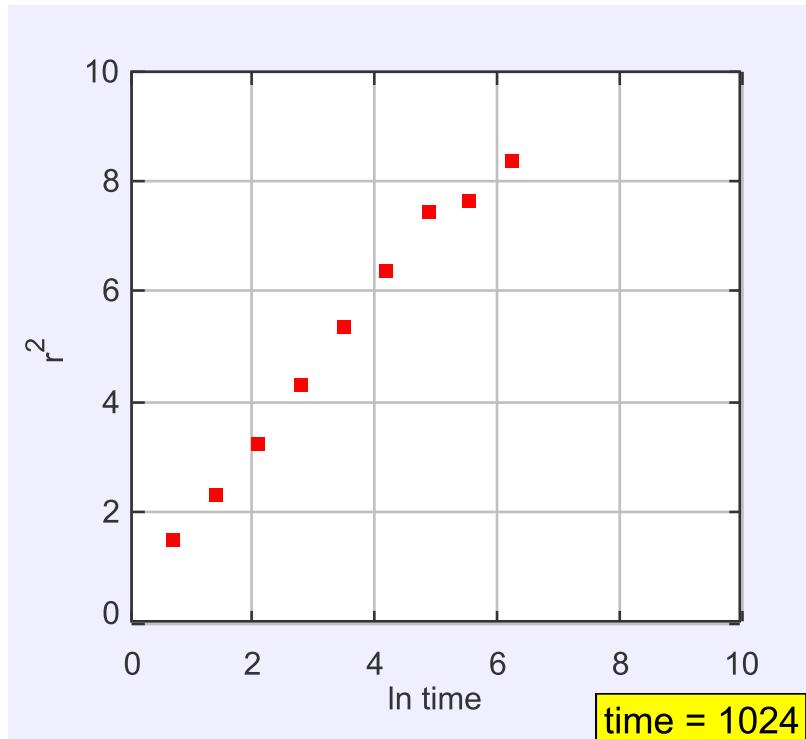
Prellberg i Krawczykijev SAW algoritam

1. Simulacija se započne sa skupom od n šetača označenih indeksom i . Svaki šetač dobije težinu $w_i = 1$. Svi se šetači stave u ishodište. Za svakog šetača napravi se lista posjećenih čvorova rešetke koja se osvježava tijekom simulacije.
2. U svakom koraku N , za svakog šetača odredi se broj dostupnih čvorova m za sljedeći korak. Šetač se s jednakom vjerojatnošću pomakne na jedan od tih čvorova. Težina se osvježi prema $w_i(N) = (m/3)w_i(N - 1)$ te se osvježi lista posjećenih čvorova rešetke.
3. Izračuna se prosječna težina $w_{sr} = \langle w_i(N) \rangle$ te omjer $r = w_i/w_{sr}$ za svakog šetača. Ukoliko je $r > 1$ napravi se c kopija toga šetača s težinom w_i/c , gdje je $c = \min(\text{int}(r), m)$. Ako je $r < 1$, navedeni se šetač uklanja s vjerojatnosti $1 - r$.
4. Izračunaju se prosjeci traženih veličina, primjerice srednja kvadratna udaljenost krajnje točke SAW hoda od ishodišta $\langle R^2 \rangle$.
5. Vratimo se na korak 2.

Na Crt. 2.21 dan je primjer ovisnosti $\langle R^2(N) \rangle$ o N za SAW hod sa 4000 šetača i ukupno 1024 koraka. Crtež je prikazan u logaritamskoj skali i pokazuje da je širenje SAW-a brže od jednostavnog slučajnog hoda. Ukoliko želimo odrediti eksponent ν točke za veće vrijednosti od N nisu pouzdane jer se pokazuje da nemaju dovoljan broj šetača. Korištenjem prvih sedam točaka na grafu dobiva se vrijednost $\nu = 0.72(2)$, koja je blizu poznate vrijednosti 0.75.

Zadatak 2.6.

Provedite simulaciju za brojeve šetača od 100 do nekoliko tisuća korištenjem Open Source Phyiscs paketa (OSP) [7]. Mijenjaju li se rezultati s brojem šetača? U OSP paketu računaju se zasebno $\langle x^2 \rangle$ i $\langle y^2 \rangle$. Postoji li statistički značajna razlika između njih?



Crtež 2.21: Ovisnost $\langle R^2(N) \rangle$ o N za SAW hod sa 4000 šetača i ukupno 1024 koraka. Korištene su simulacije Open Source Physics paketa [7].

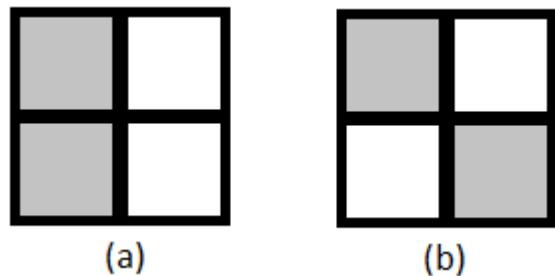
2.5 Perkolacija

Ako napunimo posudu s malim staklenim kuglicama i spojimo krajeve na bateriju, struja neće poteći i naš sustav je izolator. Pretpostavimo da zatim na slučajni način izaberemo jednu staklenu kuglicu i umjesto nje postavimo čeličnu. Naš bi sustav naravno još uvijek bio izolator. Ako bismo nastavili zamjenjivati staklene s čeličnim kuglicama, u nekom trenutku potekla bi struja kroz naš sustav. Zanima nas koliko je postotak čeličnih kuglica potreban da bi posuda postala vodljiva. Prijelaz iz izolatorsko u vodljivo stanje koji se događa porastom udjela čeličnih kuglica primjer je perkolacijskog faznog prijelaza.

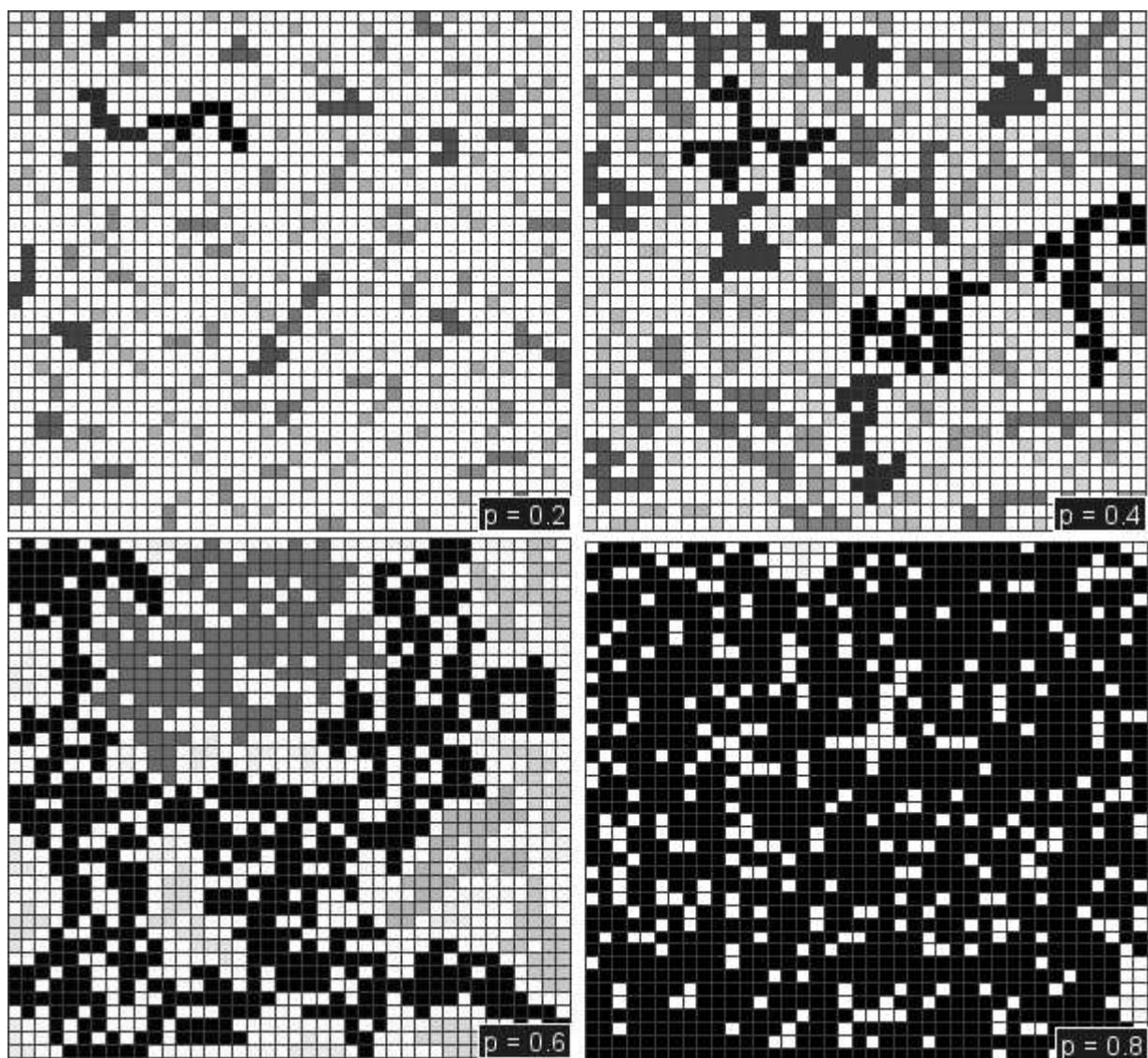
Postoji mnoštvo drugih primjera perkolacijskih faznih prijelaza; model perkolacije korišten je za razumijevanje toka ulja kroz porozne stijene, reakcija polimerizacije u kemiji, imunoloških reakcija i širenja epidemija, električne vodljivost amorfnih poluvodiča, ponašanja društvenih mreža i brojnih drugih pojava u prirodi i društvu.

Kako bismo uveli perkolaciju razmotrit ćemo dvodimenzionalnu rešetku gdje svaki položaj može biti u jednom od dva stanja, prazan ili zauzet. Pojedini položaj zauzet je s vjerojatnosti p te ne ovisi o stanju susjeda. Ovaj model perkolacije naziva se položajna (*site*) perkolacija. Zauzeta mjesta čine nakupine (*clusters*), koje predstavljaju grupe zauzetih susjednih mesta. Primjeri položajnih perkolacijskih nakupina dani su na Crt. 2.22.

Jednostavan način za proučavanje perkolacije je generiranje slučajnog broja r iz jednolike razdiobe u intervalu $0 \leq r \leq 1$ za svaki položaj na rešetki. Pojedino mjesto rešetke označimo zauzetim ako je $r \leq p$. Na Crt. 2.23 prikazani su primjeri perkolacijskih nakupina za nekoliko



Crtež 2.22: Primjer položajne perkolacijske nakupine na kvadratnoj rešetki linearne dimenzije $L = 2$. Dva najbliža susjedna zauzeta položaja (obojana) u (a) dio su nakupine veličine dva. Dva zauzeta položaja pod (b) nisu najbliži susjedi i ne pripadaju istoj nakupini; svaki položaj predstavlja nakupinu veličine jedan.



Crtež 2.23: 40×40 rešetka položaja zauzeta je s vjerojatnosti p označenoj na svakom od crteža. Nakupine različitih veličina označene su različitim nijansama sive.

vrijednosti p . Za malu vjerojatnost zauzeća, kao što je $p = 0.2$, gotovo sva zauzeta mesta su

izolirana i većina nakupina ima veličinu 1. Kad se p poveća na $p = 0.4$, većina mesta povezana je s nekoliko drugih mesta i tipična nakupina sadrži 5-10 mesta. U slučaju $p = 0.8$, teško je pronaći neko mjesto koje nije dio velike nakupine. U stvari, za velike p , gotovo sva mesta pripadaju istoj nakupini, koja se proteže kroz cijelu rešetku. Najzanimljivija struktura pronalazi se za $p = 0.6$. Ovdje velik broj mesta pripada prilično velikim nakupinama, međutim te su nakupine često jedva povezane. Odnosno, uklanjanje samo jednog mesta drastično mijenja veličinu nakupine. Na Crt. 2.23, sa $p = 0.6$, jedna takva nakupina rasprostire se po cijeloj rešetki i dodiruje sve četiri stranice rešetke. Za rešetku koja ima takvu nakupinu kažemo da perkolira. U slučaju beskonačne rešetke takva bi nakupina bila beskonačna. Uobičajeno je stoga čak i kad se radi o konačnim rešetkama govoriti o beskonačnim nakupinama (u engleskom se koristi naziv *spanning cluster*). U mnogim se situacijama za definiciju beskonačne nakupine koristi zahtjev da nakupina dodiruje dvije suprotne stranice rešetke.

Budući da za male p ne postoji beskonačni klaster, a postoji za p blizu 1, mora postojati neka međuvrijednost od p za koju se po prvi put pojavljuje beskonačna nakupina. U granici beskonačne rešetke pokazuje se da postoji dobro definirana vjerojatnost perkolacijskog praga p_c takva da:

- za $p < p_c$ u sustavu postoje samo konačne nakupine;
- za $p > p_c$ postoji beskonačna nakupina;
- za $p = p_c$ beskonačna nakupina postoji s vjerojatnosti većom od nule i manjom od jedinice.

Pokazuje se da je prijelaz iz stanja bez beskonačne nakupine u stanje beskonačne nakupine primjer faznog prijelaza drugog reda. On uključuje prijelaz iz makroskopski povezane faze, u kojoj se jedna nakupina proteže kroz cijeli sustav u nepovezanu fazu koja sadrži samo male nakupine koje se ne protežu kroz sustav. Blizu tog prijelaza različite osobine sustava pokazuju singularno ponašanje, a ti se singulariteti tipično opisuju matematički zakonima potencije.

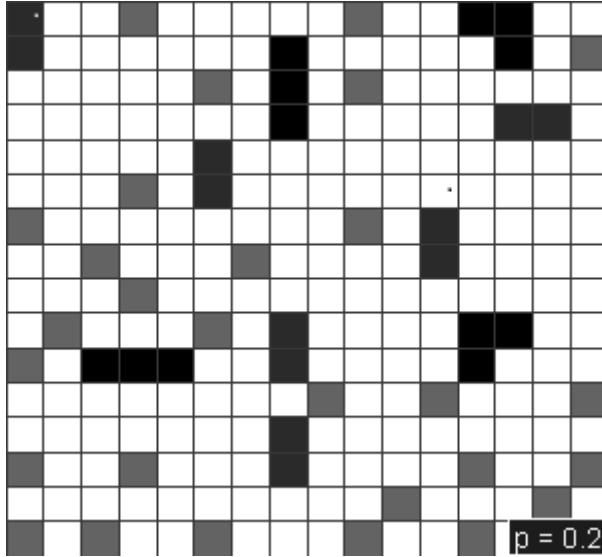
Za daljnja razmatranja potrebno je definirati parametar reda, veličinu koja iščezava za $p < p_c$, a različita je od nule za $p \geq p_c$. Prikidan izbor parametra reda za perkolaciju je P_∞ , vjerojatnost da je zauzeto mjesto dio beskonačne nakupine. Za danu konfiguraciju P_∞ možemo izračunati iz njegove definicije:

$$P_\infty = \frac{\text{broj mesta u beskonačnoj nakupini}}{\text{ukupni broj zauzetih mesta}}. \quad (2.43)$$

Za $p < p_c$ beskonačni klaster ne postoji pa je $P_\infty = 0$. (Konfiguracije koje se protežu kroz cijelu rešetku postoje i za $p < p_c$, kao primjerice jedan stupac zauzetih stanja. Međutim, njihova je vjerojatnost tako mala da se u granici beskonačne rešetke mogu zanemariti.) Za $p = 1$, P_∞ ima maksimalnu vrijednost jedan, jer postoji samo beskonačna nakupina. Sve ove osobine pokazuju da je P_∞ razuman odabir parametra reda. Za izračun P_∞ potrebno je uzeti prosjek preko svih

mogućih konfiguracija za danu vrijednost od p . Više se informacija može dobiti iz distribucije veličine klastera $n_s(p)$ koja se definira kao

$$n_s(s) = \frac{\text{prosječni broj nakupina veličine } s}{\text{ukupni broj mesta rešetke}}. \quad (2.44)$$



Crtež 2.24: 16×16 rešetka čiji su položaji zauzeti s vjerojatnosti $p = 0.2$. Nakupine različitih veličina označene su različitim nijansama sive.

Za $p \geq p_c$, beskonačna se nakupina isključuje iz proračuna n_s . Iz povjesnih razloga, veličina nakupine se odnosi na broj mesta u nakupini, a ne na njenu prostornu veličinu. Npr. na Crt. 2.24 vidimo da je $n_s(1) = 30/256$, $n_s(2) = 6/256$ i $n_s(3) = 4/256$ za $p=0.2$ i nula za ostale veličine za odabranu probnu konfiguraciju na 16×16 rešetki uz $p = 0.2$.

S obzirom da je $N \sum_s s n_s$ jednako ukupnom broju zauzetnih mesta, veličina

$$w_s = \frac{s n_s}{\sum_s s n_s} \quad (2.45)$$

je vjerojatnost da je slučajno izabrano zauzeto mjesto dio klastera sa s mesta. Srednja veličina klastera definira se kao

$$S(p) = \sum_s s w_s = \frac{s^2 n_s}{\sum_s s n_s}. \quad (2.46)$$

Prethodna suma uključuje samo konačne klastere. Na primjer, težine koje odgovaraju klasterima na Crt. 2.24 su $w_s(1) = 30/54$, $n_s(2) = 12/54$ i $n_s(3) = 12/54$ i stoga je $S = 90/54$.

Svakoj nakupini možemo pridružiti i karakterističnu linearnu dimenziju ili duljinu povezanosti $\xi(p)$. Jedan način na koji je to moguće napraviti je preko definicije radiusa okretanja (*radius of gyration*) R_s nakupine od s čestica

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2, \quad \bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i, \quad (2.47)$$

gdje je \mathbf{r}_i je položaj i -tog mjesta u istoj nakupini. Veličina $\bar{\mathbf{r}}$ predstavlja centar mase (geometrijski centar) nakupine. Iz (2.47) vidimo da je R_s korijen srednjeg kvadrata radiusa nakupine mјerenog u odnosu na njen centar mase.

Duljina povezanosti nakupine ξ može se definirati kao prosjek preko radiusa okretanja svih konačnih klastera. Želimo pronaći prikladan način za proračun prosjeka od ξ . U tu svrhu, promotrimo položaj u nakupini koja sadrži s položaja. Taj je položaj povezan sa $s - 1$ drugih položaja i srednji kvadrat udaljenosti do tih položaja je reda veličine R_s^2 . Vjerovatnost da neki položaj pripada nakupini od s položaja je $w_s = sn_s$. Ova razmatranja nam sugeriraju da je razumna definicija od ξ

$$\xi^2 = \frac{\sum_s (s-1) w_s \langle R_s^2 \rangle}{\sum_s (s-1) w_s}, \quad (2.48)$$

gdje je $\langle R_s^2 \rangle$ prosjek od R_s^2 po svim nakupinama od s mjesta. Kako bismo pojednostavnili izraz za ξ^2 , pišemo s umjesto $s - 1$ i stavljamo $w_s = sn_s$

$$\xi^2 = \frac{\sum_s s^2 n_s \langle R_s^2 \rangle}{\sum_s s^2 n_s}, \quad (2.49)$$

a suma ide samo po konačnim klasterima.

Za izračun prethodno definiranih veličina potrebno je odrediti koji položaj pripada kojoj nakupini. Također potrebno je odrediti i vjerovatnost za koju se pojavljuje beskonačna nakupina p_c , što uključuje globalno ispitivanje cijelog sustava. Informacija o tome proteže li se nakupina kroz cijeli sustav raspoređena je po cijeloj rešetki. Problem možemo rješavati vizualno, korištenjem našeg mozga kao analizatora uzorka. Pokazuje se da to funkcioniра dosta dobro do rešetki dimenzija 50×50 , međutim može biti dosta naporno. Razvijeni su stoga mnogi algoritmi za označavanje klastera. Veći broj nalazi se u referencama, a u dodatku opisujemo Newmann-Ziff algoritam koji je korišten u Java Simulations for Statistical and Thermal Physics unutar Open Source Phyiscs projekta (OSP) [7]. Simulacija perkolacije unutar navedenog paketa prikazuje rešetku za svaki pokušaj, a također i srednju veličinu nakupine $S(p)$, vjerovatnost nastajanja beskonačne nakupine P_{span} , vjerovatnost da je zauzeti položaj dio beskonačne nakupine P_∞ te distribuciju srednjih veličina klastera n_s . Algoritam je dan kao:

Newmann-Ziff algoritam

1. Položaji rešetke zauzimaju se s vjerovatnosti p . Zauzeće pojedinog položaja neovisno je o zauzeću svih ostalih položaja.
2. Korištenjem Newman-Ziff algoritma identificiraju se nakupine.
3. Vjerovatnost da položaj bude u beskonačnoj nakupini, vjerovatnost beskonačne nakupine i srednja veličina nakupine računaju se kao funkcija od p .
4. Računa se razdioba veličina nakupina za izabrani p .
5. Ponavljanju se koraci 1-4 i računaju prosjeci izvršenih realizacija rešetke.

Zadatak 2.7.

1. Prikupite podatke za P_∞ , $S(p)$ i $P_{span}(p)$. Promotrite veličine rešetke $L = 8, 32, 128$ i 256 te izračunajte prosjek od barem 100 konfiguracija. Kako se mijenja kvalitativno ponašanje ovih veličina sa L ? Raspravite kvalitativno ponašanje P_∞ i $S(p)$ sa p za najveću rešetku koju možete simulirati u razumnom vremenu.
2. Za koju vrijednost od p je $P_{span} = 0.5$ za pojedini L ? Nazovimo tu vrijednost $p_c(L)$. Kako $p_c(L)$ ovisi o L ? Ekstrapolirajte rezultate za $p_c(L)$ u $L \rightarrow \infty$. Na primjer, pokušajte prilagoditi svoje podatke za $p_c(L)$ obliku $p_c(L) = p_c - cL^{-x}$, gdje su p_c , c i x parametri. S obzirom da najvjerojatnije nećete imati dovoljno podataka za određivanje sva tri parametra s prihvatljivom točnosti, stavite $x = 3/4$ i ponovite prilagodbu podataka. Koliko su dobiveni rezultati osjetljivi na vrijednost x -a?
3. Promotrite razdiobu veličina klastera $n_s(p)$. Smanjuje li se n_s brže za $p = p_c$ ili za $p \neq p_c$? Zašto se podaci za n_s toliko puno rasipaju za veliki s ? Nacrtajte $\ln n_s$ kao funkciju s te $\ln n_s$ kao funkciju $\ln s$ za svaku vrijednost od p . Koji oblik se bolje prilagođava podacima? Prepostavite da zakon potencije vrijedi za s manji od neke vrijednosti s' . Procijenite s' kao funkciju od p i pokažite da divergira kad $p \rightarrow p_c$.

2.5.1 Kritični eksponenti

Različite faze materije poznate su nam iz našeg svakodnevnog iskustva. Većini je najbliži primjer vjerojatno voda koja može postojati u plinovitom, tekućem i krutom stanju. Voda mijenja fazu pri dobro definiranoj temperaturi i tlaku; primjerice prijelaz iz leda u vodu događa se pri atmosferskom tlaku na temperaturi 0°C . Takav prijelaz je primjer termodinamičkog faznog prijelaza. Većina tvari također ima kritičnu točku. Primjerice, iznad nekog tlaka i temperature nije moguće razlikovati tekućinu i plin.

Drugi primjer kritične točke pojavljuje se u magnetskim sustavima na Curievoj temperaturi T_c kod nultog magnetskog polja. U poglavlju 3.4 uz pomoć Monte Carlo simulacija promotrit ćemo ponašanje magnetskih sustava blizu magnetske kritične točke.

Perkolacija predstavlja geometrijski fazni prijelaz kojem su osobine kvalitativno slične osobinama termodinamičkih prijelaza. U blizini kritične točke, kvalitativno ponašanje sustava vođeno je pojavom dugodosežnih korelacija.

Bitna fizika blizu perkolacijskog praga (koristi se i izraz prekolacijska granica) vezana je uz postojanje velikih nakupina. Primjerice, u zadacima smo vidjeli da za $p \neq p_c$, n_s brzo opada sa s . Međutim, za $p = p_c$ ovisnost n_s o s kvalitativno se razlikuje, jer n_s puno sporije opada sa s . Različito ponašanje n_s -a proizlazi iz postojanja nakupina na svim skalamama duljine, beskonačne nakupine i nakupina svih konačnih veličina. Na Crt. 2.25 prikazana je srednja duljina povezanosti $\xi(p)$ za rešetku sa $L = 128$. Vidimo da poprima konačne vrijednosti, ali i

da pokazuje jasan maksimum za $p \approx p_c$. Također, znamo da je $\xi(p = p_c) \approx L$ i stoga divergira kad $L \rightarrow \infty$. Ova kvalitativna razmatranja vode nas na pretpostavku da u granici $L \rightarrow \infty$, $\xi(p)$ brzo raste u području $|p - p_c| \ll 1$.

Kvantitativno ponašanje $\xi(p)$ za p blizu p_c može se opisati uvođenjem kritičnog eksponenta ν preko izraza

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}. \quad (2.50)$$

Također, i druge veličine koje smo prije uveli ponašaju se prema zakonu potencije u kritičnom području blizu p_c .

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta, \quad (2.51)$$

$$S(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma}, \quad (2.52)$$

gdje su β i γ kritični eksponenti. Njihove vrijednosti u dvije dimenzije iznose $\beta = 5/36$, $\gamma = 43/18$ i $\nu = 4/3$. Također za $p = p_c$, $n_s \sim s^{-\tau}$, gdje je $\tau = 187/91$ još jedan kritični eksponent.

Budući da možemo simulirati samo konačne rešetke, direktna prilagodba mjerenih vrijednosti za ξ , P_∞ i S izrazima (2.50) - (2.52) ne bi dala dobu procjenu kritičnih parametara. Kad je p blizu p_c duljina povezanosti najvećeg klastera postaje usporediva sa L i na prirodu klastera utječe veličina sustava L . S druge strane, kad smo daleko od p_c , $\xi(p)$ je manja od L i stoga konačna veličina sustava ne utječe na određivanje ξ , kao ni na određivanje ostalih fizikalnih veličina. Slično ograničenje javlja se i kod proučavanja ostalih faznih prijelaza. Konačne rešetke ne mogu pokazati pravi fazni prijelaz koji karakteriziraju divergentne fizikalne veličine. Umjesto toga, ξ postiže konačni maksimum za $p = p_c(L)$.

Za određivanje kritičnih eksponenata koristi se metoda skaliranja konačne veličine (finite-size scaling) koju ćemo sada ukratko uvesti. Krenimo od kritičnog ponašanja za P_∞ . Ako je $\xi \gg 1$, ali mnogo manje od L očekujemo da izraz (2.51) vrijedi. Kad ξ postane usporediv sa L , ξ se više ne može značajno mijenjati i zakon potencije više nije primjenjiv. Kvalitativna promjena u ponašanju P_∞ i drugih fizikalnih veličina stoga nastaje za

$$\xi(p) \sim L \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad (2.53)$$

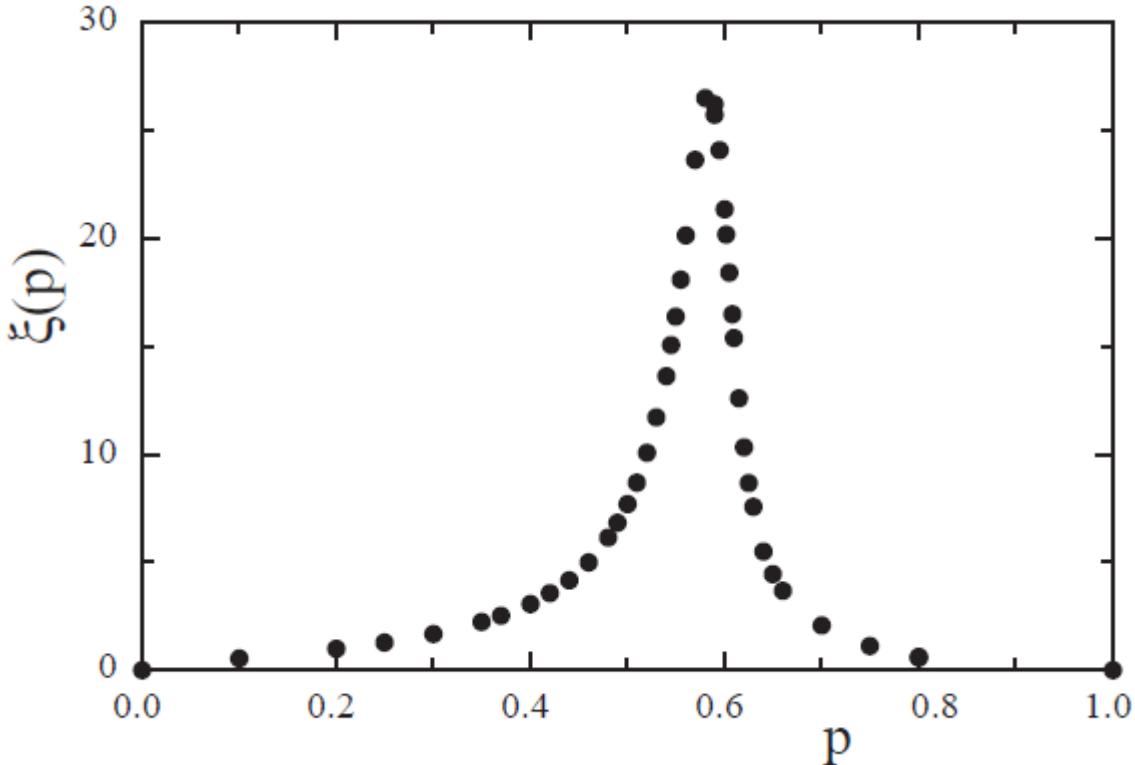
odnosno za

$$|p - p_c| \sim L^{-1/\nu}. \quad (2.54)$$

Razlika $|p - p_c|$ je udaljenost od perkolacijskog praga na kojoj se pojavljuju efekti konačne veličine sustava. Stoga, budući da su ξ i L otprilike iste veličine, možemo zamijeniti izraz (2.51) sa

$$P_\infty(p = p_c) \sim L^{-\beta/\nu} \quad (L \rightarrow \infty) \quad (2.55)$$

Iz prethodnog izraza možemo izračunati omjer β/ν . Generiramo perkolacijske konfiguracije za



Crtež 2.25: Ovisnost duljine povezanosti $\xi(p)$ o p za kvadratnu rešetku sa $L = 128$. Rezultati su nastali kao prosjek od 2000-6000 konfiguracija za svaku vrijednost od p . Uočimo da je ξ konačna za konačne rešetke. Crtež je preuzet iz Ref. [4]

$p = p_c$ za različite vrijednosti od L i analiziramo P_∞ kao funkciju od L . Ako su naše vrijednosti od L dovoljno velike, iz izraza (2.55) možemo procijeniti omjer β/ν . Slična se analiza može napraviti i za $S(p)$ i druge veličine od interesa.

Numerička vrijednost perkolačijskog praga ovisi o simetriji i dimenziji rešetke, primjerice $p_c \approx 0.5927$ za kvadratnu rešetku i $p_c = 1/2$ za trokutastu rešetku u dvije dimenzije. Važno je međutim naglasiti da vrijednosti kritičnih eksponenata ne ovise o simetriji rešetke te su neovisne i o postojanju rešetke. Naime, osim položajne perkolačije postoji i vezna te položajno-vezna perkolačija, kao i kontinuirana perkolačija. Kod vezne perkolačije nasumično se zauzimaju veze između čvorova na rešetki. Dvije zauzete veze pripadaju istoj nakupini ako su međusobno povezane neprekinutim nizom zauzetih veza. Ako su i položaji i veze nasumično raspoređeni govorimo o položajno-veznoj perkolačiji. Kod kontinuirane perkolačije položaji nisu nužno raspoređeni po čvorovima pravilne rešetke, a model se često naziva model švicarskog sira. Pokazuje se da sve ove vrste perkolačije pripadaju istoj klasi univerzalnosti i stoga imaju iste kritične eksponente. Vrijednosti eksponenata ovisne su međutim o dimenziji pa u tri dimenzije iznose $\beta = 0.41$, $\gamma = 1.80$, $\nu = 0.88$ te $\tau = 2.19$.

Zanimljivo je primijetiti i da je beskonačan klaster za $p = p_c$ fraktal koji se približava gustoći nula u granici beskonačne dimenzije sustava. Ako označimo sa M broj čestica u

beskonačnoj nakupini (nakupini koja se proteže preko cijele rešetke) tada za $p = p_c$ dobivamo $M \sim L^{d_f}$, gdje je d_f fraktalna dimenzija. Kažemo da je neki objekt fraktal ako mu je dimenzija različita od prostorne dimenzije. Više informacija o fraktalnoj prirodi beskonačne nakupine možete pronaći u referencama.

2.6 Radioaktivni raspad

2.6.1 Zakonitosti radioaktivnog raspada

Radioaktivni raspad jest spontani proces u kojem nestabilne atomske jezgre gube energiju u obliku čestica ili elektromagnetskog zračenja. Raspadi iste vrste čestica događaju se neovisno jedan o drugome. Što je dulji vremenski interval promatranja to se raspade više čestica neke vrste pa je vjerojatnost raspada *po čestici*

$$p = \lambda \Delta t \quad (2.56)$$

proporcionalna vremenskom intervalu Δt . Faktor proporcionalnosti λ zovemo konstanta raspada jer predstavlja veličinu konstantnu u vremenu t , odnosno vjerojatnost raspada *bilo koje čestice po jedinici vremena*. Međutim, λ je različit za različite jezgre i vrste raspada.

Kako vrijeme t protječe, smanjuje se broj radioaktivnih jezgri odnosno neraspadnutih čestica, $N(t)$. Kao posljedica navedenoga, broj raspada

$$-\Delta N(t) = -[N(t + \Delta t) - N(t)] \quad (2.57)$$

također opada s vremenom te nakon dovoljno dugo vremena ($t \rightarrow \infty$) teži prema 0. Statistički gledano

$$p = -\frac{\Delta N(t)}{N(t)} \quad (2.58)$$

što u kombinaciji s (2.56) za sustav velikog broja čestica ($N \rightarrow \infty$) i infinitezimalne promjene ($\Delta t \rightarrow 0$) prelazi u diferencijalnu jednadžbu

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = -\lambda dt \quad (2.59)$$

koja opisuje proces radioaktivnog raspada. Integracijom prethodnog izraza po vremenu dobivamo eksponencijalno opadanje neraspadnutih čestica

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.60)$$

s tim da je s $N_0 \equiv N(0)$ označen broj radioaktivnih elemenata u početnom trenutku $t = 0$.

Uz radioaktivni raspad vezuju se njemu karakteristični vremenski intervali. Naime, re-

cipročnoj vrijednosti konstante raspada odgovara **srednje vrijeme života** radioaktivnih jezgri istog tipa,

$$\tau \equiv \bar{t} = \frac{\int_0^\infty t \left| \frac{dN}{dt} \right| dt}{\int_0^\infty \left| \frac{dN}{dt} \right| dt} = \dots = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.61)$$

Nadalje, vrijeme poluraspada

$T_{1/2}$, odnosno period tijekom kojeg se raspade polovica početnog broja radioaktivnih elemenata, također možemo povezati s konstantom raspada. Prema (2.60)

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} \quad (2.62)$$

pa je vrijeme poluraspada

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \tau \ln 2. \quad (2.63)$$

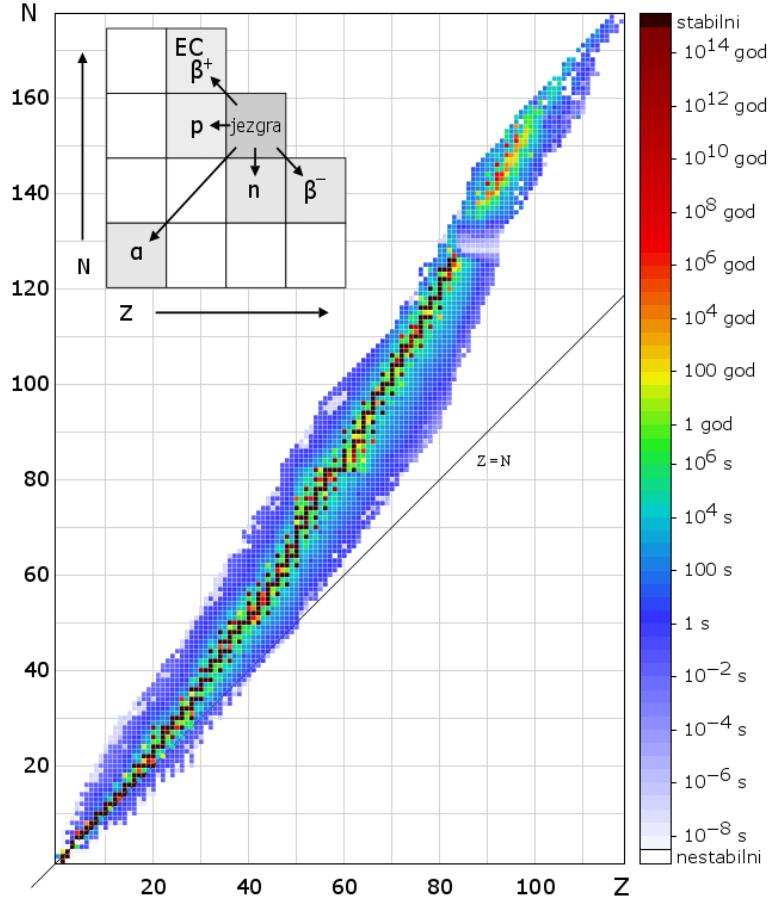
Prema tome svaka nestabilna čestica ima karakteristično vrijeme poluraspada. Za atomske jezgre tipično vrijeme poluraspada reda je veličine od 10^{-8} s do 10^{24} god, za subatomske čestice 10^{-24} s do 10^{-8} s. Primjer sporo raspadajuće jezgre je najzastupljeniji izotop urana $^{235}_{92}\text{U}$ čije je vrijeme poluraspada $4.468 \cdot 10^9$ god. Suprotno tome jezgra

^{5}He , koja se samo kratkotrajno javlja kao međuprodotekt nekih reakcija, ima netipično kratko vrijeme poluživota od 700 ys. Vrijeme poluraspada atomski jezgri ovisno je o broju protona(Z) i neutrona(N) te o njihovom međusobnom omjeru. Vrijednosti za razne izotope u ovisnosti o Z i N dane su na slici 2.26.

Aktivnost A radioaktivnog uzorka mjeri se brojem raspada u sekundi,

$$A = \left| \frac{dN(t)}{dt} \right| = \lambda N(t) \quad (2.64)$$

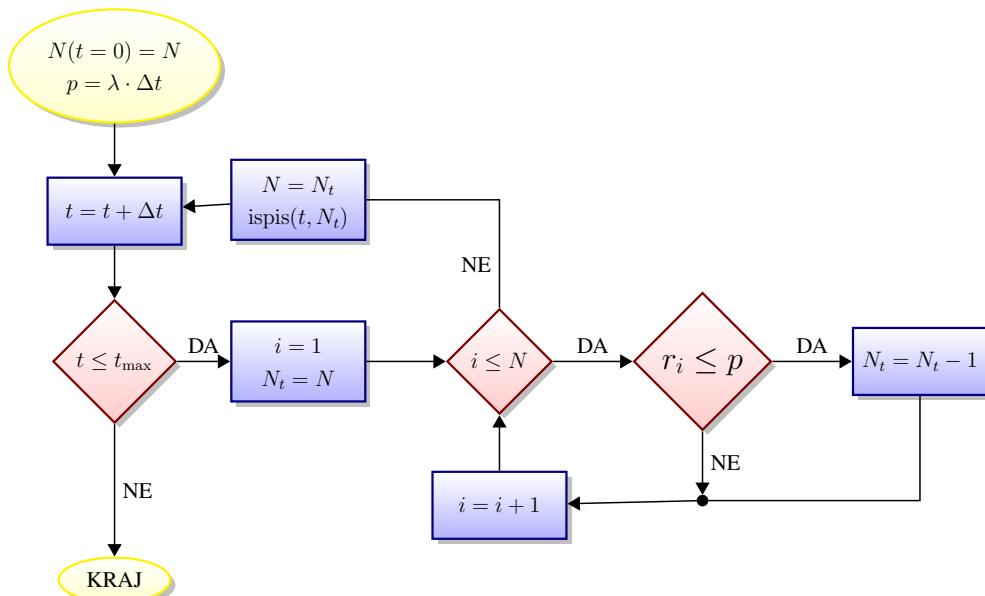
što se često izražava izvedenom SI jedinicom bekerel (Bq). Dakle, aktivnost od 1 Bq znači



Crtež 2.26: Vrijeme poluraspada jezgri od Z protona i N neutrona prikazano je gradijentom boja. Osnovne vrste radioaktivnih raspada pri kojima jezgra prelazi u neku novu uz emisiju naznačenih čestica prikazane su na podslici. Pomaci za jedan kvadrat odgovaraju promjeni nukleona za 1.

jedan radioaktivni raspad u sekundi. Često su aktivnosti uzoraka vrlo velike pa je u upotrebi i veća jedinica - kiri (Cu), koja je ekvivalentna $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq. Nadalje, zbog različite prodornosti različitih vrsta zračenja uvedena je apsorbirana doza koja je dana omjerom energije, koju putem ionizirajućeg zračenja apsorbira neko tijelo, i mase tog tijela te se mjeri u jedinicama grej (Gy). Ako se energija od 1 J apsorbira u 1 kg tvari govorimo o apsorbiranoj dozi od 1 Gy. Kako svaka vrsta zračenja ima drugačiji utjecaj na žive stanice, radi procjene bioloških učinaka, uvedena je i ekvivalentna doza. Ekvivalentnu dozu, čija je jedinica sivert (Sv), dobijemo množeći apsorbiranu dozu odgovarajućim faktorom Q .

2.6.2 Monte Carlo simulacija radioaktivnog raspada

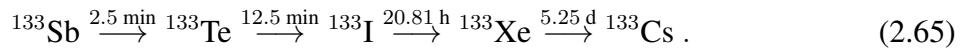


Crtež 2.27: Dijagram tijeka Monte Carlo simulacije radioaktivnog raspada $N(0)$ čestica tijekom vremena $t \leq t_{\max}$. U svakom vremenskom koraku $t/\Delta t$ za svaku česticu i odlučujemo hoćemo li je oduzeti od ukupnog broja neraspadnutih čestica $N(t) \equiv N_t$ tako da generiramo nasumični boj r i usporedimo s vjerojatnošću njenog raspada p .

Vjerojatnost raspada pojedine čestice dana je izrazom (2.56). Za λ uzimamo poznate eksperimentalno određene vrijednosti. Stoga je vremenski interval, tijekom kojega promatramo ovisnost broja neraspadnutih čestica $N(t)$, zgodno podijeliti na segmente duljine Δt te nakon svakog intervala oduzimati raspadnute čestice. Kako je za takvu diskretizaciju vremena vjerojatnost p konstantna, a svaka se čestica raspada neovisno o prisutnosti drugih, tada za procjenu raspada pojedine čestice možemo iskoristiti generator jednolikog slučajnog niza brojeva $\{r_i \in [0, 1] : i \in \mathbb{N}\}$. Naime, ako je $r_i \leq p$ tada se odabrana čestica raspada i pri svakom takvom događaju oduzimamo $N(t + \Delta t) = N(t) - 1$. Glađu ovisnost $N(t)$ o vremenu (manje stepeničastu) možemo dobiti birajući manje Δt . Monte Carlo simulacija radioaktivnog raspada $N(0)$ čestica prikazana je dijagramom tijeka na slici 2.27.

Primjer 2.1.

Nestabilni izotop indija In-134, čije je vrijeme poluraspada 140 ms, javlja se samo kao međuprodukt nuklearnih reakcija. U 72% slučajeva kombinacijom β^- i β^-n raspada prelazi u nestabilni izotop antimona ^{133}Sb te slijede ulančani β^- raspadi (iznad strelica su napisana vremena poluraspada prema podacima sa <http://periodictable.com/>)



Koristeći Monte Carlo metodu napravite simulaciju radioaktivnog raspada izotopa antimona ^{133}Sb . Uzmite da u početku imate 5000 neraspadnutih jezgri. ◀

MC simulacija koja tijekom vremena $t \in [0, t_{\max}]$ računa broj $N(t) \equiv N_t$ neraspadnutih jezgri ^{133}Sb , a čiji je pseudokod

Radioaktivni raspad

$$N(t = 0) = 5000$$

$$p = \lambda \Delta t$$

ispis(t, N)

$$\forall t \in [\Delta t, t_{\max}]$$

$$N_t = N$$

$$\forall i \in [1, N]$$

$$r_i = \text{rand}()$$

$$r_i \leq p \Rightarrow N_t = N_t - 1$$

$$N = N_t$$

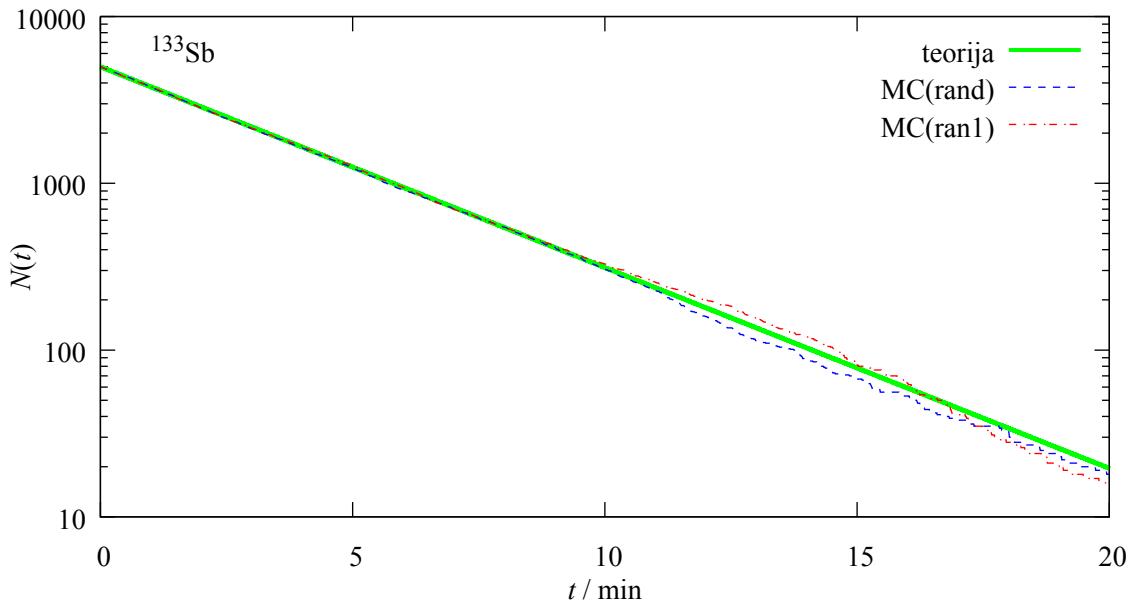
ispis(t, N)

daje rezultate prikazane na slici 2.28.

Rezultati primjera 2.1. prikazani su na slici 2.28. Rezultati MC simulacije dobro se slažu s teorijskom procjenom (2.60) za vrijednosti koje odgovaraju uvjetima pod kojima je dobivena teorijska procjena. Radi se o stohastičkom procesu pa ako želimo finije slaganje s analitičkim rezultatom, tada je za mali broj atoma potrebno raditi simulaciju koristeći više šetača (neovisnih sustava) i usrednjiti vrijednosti. U skalu s očekivanjem, nakon što protekne vrijeme $T_{1/2} = 2.5$ min, populacija neraspadnutih jezgri smanji se u pola.

Primjer 2.2.

Proširite MC kod iz prethodnog primjera tako da napravite simulaciju paralelno za više neovisnih sustava (šetača): 1, 10, 100 i 1000. Nakon svakog vremenskog koraka Δt pohranite prosječne vrijednosti od N_t . Usporedite kako relativne greške ovise o broju neraspadnutih atoma N_t i broju šetača w_{\max} (sustava). ◀



Crtež 2.28: Rezultati MC simulacije radioaktivnog raspada ^{133}Sb dobiveni korištenjem generatora nasumičnih brojeva rand iz C-biblioteke i ran1 iz Numerical Recipes uspoređeni su s teorijskim predviđanjem (2.60).

Radioaktivni raspad s više šetača

$$N(t = 0) = 5000$$

$$p = \lambda \Delta t$$

$\forall t \in [\Delta t, t_{\max}]$ //petlja po vremenima

$\forall w \in [1, w_{\max}]$ //petlja po šetačima - sustavima

$$N_t = N(w)$$

$\forall i \in [1, N(w)]$ //petlja po neraspadnutim atomima sustava w

$$r_i = \text{ran1}()$$

$$r_i \leq p \Rightarrow N_t = N_t - 1$$

$$N(w) = N_t$$

$$\Sigma N(w) = \Sigma N(w) + N(w)$$

ispis($\Delta t, \Sigma N(w) / w_{\max}$)

2.6.3 Lančani raspadi

Ako, kao produkt radioaktivnog raspada N_1 jezgri, nastane N_2 također nestabilnih jezgri, dolazi do lančanog raspada ili raspada u nizu:



Broj jezgri N_1 opadat će eksponencijalno prema (2.60),

$$N_1(t) = N_1(0)e^{-\lambda_1 t}, \quad (2.67)$$

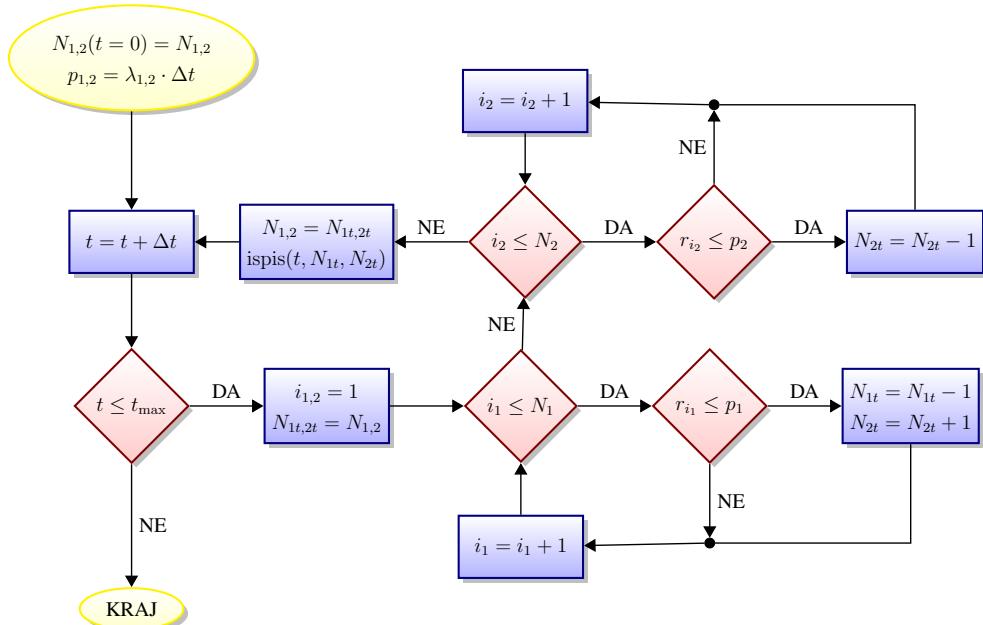
dok je broj neraspadnutih jezgri nestabilog produkta opisan složenijom diferencijalnom jednadžbom

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2.68)$$

zbog ovisnosti o raspadima populacije N_2 . Ako je $N_2(t = 0) = 0$, analitičko rješenje možemo napisati u obliku

$$N_2(t) = N_1(0) \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (2.69)$$

Dijagram tijeka Monte Carlo simulacije za 2 raspada u nizu prikazan je na slici 2.29.



Crtež 2.29: Dijagram tijeka MC simulacije za 2 raspada u nizu. Proširenje dijagrama sa slike 2.27.

Ako imamo više različitih ulančano nastalih nestabilnih jezgri

$$N_1 \xrightarrow{\lambda_1} N_2 \xrightarrow{\lambda_2} N_3 \xrightarrow{\lambda_3} \cdots \xrightarrow{\lambda_n} N_{n+1}, \quad (2.70)$$

opće rješenje diferencijalne jednadžbe koja opisuje ovaj sustav uz početni uvjet

$$N_2(0) = N_3(0) = \cdots = N_n(0) = 0 \quad (2.71)$$

dano je Batemanovom formulom

$$N_n(t) = N_1(0) \sum_{i=1}^n C_i e^{-\lambda_i t} \quad (2.72)$$

gdje je

$$C_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_n} \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\lambda_j}{\lambda_j - \lambda_i}. \quad (2.73)$$

2.6.4 Poissonova raspodjela

Statistički su podaci distribuirani po određenim zakonitostima. U svrhu opisivanja tih zakonitosti definira se slučajna varijabla X kojoj pripada određena gustoća (razdioba) vjerojatnosti. Slučajne varijable mogu biti diskretne i kontinuirane. Ako X poprima niz vrijednosti x_1, x_2, \dots s vjerojatnostima $p(x_1), p(x_2), \dots$, takvima da je $\sum_i p(x_i) = 1$, obično je zapisujemo tablično

$$X : \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots \\ p(x_1) & p(x_2) & p(x_3) & \dots \end{pmatrix}, \quad (2.74)$$

i zovemo diskretna slučajna varijabla. Dakle, diskretna slučajna varijabla X zadana je skupom vrijednosti $R(X) = \{x_1, x_2, \dots\}$ koje može poprimiti X i skupom tim vrijednostima pridruženih vjerojatnosti $\{p(x_1), p(x_2), \dots\}$.

Diskretna slučajna varijabla X ima Poissonovu razdiobu s parametrom $\lambda > 0$ ako je funkcija gustoće te slučajne varijable

$$P(X = k; \lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} \cdot e^{-\lambda}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.75)$$

Radi se raspodjeli slučajnih događaja s malom vjerojatnošću pojavljivanja. Izražava vjerojatnost broja događaja k koji se pojavljuju u fiksnom vremenskom periodu Δt s poznatom prosječnom brzinom pojavljivanja λ , a ne zavisne od prošlog događaja. Može se pokazati da su očekivanje i varijanca ove razdiobe

$$E[X] = V[X] = \lambda. \quad (2.76)$$

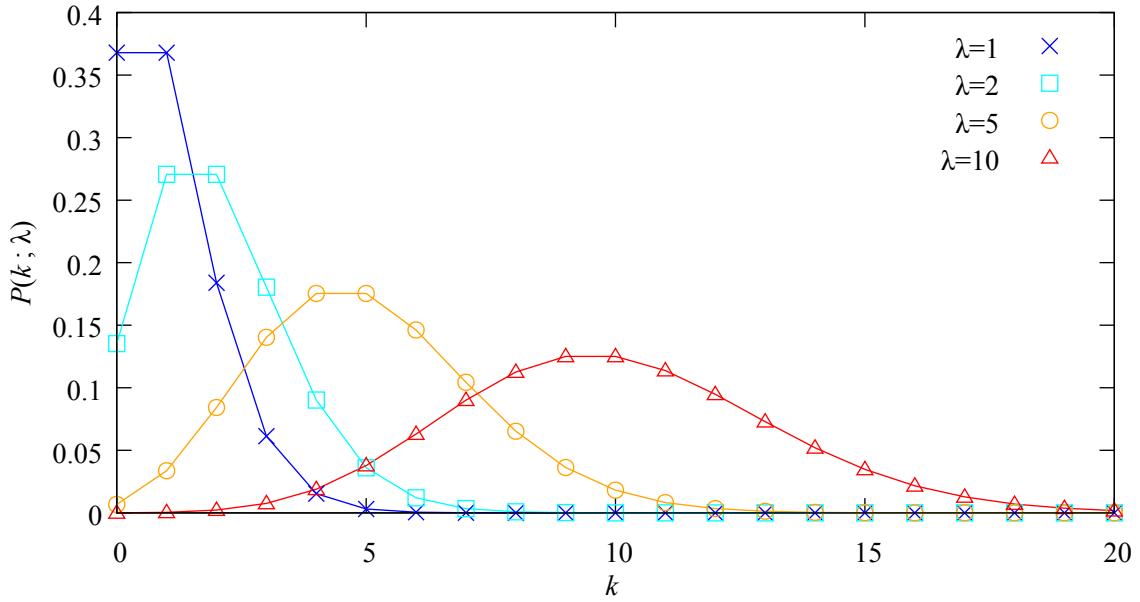
Poissonove razdiobe za $\lambda = 1, 2, 5, 10$ prikazane su na slici 2.30.

Dakle, u fiksiranom vremenskom intervalu u svakom se trenutku može, a ne mora, dogoditi neki događaj A, npr. raspad radioaktivne čestice. Slučajna varijabla X registrira broj pojavljivanja događaja A unutar tog vremenskog intervala, npr. broj raspada.

U tipičnom radioaktivnom uzorku nalazi se poprilično velik broj nestabilnih jezgri. Tijekom dovoljno malog vremenskog intervala Δt raspadne se relativno mali broj. Zbog $N \gg 1$ i $p \ll 1$ očekujemo da se $P(k)$, odnosno vjerojatnost raspada k jezgri tijekom Δt ponaša u skladu s Poissonovom razdiobom.

2.6.5 Modeli slični radioaktivnom raspadu

Na isti način, kao što smo simulirali radioaktivni raspad, možemo simulirati ponašanje ostalih fizikalnih sustava koji su opisani diferencijalnim jednadžbama sličnim onima za radioaktivni



Crtež 2.30: Poissonove razdiobe (2.75) za različite $\lambda = 1, 2, 5, 10$ razlučene su različitim simbolima, dok linije samo olakšavaju praćenje slijeda.

raspad ili ulančani radioaktivni raspad:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = \pm \lambda N_1(t) \quad (2.77)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \pm \lambda_1 N_1 \pm \lambda_2 N_2 , \quad (2.78)$$

dakle onima u kojima brzina promjene populacije ovisi o populacijama. Tako se npr. ponašaju modeli koji opisuju:

- koncentraciju ljekova u krvi;
- populaciju neke vrste;
- predator-plijen model.

Na koncentraciju lijeka u krvi utječu razni čimbenici poput apsorpcije, distribucije, metabolizma i eliminacije. Jednokomponentni model pojednostavljeni je model djelovanja čovjekovog tijela koji prepostavlja homogenu razdiobu lijeka po cijelom tijelu odmah po konzumaciji lijeka. Brzina promjene količine lijeka u krvnom serumu proporcionalna je količini lijeka, dakle opisana je diferencijalnom jednadžbom

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda Q \quad (2.79)$$

koja je slična diferencijalnoj jednadžbi radioaktivnog raspada. Analogno kao u modelu radioaktivnog raspada, u ovom se slučaju količina lijeka Q smanjuje na pola nakon vremena poluživota $T_{1/2}$ za tu vrstu lijeka. Za efektivno djelovanje cilj je u krvnom serumu volumena V postići

konzentraciju lijeka

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.80)$$

iznad minimalne efektivne konzentracije (MEC) kada lijek počima djelovati, ali ispod minimalne toksične konzentracije (MTC) kada djelovanje lijeka ima više štetne nego korisne učinke.

2.6.6 Zadatci

Zadatak 2.8.

Nestabilni izotop antimona ^{133}Sb raspada se u također nestabilni izotop ^{133}Te pa slijedi ulančani radioaktivni raspad s vremenima poluraspada danim u (2.65). Koristeći Monte Carlo metodu simulirajte ulančani raspada izotopa antimona ^{133}Sb i izotopa telurija ^{133}Te . Uzmite da u početku imate 10000 neraspadnutih jezgri antimona i 0 telurija.

- Odredite konstante radiaktivnih raspada λ_i .
- Diskutirajte ovisnost rezultata simulacije o proizvoljno odabranim parametrima simulacije.
- Usporedite kako se s vremenom mijenja broj neraspadnutih jezgri ^{133}Sb i ^{133}Te te kako se dobivene ovisnosti slažu s analitičkim rješenjima.

Zadatak 2.9.

Proširite MC simulaciju iz prethodnog zadatka tako da kontrolira broj svih nestabilnih jezgri ulančanog raspada (2.65).

- Početne uvjete uskladite prema (2.71) i diskutirajte kako rezultati ovise o proizvoljno odabranim parametrima simulacije, npr. Δt .
- Diskutirajte u kojem smislu analitičko rješenje (2.72) odstupa od rezultata simulacije dobivenih za neki početni uvjet različit od (2.71).

Zadatak 2.10.

Modificirajte primjer 2.2. tako da računa vjerojatnost raspada n nestabilnih jezgri za vrijeme prvog vremenskog intervala Δt takvog da je $p = 10^{-3}$. Usrednjite vrijednosti koristeći 1000 šetača. Koliko iznosi srednji broj $\langle n \rangle$ jezgri koje se raspadnu tijekom Δt ? Koliko iznosi odgovarajuća varijanca? Prikažite kako $P(n)$ ovisi o n i usporedite dobivene rezultate s Poissonovom razdiobom (2.75) koja kao argument uzima $\langle n \rangle$.

- Kako odabir dvostruko i četverostruko većeg vremenskog intervala utječe na rezultate?
- Diskutirajte sliči li $P(n)$ Poissonovoj razdiobi za takav Δt za koji je $p = 0.02$.
- Mijenjući Δt procijenite za koji p i n Poissonova razdioba prestaje biti primjenjiva.

Zadatak 2.11.

Prikažite ovisnost populacije od 10000 jedinki tijekom 2 h ako je promjena populacije opisana diferencijalnom jednadžbom

$$\frac{dP_1}{dt} = a \cdot P_1^2 + b \cdot P_1 + c$$

gdje su $a = -10^{-2} \text{ h}^{-1}$, $b = 0.5 \text{ h}^{-1}$ i $c = -40 \text{ h}^{-1}$.

- Do kada ima smisla izvoditi simulaciju. Kada broj jedinki postaje zanemariv? Utječe li Δt na rezultate?
- Proširite napravljeni model smanjujući a 100 puta i dodajući populaciju druge vrste P_2 koja se hrani s P_1 pa njen rast ovisi o populaciji P_1 . Stope rasta druge populacije i eliminiranja prve odaberite proizvoljno i komentirajte njihove utjecaje na populacije. Sukladno odabranim stopama modificirajte i dopišite diferencijalne jednadžbe. Diskutirajte kako rješenja ovise o proizvoljno odabranim parametrima simulacije.

Zadatak 2.12.

Prikažite ovisnost populacije od 10000 jedinki tijekom 2 h ako je promjena populacije opisana diferencijalnom jednadžbom

$$\frac{dP_1}{dt} = a \cdot P_1^2 + b \cdot P_1 + c$$

gdje su $a = -10^{-2} \text{ h}^{-1}$, $b = 0.5 \text{ h}^{-1}$ i $c = -40 \text{ h}^{-1}$.

- Do kada ima smisla izvoditi simulaciju. Kada broj jedinki postaje zanemariv? Utječe li Δt na rezultate?
- Proširite napravljeni model smanjujući a 100 puta i dodajući populaciju druge vrste P_2 koja se hrani s P_1 pa njen rast ovisi o populaciji P_1 . Stope rasta druge populacije i eliminiranja prve odaberite proizvoljno i komentirajte njihove utjecaje na populacije. Sukladno odabranim stopama modificirajte i dopišite diferencijalne jednadžbe. Diskutirajte kako rješenja ovise o proizvoljno odabranim parametrima simulacije.

Zadatak 2.13.

Doktor želi općenito napravljen program koji mu računa koncentraciju lijeka u krvi odraslog čovjeka. Za odraslu osobu, kod koje je količina krvi 5 L, količina krvnog seruma iznosi 3 L.

- Prvo želi znati kako se u krvnoj plazmi tijekom prvih 8 h nakon konzumacije N tableta mijenja koncentracija C aspirina (Acetylsalicylic acid), čije je vrijeme poluživota u krvnoj plazmi 3.2 sata, a masa $m = 325 \text{ mg}$. Efektivno djelovanje lijeka postiže se za koncentracije $150 - 300 \mu\text{g/mL}$, a toksično postaje iznad $350 \mu\text{g/mL}$. Komentirajte djelovanje i procijenite kada prestaje efektivno djelovanje u ovisnosti o N .

- b) Odrasli i djeca starija od 12 god smiju uzeti 1 ili 2 tablete svakih 4 h (max. 12 na dan). Kako se koncentracije mijenjaju u slučaju minimalne i maksimalne konzumacije tijekom 4 dana.
- c) Procijenite koliko puta dnevno pacijent mora piti tabletu Dilantina mase $m = 100 \text{ mg}$ kako bi se njegova koncentracija u krvnoj plazmi tijekom 10 dana održala između MEC = $10 \mu\text{g/mL}$ i MTC = $20 \mu\text{g/mL}$. Pretpostavite kako se apsorbira samo 12% unešene mase. Koliko je dana potrebno kako bi se postiglo učinkovito djelovanje? Nakon koliko dana koncentracija postaje stabilna?

2.7 Računanje integrala metodom Monte Carla

U ovom čemu poglavlju promotriti kako pomoću nizova slučajnih brojeva možemo izračunati određene integrale. Prisjetimo se prvo klasičnih metoda za numerički proračun integrala. Promotrimo jednodimenzionalni određeni integral

$$F = \int_a^b f(x)dx. \quad (2.81)$$

Većina klasičnih metoda za proračun prethodnog integrala zasniva se na geometrijskoj interpretaciji integrala kao površine ispod krivulje koja je opisana funkcijom $f(x)$ od $x = a$ do $x = b$. $x - os$ se podijeli na n jednakih intervala širine Δx , gdje je Δx dan sa

$$\Delta x = h = \frac{b - a}{n}, \quad (2.82)$$

a

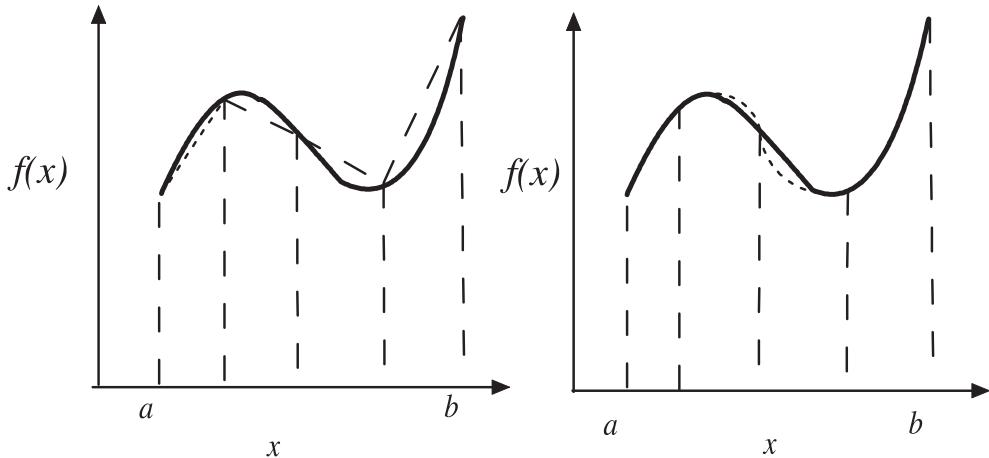
$$x_n = x_0 + n\Delta x. \quad (2.83)$$

Pritom je $x_0 = a$, a $x_n = b$. Najjednostavnija aproksimacija je ona u kojoj je površina ispod krivulje $f(x)$ dana kao suma površina pravokutnika visine $f(x_i)$, gdje je x_i početak (ili kraj) intervala

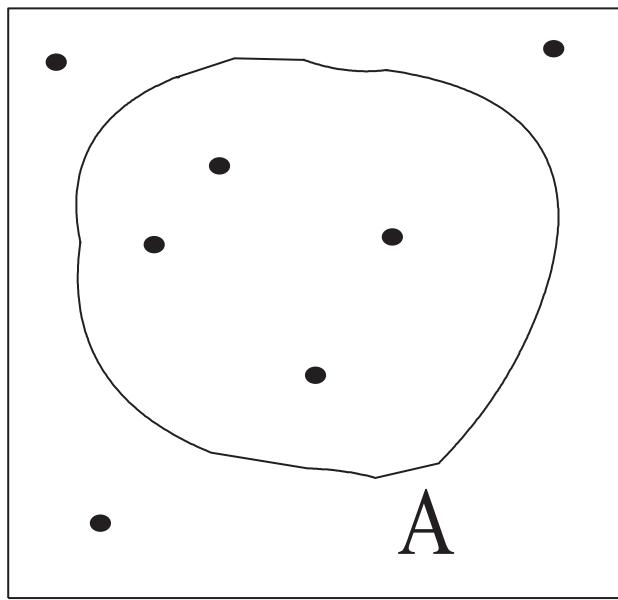
$$\int_a^b f(x)dx = (b - a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (2.84)$$

Češće se međutim koriste, radi veće preciznosti, trapezna i Simpsonova aproksimacija koje su skicirane na Crt. 2.31. Trapezno pravilo uzima interval integracije i i u njemu konstruira trapez, čime se funkcija $f(x)$ na tom intervalu aproksimira pravcem. U Simpsonovom se pravilu funkcija $f(x)$ na svakom intervalu aproksimira parabolom. Trapezno pravilo, za segment $[a, b]$, dano je izrazom,

$$\int_a^b f(x)dx = \left[\frac{1}{2}f(x_0) + \sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) + \frac{1}{2}f(x_n) \right] \Delta x, \quad (2.85)$$



Crtež 2.31: Lijevo su prikazani segmenti pravaca koji se koriste u trapeznom pravilu, a desno segmenti parabola koje se koriste u Simpsonovom pravilu.



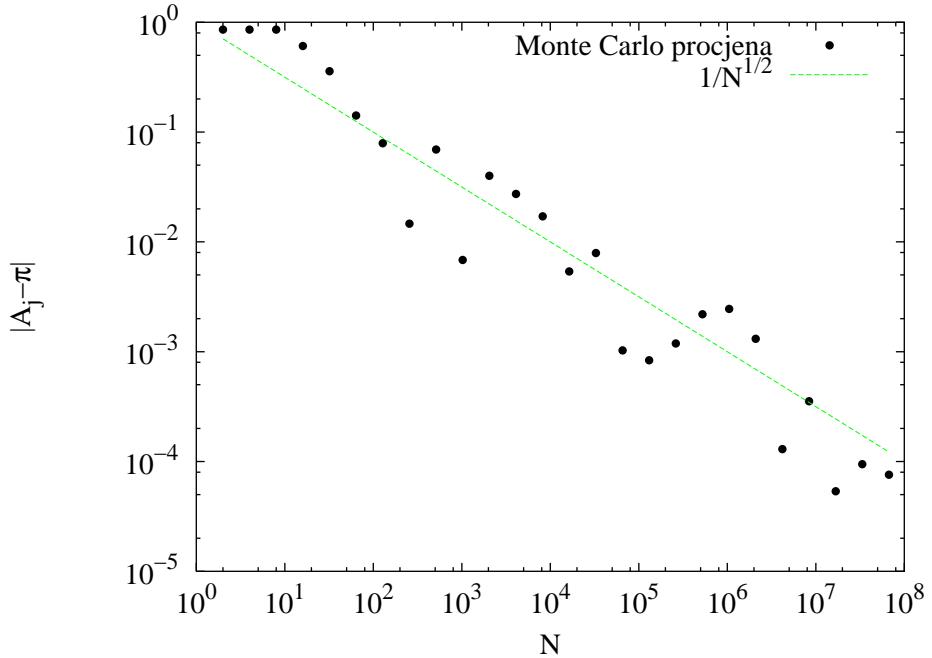
Crtež 2.32: Bacanje kamenčića u jezerce kao tehniku za mjerjenje površine.

a Simpsonovo

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x) dx &= \frac{1}{3} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + \dots \\ &\quad + 2f(x_{n-2}) + 4f(x_{n-1}) + f(x_n)] \Delta x, \end{aligned} \quad (2.86)$$

U Simpsonovom pravilu ukupan broj točaka $n + 1$ mora biti neparan.

Sada ćemo promotriti potpuno različitu metodu procjene integrala. Zamislimo da se nalazimo u polju poznate površine A u kojoj se nalazi jezerce čiju površinu A_j treba odrediti (Crt. 2.32). Pritom nemamo nikakve opreme za mjerjenje, ali se u polju nalaze kamenčići, koje možemo jednolikou bacati po cijelom polju. Površinu možemo izmjeriti bacanjem kamenčiće na slučajan način u područje polja te brojenjem broja kamenčića koji padnu u jezerce. Ta jed-



Crtež 2.33: Odstupanje numeričke vrijednosti integrala dobivene Monte Carlo integracijom od analitičkog rezultata za površinu kruga. Obratite pažnju na logaritamsku skalu.

nostavna procedura primjer je Monte Carlo metode. Neka je N_j broj kamenčića koji su pali u jezerce, a N_u ukupan broj kamenčića. Tada je

$$\frac{N_j}{N_u} = \frac{A_j}{A}, \quad (2.87)$$

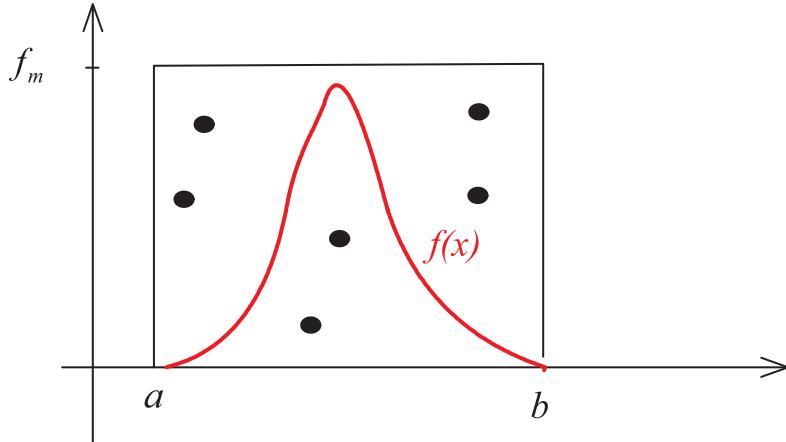
odnosno

$$A_j = \frac{N_j}{N_u} A. \quad (2.88)$$

Primijetimo da se N_u ne smije zamijeniti s ukupnim brojem intervala u drugim numeričkim metodama.

Za provjeru pokušajmo izračunati π pomoću ove metode (možemo je nazvati metodom pogodi ili promaši). Uzest ćemo da je naše jezerce krug radijusa 1 oko ishodišta upisan u polje koje je kvadrat stranice 2. Biramo slučajne brojeve r_i u segmentu od $[-1, 1]$. Za $i = 1, N$ $(x_i, y_i) = (r_{2i-1}, r_{2i})$. Ako je $x_i^2 + y_i^2 < 1$ tada je $N_j = N_j + 1$. Iz omjera N_j/N dobit ćemo procjenu broja π . Odstupanje od analitičkog rezultata prikazano je na Crt.2.33. Vidimo da se greška smanjuje otprilike s korijenom broja koraka. Odnosno za 10 puta manju grešku, potrebno je 100 puta više koraka. Ovaj ćemo rezultat kasnije i izvesti.

Prethodnu metodu proračuna možemo primijeniti na bilo koji jednodimenzionalni integral. Uzmimo za primjer funkciju na Crt.2.34. U svakom koraku proračuna prvo biramo pseudoslučajni broj r_1 iz jednolike raspodjele od a do b te računamo $f(r_1)$. Zatim usporedimo $f(r_1)/f_m$ s novim pseudoslučajnim brojem r_2 koji je izabran iz jednolike raspodjele od 0 do 1.



Crtež 2.34: Skica za proračun integrala Monte Carlo metodom

Ako je $r_2 < f(r_1)/f_m$ tada se taj korak broji kao prihvaćen. Izraz za proračun integrala je,

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{n_{\text{prihvaćenih}}}{n_{\text{pokušaja}}} f_m(b-a). \quad (2.89)$$

Drugi način računanja integrala korištenjem pseudoslučajnih brojeva zasniva se na teoremu srednje vrijednosti,

$$\int_a^b f(x)dx = (b-a) \langle f \rangle, \quad (2.90)$$

gdje je $\langle f \rangle$ prosječna vrijednost funkcije $f(x)$, koju ćemo računati Monte Carlo metodom. Neka su x_i slučajni brojevi izabrani po jednolikoj raspodjeli od a do b . Tada je srednja vrijednost funkcije $f(x)$ dana izrazom

$$\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i), \quad (2.91)$$

gdje je n broj koraka u proračunu, odnosno broj slučajnih brojeva. To znači da je Monte Carlo procjena integrala (2.90) dana izrazom

$$I_n = (b-a) \langle f \rangle = (b-a) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (2.92)$$

Primijetimo da je izraz (2.92) formalno istog oblika kao (2.84). Razlika je međutim što su u (2.84) x_i izabrani tako da je razmak susjednih točaka jednak, dok se u slučaju Monte Carlo proračuna (2.92) x_i biraju na sučajan način.

Prethodna se relacija jednostavno može poopćiti na više dimenzija. Npr.

$$\int_a^b dx \int_c^d dy f(x, y) \cong (b-a)(c-d) \frac{1}{N} \sum_i^N f(\mathbf{x}_i) = (b-a)(c-d) \langle f \rangle \quad (2.93)$$

Zadatak 2.14.

Monte Carlo metodom procijenite vrijednost integrala

$$I = \int_0^1 dx_1 \int_0^1 dx_2 \dots \int_0^1 dx_{10} (x_1 + x_2 + \dots + x_{10})^2. \quad (2.94)$$

te dobiveni rezultat usporedite s analitičkim, $155/6$. Proračun provedite za $N = 2, 4, 8, \dots, 8192$. Nacrtajte apsolutnu vrijednost greške u ovisnosti o $1/\sqrt{N}$ i pokušajte pronaći linearno ponašanje.

Za integrale niskih dimenzija efikasniji je pristup numeričkom računanju integrala preko podjele na segmente jednakih dimenzija. Naime, greška u trapeznoj formuli ovisi o broju podjela u slučaju jednodimenzionalnog integrala kao $1/n^2$, a u Simpsonovoj kao $1/n^4$, što je bolje od ponašanja greške u slučaju Monte Carlo proračuna. Ovisnost greške o broju podjela integrala mijenja se s porastom dimenzija integrala. Ako je u jednoj dimenziji greška $\propto n^{-a}$, tada je u d dimenzija greška $\propto n^{-a/d}$. Stoga je za dovoljno veliki d (već iznad 4) Monte Carlo metoda preciznija.

Promotrimo primjer atoma magnezija koji ima 12 elektrona. Za proračun njegovih fizikalnih osobina potrebno je integrirati neku funkciju za svaku od tri koordinate njegovih 12 elektrona. To znači da moramo proračunati 36-dimenzionalni integral. Ako prepostavimo korištenje 64 točke u trapeznom pravilu za svaku od dimenzija integrala, dolazimo do $64^{36} \cong 10^{65}$ proračuna integranda. Ako prepostavimo da naše računalo vrši 10^9 operacija u sekundi, slijedi da će nam biti potrebno 10^{56} sekundi što je puno više od starosti svemira koja se procjenjuje na $\approx 10^{17}$ sekundi.

2.7.1 Analiza greške u Monte Carlo simulacijama

Klasične metode numeričkog integriranja i Monte Carlo metode daju približne vrijednosti integrala čija točnost ovisi o broju intervala ili o broju uzoraka. Korištenjem točnih vrijednosti različitih integrala pokazali smo da greška u Monte Carlo metodi teži u nulu kao $n^{-1/2}$. Taj rezultat ne ovisi o prirodi integranda, i što je najvažnije ne ovisi o broju dimenzija integrala. Potrebno je izračunati grešku simulacije kad je egzaktna vrijednost integrala nepoznata.

Moguća mjera greške svakako je varijanca uzorka $\tilde{\sigma}^2$ koja je definirana izrazom

$$\tilde{\sigma}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [f(x_i) - \langle f \rangle]^2, \quad (2.95)$$

gdje je

$$\langle f \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i). \quad (2.96)$$

Tipično je broj uzoraka n mnogo veći od 1 pa se $\tilde{\sigma}^2$ može zamijeniti s varijancom σ^2 koja je

dana izrazom

$$\sigma^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2, \quad (2.97)$$

gdje je

$$\langle f^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [f(x_i)]^2. \quad (2.98)$$

Ako uz pomoć ove formule proračunamo grešku, dobivamo vrijednost 2 reda veličine veću od stvarne greške što nam pokazuje da σ nije prava mjera greške. Da bismo došli do ispravnog izraza za grešku promotrit ćemo m skupova mjerena neke veličine x kojih se sastoje od po n uzoraka, što u konačnici čini mn uzoraka. Radi jednostavnosti, pretpostaviti ćemo da je $n \gg 1$. S indeksom α označit ćemo pojedina mjerena, dok će indeks i označavati i -ti uzorak unutar pojedinog mjerena. Stoga je $x_{\alpha,i}$ i -ti uzorak u mjerenu α . Vrijednost koja se dobije u pojedinom mjerenu dana je izrazom

$$M_\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i}. \quad (2.99)$$

Srednja vrijednost \bar{M} od ukupnih mn uzoraka je

$$\bar{M} = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n x_{\alpha,i}. \quad (2.100)$$

Razlika između mjerena α i srednje vrijednosti svih mjerena dana je sa

$$e_\alpha = M_\alpha - \bar{M}. \quad (2.101)$$

Varijanca srednjih vrijednosti može se napisati kao

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m e_\alpha^2. \quad (2.102)$$

Sada želimo povezati σ_m s varijancom individualnih mjerena. Odstupanje pojedinog mjerena $x_{\alpha,i}$ od srednje vrijednosti označimo sa

$$d_{\alpha,i} = x_{\alpha,i} - \bar{M}. \quad (2.103)$$

Stoga je varijanca pojedinog uzorka

$$\sigma^2 = \frac{1}{mn} \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2. \quad (2.104)$$

Možemo napisati

$$e_\alpha = M_\alpha - M = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_{\alpha,i} - \bar{M}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}. \quad (2.105)$$

Uvrštavanjem prethodnog izraza u (2.102) nalazimo

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{m} \sum_{\alpha=1}^m \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{\alpha,i} \right) \left(\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_{\alpha,j} \right) \quad (2.106)$$

Suma preko indeksa i i j u skupu α sadrži dva tipa članova; one s $i = j$ te one s $i \neq j$. Očekujemo da su $d_{\alpha,i}$ neovisni i u prosjeku jednako pozitivni i jednako negativni. Stoga, u granici velikog broja mjerena, očekujemo da će preživiti samo oni s $i = j$ pa pišemo

$$\sigma_m^2 = \frac{1}{mn^2} \sum_{\alpha=1}^m \left(\sum_{i=1}^n d_{\alpha,i}^2 \right) \quad (2.107)$$

Kombiniranjem izraza (2.104) i (2.107) dolazimo do veze

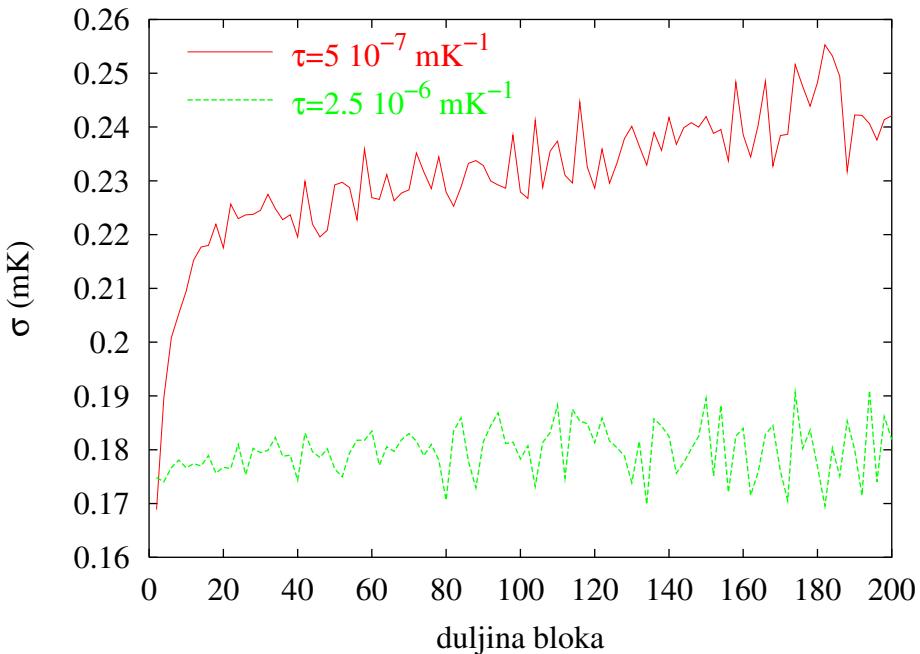
$$\sigma_m^2 = \frac{\sigma^2}{n} \quad (2.108)$$

σ_m interpretiramo kao grešku od n mjerena. Naime, σ_m procjenjuje koliko prosjek od n mjerena odstupa od egzaktnog prosjeka. Naša procjena srednje vrijednosti se sa 68% vjerojatnosti nalazi unutar udaljenosti σ_m od "prave" srednje vrijednosti te ima 97% vjerojatnosti da je unutar $2\sigma_m$.

Procjena greške u relaciji (2.108) prepostavlja da su pojedini podaci neovisni jedan o drugom. Međutim, u mnogim su situacijama podaci korelirani te je potrebno voditi računa o načinu na koji se greška procjenjuje. Primjerice, prepostavimo da umjesto biranja n slučajnih vrijednosti za x , krenemo s nekom određenom vrijednosti x_0 i zatim slučajno dodajemo priraste tako da je i -ta vrijednost od x dana izrazom $x_i = x_{i-1} + (2r-1)\delta$, gdje je $r \in [0, 1]$, a $\delta = 0.01$. Sada su x_i korelirani. To nas ne sprječava u dobivanju procjene integrala. Međutim, ne možemo koristiti σ/\sqrt{n} za procjenu greške jer je takva procjena manja od stvarne greške. Očekujemo ipak da će dvije točke x_i i x_j postati nekorelirane ako je $|i - j|$ dovoljno velik.

Postavlja se pitanje kako ćemo znati kada je razmak dvije točke dovoljno velik. Jedan od načina je da se podaci grupiraju uzimanjem prosjeka po m podataka. Neka je $f_1^{(m)}$ prosjek prvih m vrijednosti od $f(x_i)$, $f_2^{(m)}$ prosjek sljedećih m vrijednosti, i tako dalje. Tada izračunamo σ_s/\sqrt{s} , gdje je $s = n/m$ broj $f_i^{(m)}$ podataka, od kojih je svaki prosjek m originalnih podataka, a σ_s je standardna devijacija novih s podataka. Ovo grupiranje vršimo za različite vrijednosti od m (i s) te tražimo vrijednos od m za koju σ_s/\sqrt{s} postaje otprilike neovisno o m . Ovaj omjer je onda naša procjena greške srednje vrijednosti. Na Crt. 2.35 dan je primjer takve analize.

Grešku možemo dakle smanjiti ili povećanjem broja točaka n ili smanjenjem varijance σ^2 .



Crtež 2.35: Ovisnost greške srednje vrijednosti o duljini bloka m .

Zadatak 2.15.

Procijenite integral od $f(x) = e^{-x}$ u segmentu $0 \leq x \leq 1$ korištenjem Monte Carlo metode s $n = 10^4$, $n = 10^6$ i $n = 10^8$. Izračunajte egzaktnu vrijednost integrala analitički i procijeniti ovisnost o n -u stvarne greške.

- Kako se dobivena procjena greške slaže s procjenom greške prema izrazu (2.108)?
- Podijelite svoja prva mjerena od $n = 10^6$ uzoraka u $s = 10$ podskupova sa 10^5 uzoraka svaki. Je li vrijednost σ_s/\sqrt{s} u skladu s prethodnom procjenom greške?

Zadatak 2.16.

Procijenite vrijednost integrala

$$\int_0^1 e^{-x^2} dx \quad (2.109)$$

na dvije decimale te procijenite grešku korištenjem σ/\sqrt{n} .

Zadatak 2.17.

Procijenite vrijednost integrala

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta \quad (2.110)$$

korištenjem $n = 10^6$ uzoraka. Uzmite $\theta_i = \theta_{i-1} + (2r - 1)\delta$, r jednoliko raspodijeljen između 0 i 1, a $\delta = 0.1$. Procijenite grešku korištenjem (2.108). Je li ova procjena greške točna? Također, procijenite grešku i grupiranjem podataka u $m = 10, 10^2, 10^3, 10^4$ i 10^5 točaka podataka te izračunajte σ_s/\sqrt{s} za $s = 10^5, 10^4, 10^3, 10^2$ i 10. Koliko mora biti velik m da procjena greške

za različite vrijednosti od m bude približno ista? Raspravite vezu ovog rezultata i korelacije podataka?

2.7.2 Nejednolike funkcije raspodjele vjerojatnosti

Mnogo je efikasnije ako se u Monte Carlo integraciji točke češće biraju u području u kojem je iznos integranda $f(x)$ velik ili se brzo mijenja. Metode takozvanog *značajnog odabira* (*importance sampling*) koriste nejednolike funkcije raspodjele pa ćemo prvo promotriti neko-liko metoda za generiranje slučajnih brojeva koji nisu jednoliko raspoređeni. U ovom ćemo poglavlju r smatrati članom jednolikog niza slučajnih brojeva u jediničnom intervalu $[0, 1 >]$.

Prepostavimo da imamo dva diskretna događaja, 1 i 2, s vjerojatnostima p_1 i p_2 , $p_1 + p_2 = 1$. Kako možemo izabrati dva događaja s pravim vjerojatnostima korištenjem jednolike raspodjele vjerojatnosti? U ovom jednostavnom slučaju, jasno je da događaj 1 biramo ako je $r < p_1$, a u suprotnom biramo događaj 2. Ako imamo tri događaja s vjerojatnostima p_1 , p_2 i p_3 tada ako je $r < p_1$ biramo 1, inače ako je $r < p_1 + p_2$ biramo 2, a ako nije ispunjen nijedan od prethodna dva uvjeta biramo 3.

Prethodno razmatranje možemo poopćiti na n diskretnih događaja. Kako odabiremo koji događaj izabratи za danu vrijednost slučajnog broja r ? Potrebno je pronaći vrijednost od i koja zadovoljava uvjet

$$\sum_{j=0}^{i-1} p_j \leq r \leq \sum_{j=0}^i p_j, \quad (2.111)$$

gdje smo stavili da je $p_0 \equiv 0$. Prethodni izraz se svodi na već opisanu proceduru za $n = 2$ i $n = 3$.

Promotrimo sada kontinuiranu nejednoliku funkciju raspodjele. Jedan od načina na koji se takva raspodjela može generirati je da se uzme limes izraza (2.111). Vjerojatnost p_i prelazi u $p(x)\Delta x$, gdje je gustoća vjerojatnosti $p(x)$ definirana tako da je $p(x)\Delta x$ vjerojatnost da se događaj x nalazi između x i $x + \Delta x$. Gustoća vjerojatnosti $p(x)$ normirana je tako da je

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1. \quad (2.112)$$

U granici kontinuma, dvije sume u izrazu (2.111) prelaze u isti integral a znak \leq prelazi u znak jednakosti. Stoga, možemo pisati

$$P(x) \equiv \int_{-\infty}^x p(x')dx' = r. \quad (2.113)$$

Iz prethodnog izraza vidimo da slučajni random broj r odgovara kumulativnoj funkciji raspodjele vjerojatnosti $P(x)$. Ona predstavlja vjerojatnost da se izabere broj manji ili jednak x -u. Funkciju $P(x)$ ne smijemo zamijeniti s gustoćom vjerojatnosti $p(x)$ ili vjerojatnosti $p(x)\Delta x$. U

mnogim primjenama ima smisla samo raspon vrijednosti $x \geq 0$. U tom je slučaju $p(x) = 0$ za $x < 0$. Izraz (2.113) vodi na metodu *inverzne transformacije* kojom se dobivaju slučajni brojevi u skladu s raspodjelom $p(x)$. Generiramo slučajni broj r i onda iz jednadžbe (2.113) računamo x . Kao primjer, koristit ćemo (2.113) za generiranje slučajnih brojeva s jednakom vjerojatnosti na segmentu $a \leq x \leq b$. Tražena gustoća vjerojatnosti $p(x)$ je

$$p(x) = \begin{cases} 1/(b-a) & a \leq x \leq b \\ 0 & \text{inače} . \end{cases} \quad (2.114)$$

Kumulativna funkcija raspodjele vjerojatnosti $P(x)$ za $a \leq x \leq b$ može se pronaći uvrštavanjem prethodnog izraza u (2.113) i proračunom integrala. Rezultat je

$$P(x) = \frac{x-a}{b-a} \quad (2.115)$$

Ako sad u skladu s (2.113) izjednačimo prethodni izraz za $P(x)$ s r i izrazimo x dobivamo traženu relaciju

$$x = a + (b-a)r \quad (2.116)$$

Varijabla x iz (2.116) ima raspodjelu $p(x)$ danu sa (2.114). Prethodni smo izraz naravno mogli i sami pogoditi. Sad ćemo primjeniti metodu inverzne transformacije na funkciju gustoće vjerojatnosti

$$p(x) = \begin{cases} (1/\lambda)e^{-x/\lambda} & 0 \leq x \leq \infty \\ 0 & x < 0 . \end{cases} \quad (2.117)$$

Ako (2.117) uvrstimo u (2.113) i integriramo dobivamo

$$r = P(x) = 1 - e^{-x/\lambda}. \quad (2.118)$$

Rješenje prethodnog izraza za x je $x = -\lambda \ln(1-r)$. Budući da $1-r$ ima istu raspodjelu kao r možemo pisati

$$x = -\lambda \ln r. \quad (2.119)$$

Varijabla x iz (2.119) raspodijeljena je u skladu s gustoćom vjerojatnosti $p(x)$ koja je dana izrazom (2.117). Proračun prirodnog logaritma relativno je računalno spor pa metoda inverzne transformacije za ovaj problem nije najefikasnija.

Iz prethodnih primjera vidimo međutim da dva uvjeta moraju biti zadovoljena da bismo mogli primijeniti metodu inverzne transformacije: oblik $p(x)$ mora biti takav da se integral u (2.113) može izračunati analitički. Također mora biti praktično moguće izraziti x iz $P(x) = r$.

Gaussova gustoća vjerojatnosti,

$$p(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (2.120)$$

je primjer gustoće vjerojatnosti za koju se kumulativna raspodjela $P(x)$ ne može dobiti analitički. Međutim, možemo generirati dvodimenzionalnu vjerojatnost $p(x, y)dx dy$, kao umnožak dvije neovisne jednodimenzionalne Gaussove gustoće vjerojatnosti

$$p(x, y)dx dy = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)} e^{-(x^2+y^2)/2\sigma^2} dx dy. \quad (2.121)$$

Sada ćemo napraviti promjenu varijabli iz Kartezijevih u polarne koordinate:

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2}, \quad \theta = \arctg(\frac{y}{x}) \quad (2.122)$$

Neka je $\rho = r^2/2$. Tada, uz $\sigma = 1$ dvodimenzionalnu vjerojatnost možemo napisati kao

$$p(\rho, \theta)d\rho d\theta = \frac{1}{2\pi} e^{-\rho} d\rho d\theta \quad (2.123)$$

Ako sad generiramo ρ prema eksponencijalnoj raspodjeli (2.117), a θ prema jednolikoj raspodjeli na segmentu $0 \leq \theta < 2\pi$ tada će

$$x = (2\rho)^{1/2} \cos\theta \quad \text{i} \quad y = (2\rho)^{1/2} \sin\theta \quad (\text{Box-Muller metoda}), \quad (2.124)$$

biti generirani prema (2.120), uz srednju vrijednost nula i $\sigma = 1$. Ovaj način dobivanja Gaussove raspodjele poznat je pod nazivom *Box-Mullerova* metoda.

2.7.3 Značajni odabir

Već smo pokazali da je greška u Monte Carlo procjeni proporcionalna sa standardnom devijacijom σ integranda te obrnuto proporcionalna drugom korijenu iz broja uzoraka. Stoga, postoje dva načina na koje se može greška u Monte Carlo procjeni smanjiti: povećanje broja uzoraka ili smanjivanje varijance. Drugi je način poželjan jer ne zahtijeva značajno povećanje računalnog vremena. U ovom ćemo poglavlju uvesti tehnike značajnog odabira koje smanjuju σ i popravljaju efikasnost pojedinih uzoraka.

Za značajni odabir u kontekstu numeričke integracije, potrebno je uvesti pozitivnu funkciju $p(x)$ takvu da je

$$\int_a^b p(x)dx = 1. \quad (2.125)$$

Integral $F = \int_a^b f(x)dx$ tada možemo napisati kao

$$F = \int_a^b \left[\frac{f(x)}{p(x)} \right] p(x)dx. \quad (2.126)$$

Tablica 2.1: Usporedba Monte Carlo procjene integrala (2.128) korištenjem jednolike gustoće vjerojatnosti $p(x) = 1$ i nejednolike gustoće vjerojatnosti $p(x) = Ae^{-x}$. Konstanta normiranja A odabrana je tako da je $p(x)$ normirana na jediničnom segmentu. Vrijednost integrala na pet decimala je 0.74682. Prikazani su procjena F_n , varijanca σ od f/p te vjerojatna greška $\sigma/n^{1/2}$. CPU vrijeme (u sekundama) prikazano je za usporedbu i ovisi o odabranom računalu. Broj uzoraka izabran je tako da procjene greške budu usporedive. Tablica preuzeta iz Ref. [4]

	$p(x) = 1$	$p(x) = Ae^{-x}$
n (uzoraka)	5×10^6	4×10^5
F_n	0.74684	0.74689
σ	0.2010	0.0550
σ/\sqrt{n}	0.00009	0.00009
ukupno CPU vrijeme	20	2.5
CPU vrijeme po uzorku	4×10^{-6}	6×10^{-6}

Prethodni integral možemo izraziti preko sume

$$F_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i)}{p(x_i)} \quad (2.127)$$

gdje uzorke uzimamo prema gustoći vjerojatnosti $p(x)$. Suma (2.127) se reducira na izraz (2.90) u slučaju jednolike raspodjele $p(x) = 1/(b-a)$.

Osnovna ideja značajnog odabira je u odabiru oblika od $p(x)$ koji minimizira varijancu izraza $f(x)/p(x)$. Da bismo to postigli treba izabrati oblik od $p(x)$ koji što je više moguće oponaša $f(x)$, osobito tamo gdje je $f(x)$ velik. Prikladan oblik od $p(x)$ učinit će integrand $f(x)/p(x)$ slabo promjenjivom funkcijom i tako smanjiti varijancu. Budući da varijancu općenito ne možemo izračunati analitički, σ određujemo *a posteriori*.

Kao primjer, ponovo ćemo promotriti integral

$$F = \int_0^1 e^{-x^2} dx. \quad (2.128)$$

U tablici 2.1 prikazana je u drugom stupcu proračunata vrijednost od F sa $p(x) = 1$ za $0 \leq x \leq 1$. Isti se integral može proračunati i pomoću slučajnog odabira. Jednostavni odabir težinske funkcije je $p(x) = Ae^{-x}$, gdje je A odabran tako da je $p(x)$ normirana na jediničnom segmentu. Uočimo da je ovako odabrana $p(x)$ pozitivna i kvalitativno slična $f(x)$. Rezultati s ovakvim odabirom prikazani su u trećem stupcu tablice 2.1. Vidimo da manja vrijednost σ -e čini korištenje nejednolike raspodjele efikasnijim načinom proračuna, usprkos većem računalnom vremenu po uzorku.

Zadatak 2.18.

Izaberite $f(x) = \sqrt{1-x^2}$ i $p(x) = A(1-x)$ za $x \geq 0$. Koja vrijednost od A normira $p(x)$ na segmentu $[0, 1]$? Koja je veza imēđu slučajnih varijabli x i r za ovakav oblik od $p(x)$? Koja je varijanca od $f(x)/p(x)$ na jediničnom intervalu? Izvrijednite integral $\int_0^1 f(x)dx$ korištenje $n = 10^6$ točaka i procijenite vjerojatnu grešku vašeg rezultata.

Zadatak 2.19.

Izaberite $p(x) = Ae^{-\lambda x}$ i izračunajte integral

$$\int_0^\pi \frac{1}{x^2 + \cos^2 x} dx. \quad (2.129)$$

Odredite vrijednost od λ koja minimizira varijancu integranda.

2.7.4 Metropolis algoritam

Drugi način generiranja proizvoljne nejednolike raspodjele vjerojatnosti uveli su Metropolis, Rosenbluth, Teller i Teller 1953. godine. [8] *Metropolis* algoritam je poseban slučaj postupka značajnog odabira u kojem se neki mogući pokušaji uzorkovanja odbacuju. Metoda je korisna za proračun prosječnih vrijednosti oblika

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(x)p(x)dx}{\int p(x)dx}, \quad (2.130)$$

gdje je $p(x)$ proizvoljna funkcija koja ne treba biti normirana. Kasnije ćemo promotriti primjenu Metropolis algoritma na probleme u statističkoj mehanici.

Radi jednostavnosti, ovdje ćemo Metropolis algoritam uvesti u kontekstu procjene jednodimenzionalnih određenih integrala. Pretpostavimo da želimo koristiti značajni odabir za generiranje slučajnih varijabli prema gustoći vjerojatnosti $p(x)$. Metropolis algoritam stvara slučajni hod točaka x_i čija se asymptotska raspodjela vjerojatnosti približava $p(x)$ nakon velikog broja koraka. Slučajni se hod definira određivanjem *vjerojatnosti prijelaza* $T(x_i \rightarrow x_j)$ od jedne točke x_i do druge točke x_j tako da raspodjela točaka x_0, x_1, x_2, \dots konvergira ka $p(x)$. Može se pokazati da je za postizanje raspodjele $p(x)$ dovoljno (ne i nužno) zadovoljiti uvjet *detaljne ravnoteže*

$$p(x_i)T(x_i \rightarrow x_j) = p(x_j)T(x_j \rightarrow x_i). \quad (2.131)$$

Izraz (2.131) ne određuje $T(x_i \rightarrow x_j)$ na jednoznačan način. Jednostavan odabir za $T(x_i \rightarrow x_j)$ koji je u skladu sa (2.131) je

$$T(x_i \rightarrow x_j) = \min \left[1, \frac{p(x_j)}{p(x_i)} \right]. \quad (2.132)$$

Navedeno se jednostavno može provjeriti uvrštavanjem prethodnog izraza u (2.131). Pret-

postavimo da je naš "šetač" na položaju x_i , a mi želimo generirati x_{i+1} . Tada prethodan odabir za $T(x_i \rightarrow x_j)$ možemo implementirati na sljedeći način:

Metropolisov algoritam

1. Izabere se probni položaj $x_{\text{proba}} = x_i + \delta_i$, gdje je δ_i slučaji broj iz jednolike raspodjele na segmentu $[-\delta, \delta]$.
2. Izračuna se $w = p(x_{\text{proba}})/p(x_i)$.
 - i. Ako je $w \geq 1$, promjena se prihvata, odnosno $x_{i+1} = x_{\text{proba}}$.
 - ii. Ako je $w < 1$ generira se slučajni broj r .
 - iii. Ako je $r \leq w$, promjena se prihvata i $x_{i+1} = x_{\text{proba}}$.
 - iv. Ako se promjena ne prihvati onda je $x_{i+1} = x_i$.

Najčešće je potrebno mnogo uzoraka slučajnog hoda prije postizanja asimptotske raspodjele vjerojatnosti $p(x)$. Postavlja se pitanje kako izabrati maksimalnu veličinu koraka δ . Ako je δ prevelik, samo će mali broj probnih koraka biti prihvaćen pa će uzorkovanje od $p(x)$ biti neefikasno. S druge strane, ako je δ premalen, veliki postotak probnih koraka bit će prihvaćen pa će opet uzorkovanje $p(x)$ biti neefikasno. Grubi kriterij za odabir veličine koraka δ je da otprilike jedna trećina do jedna polovica koraka trebaju biti prihvaćeni. Također je dobro izabrati i x_0 tako da raspodjela x_i dostigne asimptotsku raspodjelu čim je prije moguće. Očiti je izbor početi slučajni hod na vrijednosti od x za koju je $p(x)$ značajan.

Zadatak 2.20.

Iako Metropolisov algoritam nije najefikasnija metoda u ovom slučaju, napišite program koji će izračunati prosjek

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^\infty x e^{-x} dx}{\int_0^\infty e^{-x} dx}, \quad (2.133)$$

gdje je $p(x) = Ae^{-x}$ za $x \geq 0$ i $p(x) = 0$ za $x < 0$. Izračunajte histogram $H(x)$ koji pokazuje broj točaka u slučajnom hodu u području od x do $x + \Delta x$ sa $\Delta x = 0.2$. Počnite sa $n \geq 1000$ i maksimalno veličinom koraka $\delta = 1$. Dozvolite sustavu barem 200 koraka za postizanje ravnoteže prije nego što počnete računati prosjeke. Uzorkuje li se integral jednoliko? Ako ne, koje je otprilike područje gdje se integrand češće uzorkuje?

Zadatak 2.21.

Izračunajte analitički egzaktnu vrijednost od $\langle x \rangle$ u izrazu (2.133) iz zadatka 2.20.. Kako se Monte Carlo rezultati slažu s egzaktnom vrijednosti za $n = 100$ i $n = 1000$ sa $\delta = 0.1, 1$ i 10 ? Procijenite standardnu grešku srednje vrijednosti. Daje li ta greška razumno procjenu stvarne greške?

Zadatak 2.22.

U zadatku 2.21. trebali ste ustanoviti da je procijenjena greška mnogo manja od stvarne greške. Razlog je činjenica da x_i nisu statistički neovisni. Metropolis algoritmom dobiva se slučajni hod čije su točke međusobno korelirane za kratka vremena (mjereno preko broja koraka slučajnog šetača). Korelacije točaka opadaju eksponencijalno s vremenom. Ako je τ karakteristično vrijeme opadanja, tada se samo točke koje su približno udaljene najmanje 2τ do 3τ mogu smatrati statistički neovisnim. Izračunajte autokorelacijsku funkciju $C(j)$

$$C(j) = \frac{\langle x_{i+j}x_i \rangle - \langle x_i \rangle^2}{\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2}, \quad (2.134)$$

gdje $\langle \dots \rangle$ označava prosjek u slučajnom hodu. Načinite grubu procjenu od τ . Ponovo izvršite program s podacima grupiranim u 20 skupova od 50 točaka te 10 skupova od 100 točaka. Ako su skupovi od 50 točaka statistički neovisni (odnosno ako je τ značajno manji od 50), tada bi procjena greške za dvije grupe trebala biti približno jednaka. Ovisi li zaključak o δ ?

Zadatak 2.23.

Kako broj prihvaćenih koraka i rezultati procjene integrala Metropolisovim algoritmom u zadatku 2.21. ovise o duljini koraka δ ? Proširite algoritam tako da sam podešava duljinu koraka da prihvaćanje bude 50%.

Zadatak 2.24.

Za vodikov atom izračunajte srednju udaljenost elektrona koji se nalazi u stanju

$$|\Psi\rangle = \frac{2}{\sqrt{5}} \left(|n=2, l=1, m=1\rangle + \frac{i}{2} |n=1, l=0, m=0\rangle \right)$$

Proračun provedite u Kartezijevom koordinatnom sustavu koristeći Metropolis algoritam. Usaporenite dobivene rezultate s analitičkim rješenjem. Komentirajte kako tražena veličina ovisi o početnoj raspodjeli šetača, ukupnom broju šetača i o duljini koraka. Vodite računa o udjelu prihvaćenih pomaka. Za parametre koji rezultiraju sa 50% prihvaćanja, grešku procijenite koristeći metodu blokirana.

Zadatak 2.25.

Na plin istovrsnih molekula, mase $m = 1.33 \cdot 10^{-26}$ kg, koje se nalaze u beskonačno visokom cilindru na visini x , djeluje gravitacijska sila pa je potencijala energija molekule

$$E_p = mgx$$

Prepostavite: temperatura na svim visinama jednaka je 10°C , $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ te je atmosfera u stanju termičke ravnoteže pa vrijedi Boltzmanova funkcija razdiobe molekula prema energijama. Odredite težište plina i srednju potencijalnu energiju čestica provodeći integriranje

korištenjem Metropolis algoritma. Usporedite dobivene rezultate s analitičkim rješenjem. Komentirajte kako tražena veličina ovisi o početnoj raspodjeli šetača, ukupnom broju šetača i o duljini koraka. Vodite računa o udjelu prihvaćenih pomaka. Za parametre koji rezultiraju s 50% prihvaćanja, grešku procijenite koristeći metodu blokiranja.

3

Monte Carlo simulacije termalnih sustava

U ovom poglavlju Monte Carlo metode primijenit ćemo na probleme iz klasične statističke fizike. Izložene teme u najvećem se dijelu temelje na udžbenicima [4, 5], dok se više detalja može pronaći u Ref. [6, 9, 10, 11].

3.1 Mikrokanonski ansambl

Promotrimo izolirani sustav za kojeg su broj čestica N , volumen V i energija E fiksni, a vanjski se utjecaji poput gravitacijskog i magnetskog polja mogu zanemariti. *Makrostanje* sustava određeno je vrijednostima E , V i N . Na mikroskopskoj razini postoji mnogo različitih načina ili konfiguracija za koje se realizira makrostanje (E , V i N). Pojedina je konfiguracija ili *mikrostanje* dostupna ako su joj osobine u skladu s određenim makrostanjem.

Sve što znamo o mikrostanjima je da su njihove osobine konzistentne s poznatim fizikalnim veličinama sustava. Kad je sustav u ravnoteži, ne postoje razlozi zbog kojih bismo jedno mikrostanje preferirali u odnosu na drugo. Stoga je razumno postulirati da je sustav jednako vjerojatno u bilo kojem od svojih dostupnih mikrostanja. Da bi ovaj postulat o *jednakim a priori vjerojatnostima* postao precizniji, zamislimo izolirani sustav s Ω dostupnih stanja. Vjerojatnost pronaalaženja sustava u mikrostanju s je

$$P_s = \begin{cases} (1/\Omega) & \text{ako je } s \text{ dostupan} \\ 0 & \text{inače.} \end{cases} \quad (3.1)$$

Suma P_s po svim Ω stanjima jednaka je jedinici. Međutim, prethodna je jednadžba primjenjiva samo kad je sustav u ravnoteži.

Prosjeci fizikalnih veličina mogu se odrediti na dva načina. U običnom laboratorijskom eksperimentu fizikalne se veličine mjere u nekom vremenskom intervalu koji je dovoljno dugačak za uzorkovanje većeg broja dostupnih mikrostanja. Interpretacija vjerojatnosti u (3.1) koja je u skladu s takvim vremenskim prosjekom je da u nizu promatranja P_s daje udio vremena u kojem je jedan sustav pronađen u tom danom mikrostanju.

Iako su vremenski prosjeci konceptualno jednostavnji, pogodnije je zamisliti skup ili *ansambl*

Tablica 3.1: Šesnaest mikrostanja jednodimenzionalnog sustava $N = 4$ neinteragirajuća spina. Ukupna energija E svakog mikrostanja također je prikazana. Ako je ukupna energija sustava $E = -2\mu B$ tada postoje četiri dostupna mikrostanja (vidite četvrti stupac). Stoga se u tom slučaju ansambl sastoji od četiri sustava, svaki u različitom mikrostanju s istom vjerojatnosti.

$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$
$\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$		
$\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$		
$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$		
	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$			
	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$			
$4\mu B$	$2\mu B$	0	$-2\mu B$	$-4\mu B$

sustava koji su identične mentalne kopije s jednakim makrostanjem, ali općenito različitim mikrostanjima. U ovoj interpretaciji, vjerojatnosti u (3.1) opisuju ansambl identičnih sustava. P_s je tada vjerojatnost da je neki sustav u ansamblu u mikrostanju s . Ansambl sustava koji je određen sa E, N, V naziva se *mikrokanonski* ansambl. Prednost ansambla je da se statistički projekti mogu odrediti uzorkovanjem stanja prema željenoj raspodjeli vjerojatnosti. Veliki dio snage Monte Carlo metoda nalazi se u tome da možemo smisliti metode uzorkovanja zasnovane na izmišljenoj dinamici koja je efikasnija od realne dinamike.

Prepostavimo da fizikalna veličina A ima vrijednost A_s kad je sustav u mikrostanju s . Prosjek od A po ansamblu dan je sa

$$\langle A \rangle = \sum_{s=1}^{\Omega} A_s P_s, \quad (3.2)$$

gdje je P_s dan izrazom (3.1).

Kao primjer, promotrimo jednodimenzionalni sustav N neinteragirajućih spinova na rešetki. Spinovi mogu biti usmjereni u jednom od dva moguća smjera koje ćemo mi odabrati kao gore i dolje. Ukupna energija sustava je $E = -\mu B \sum_i s_i$, pri čemu uz svaki čvor rešetke vezujemo broj $s_i = \pm 1$, gdje je $s_i = +1$ za spin gore, a $s_i = -1$ za spin dolje; B je magnetsko polje, a μ magnetski moment spina. Pojedino mikrostanje sustava spinova određeno je skupom varijabli $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$. U ovom je slučaju makrostanje određeno sa E i N .

U tablici 3.1 prikazujemo 16 mogućih mikrostanja sustava s $N = 4$. Ako je ukupna energija $E = -2\mu B$, onda su dostupna četiri stanja u ansamblu, svako s jednakom vjerojatnosti. Pobrojavanje sustava u ansamblu i njihovih vjerojatnosti omogućava nam izračun prosjeka po ansamblu za fizikalne veličine koje nas zanimaju.

Zadatak 3.1.

Promotrite jednodimenzionalni sustav $N = 4$ neinteragirajuća spina energije $E = -2\mu B$.

Kolika je vjerojatnost P_i da je i -ti spin usmjeren prema gore? Ovisi li odgovor o tome koji spin odaberemo?

3.2 Demon algoritam

U ovoj cjelini želimo vidjeti kako možemo napraviti prosjek po ansamblu za fiksni E , V i N . Pitanje je kako to napraviti kad nemamo jednadžbe gibanja. Jedan je način svakako pobrojati sva dostupna mikrostanja i izračunati prosječnu vrijednost fizikalne veličine koja nas zanima, kao što smo napravili u Tablici 3.1. Ovaj pristup međutim nije praktičan jer je broj dostupnih mikrostanja čak i za mali sustav prevelik da bi ih mogli pobrojati. U duhu Monte Carlo postupka, želimo razviti praktičnu metodu za dobivanje reprezentativnog uzorka ukupnog broja mikrostanja. Jedna moguća procedura je fiksirati N , izabrati za svaki spin nasumično je li dolje ili gore, i zadržati konfiguraciju ako ima traženu energiju. Međutim, ovaj bi postupak bio neefikasan jer većina konfiguracija nema traženu energiju i trebala bi biti odbačena.

Efikasni Monte Carlo postupak za simuliranje sustava dane energije razvio je Creutz u kontekstu "lattice gauge theory". Prepostavimo da smo dodali jedan dodatni stupanj slobode originalnom makroskopskom sustavu koji nas zanima. Zbog povijesnih razloga taj ćemo dodatni stupanj slobode nazvati *demon*. Demon prenosi energiju dok pokušava promijeniti dinamičke varijable sustava. Ako željena promjena snižava energiju sustava, višak energije daje se demonu. Ako tražena promjena energije povisuje energiju sustava, demon daje traženu energiju sustavu ako je imao dovoljno. Jedino je ograničenje da demon ne može imati negativnu energiju.

Prvo primjenjujemo demon algoritam na jednodimenzionalni sustav od N neinteragirajućih čestica mase m (idealni plin). Ukupna energija sustava je $E = \sum_i mv_i^2/2$, gdje je v_i brzina čestice i . Općenito, demon algoritam sastoji se od sljedećih koraka:

Demon algoritam

1. Čestica se izabere na slučajan način i načini se probni pomak u njenim koordinatama^a.
2. Izračuna se ΔE , promjena u energiji zbog promjene koordinata.
3. Ako je $\Delta E \leq 0$, sustav daje iznos $|\Delta E|$ demonu, tj. $E_d = E_d - \Delta E$, i probna konfiguracija se prihvata.
4. Ako je $\Delta E > 0$ i demon ima dovoljno energije $E_d \geq \Delta E$, tada demon daje nužnu energiju sustavu, tj. $E_d = E_d - \Delta E$, a probna konfiguracija se prihvata. U suprotnom, probna konfiguracija se odbacju te se konfiguracija sustava ne mijenja.

^aPod koordinatom u opisu algoritma podrazumijevamo bilo koju dinamičku veličinu.

Prethodno opisani koraci se ponavljaju dok se ne dobije reprezentativni uzorak stanja.

Nakon dovoljnog broja koraka, demon i sustav će postići stabilne prosječne energije. Ukupna energija sustava s demonom ostaje konstanta, a budući da je demon samo jedan stupanj slobode u usporedbi s mnogim stupnjevima slobode sustava, fluktuacije energije su reda veličine $1/N$, što je jako malo za $N \gg 1$.

Idealni plin ima trivijalnu dinamiku. Odnosno, budući da smo pretpostavili da čestice ne interagiraju, jedino su relevantne brzine iz kojih se može izračunati energija. Stoga je korištenje demon algoritma ekvivalentno zamišljenoj dinamici koja nam dozvoljava uzimati uzorke mikrostanja sustava. Naravno, demon algoritam nije nam potreban za idealni plin jer njegove osobine možemo izračunati analitički. Međutim, dobro je prvo promotriti jednostavan primjer.

Postavlja se pitanje kako znamo da će Monte Carlo simulacija mikrokanonskog ansambla dati rezultate koji se podudaraju s rezultatima koji bi se dobili uzimanjem prosjeka po vremenu, kao što je na primjer slučaj u simulacijama Molekularne dinamike. Pretpostavka da ova dva vrsta prosjeka daju ekvivalentne rezultate naziva se *kvazi-ergodska* hipoteza. Iako općenito nije dokazano da su ta dva prosjeka identična, u svim slučajevima od interesa pronađeno je da daju ekvivalentne rezultate.

Zadatak 3.2.

- Promotrimo ravnotežne osobine idealnog plina korištenjem Monte Carlo simulacije mikrokanonskog ansambla. Radi jednostavnosti stavit ćemo da je masa jednaka jedan. Također odabiremo početnu energiju demona $E_d = 0$. Zbog jednostavnosti, na početku svim česticama pridajemo istu početnu brzinu. Kolika je srednja vrijednost brzine čestica nakon postizanja ravnoteže?
- Konfiguracija u kojoj sve čestice imaju istu početnu brzinu nije jako vjerojatna i bolje je izabrati konfiguraciju koja je vjerojatnija kad je sustav u ravnoteži. Budući je uvijek ne poznajemo, potrebno je sustav pustiti neko vrijeme da postigne ravnotežu prije nego što počnemo prikupljati podatke za prosječne vrijednosti. To vrijeme nazivamo vremenom uravnoteženja ili relaskacije. Moguće ga je procijeniti iz grafa energije demona u vremenu. Druga je mogućnost da stalno resetiramo podatke, sve dok se izračunate prosječne veličine ne prestanu sistematski mijenjati. Odredite srednju energiju demona $\langle E_d \rangle$ i srednju energiju po čestici.
- Izračunajte srednju energiju demona i srednju energiju sustava po čestici za $N=100$ te $E=10$ i $E=20$, gdje je E ukupna energija sustava. Korištenjem rezultata iz 2. napišite približnu vezu između srednje energije demona i srednje energije sustava po čestici.
- U mikrokanonskom sustavu ukupna energija je fiksna. Definirajte kinetičku temperaturu uz pomoć relacije $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}kT_{\text{kin}}$, gdje je $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$ srednja kinetička energija po čestici u sustavu. Uz pomoć navedene relacije izračunajte kolika bi bila temperatura. Izaberite jedinice tako da su masa m i Boltzmannova konstanta k jednakе jedan. Kakav je odnos

između kinetičke temperature i srednje energije demona? Kako se Vaši rezultati slažu s udžbenicima iz fizike u kojima je ukupna energija idealnog plina jednaka $E = \frac{3}{2}NkT$? U jednoj dimenziji analogna je relacija $E = \frac{1}{2}NkT$.

- Ograničenje većine simulacija je konačni broj čestica. Je li odnos između srednje energije demona i srednje kinetičke energije po čestici isti za $N = 2$ i $N = 10$ kao i za $N = 40$? Ako nema statistički značajne razlike u vašim rezultatima za tri vrijednosti od N , objasnite zašto konačni N nije važno ograničenje za idealni plin u ovoj simulaciji?

Zadatak 3.3.

- Proširite prethodni program tako da računa vjerojatnost $P(E_d)\Delta E_d$ da demon ima energiju između E_d i $E_d + \Delta E_d$. Izaberite iste parametre kao u prethodnom problemu. Treba voditi računa da se $P(E_d)$ određuje tek nakon postizanja ravnoteže.
 - Nacrtajte prirodni logaritam od $P(E_d)$ i provjerite da $\ln P(E_d)$ ovisi linearno o E_d s negativnim nagibom. Koja je apsolutna vrijednost nagiba? Kako inverz te vrijednosti odgovara srednjoj vrijednosti demona i T_{kin} koji su određeni u prethodnom zadatku?
 - Generalizirajte prethodne programe za idealni plin na dvije i tri dimenzije i odredite vezu između srednje energije demona, srednje energije po čestici sustava te inverza nagiba od $\ln P(E_d)$.
-

3.3 Demon kao termometar

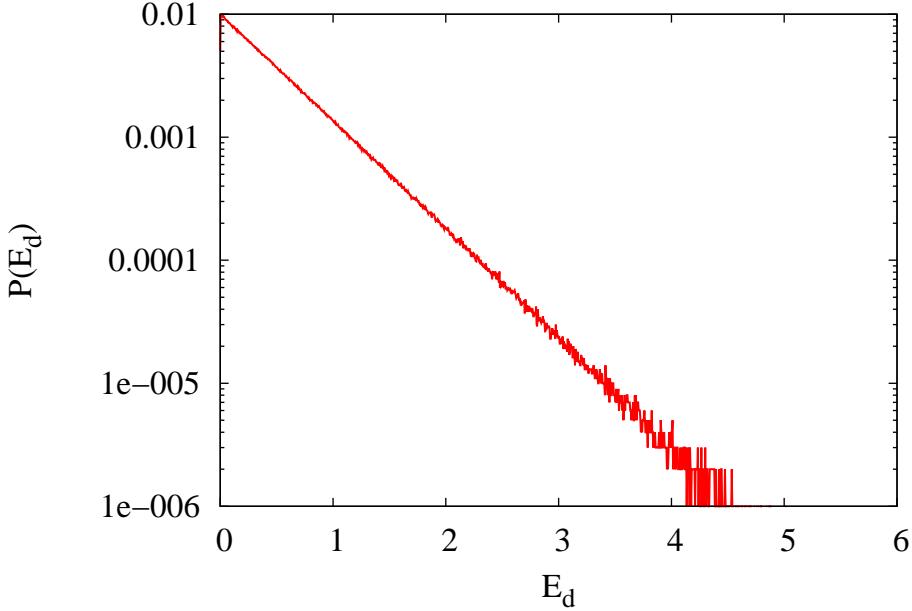
U prethodnom smo problemu pronašli da je oblik od $P(E_d)$, prikazan na Crt. 3.1 u logaritskoj skali, dan sa

$$P(E_d) \propto e^{-E_d/kT} \quad (3.3)$$

Također smo pronašli i da je parametar T povezan s kinetičkom temperaturom idealnog plina. Ako program za idealni plin modificiramo tako da je kinetička energija po čestici proporcionalna iznosu impulsa, a ne kvadratu impulsa čestica, nećemo dobiti isti oblik od $P(E_d)$. Proporcionalnost energije s impulsom karakteristična je primjerice za relativistički plin u kojem se čestice gibaju brzinama bliskima brzini svjetlosti.

Prema ekviparticijskom teoremu svaki kvadratičan stupanj slobode doprinosi sa $\frac{1}{2}kT$ energiji po čestici. Primjer relativističkog plina pokazuje da ekviparticijski teorem nije moguće primijeniti na druge ovisnosti energije o impulsu.

Iako je mikrokanonski ansambl konceptualno jednostavan, on ne predstavlja uobičajenu situaciju u prirodi. Naime, većina sustava nije izolirana već se nalaze u termalnom kontaktu sa svojim okolišem. To omogućuje izmjenu energije između laboratorijskog sustava i njegove oko-



Crtež 3.1: Razdioba energije demona u mikrokanonskom ansamblu u logaritamskoj skali. Nagib krivulje odgovara inverzu temperature ($k = 1$).

line. Pritom je sustav koji se promatra najčešće relativno malen u odnosu na svoju okolinu. Veći sustav koji ima znatno više stupnjeva slobode obično se naziva *toplinski rezervoar* ili *toplinska kupka*. Izraz toplina odnosi se na energiju koja se prenosi s jednog tijela na drugo zbog razlike u temperaturi. Toplinska kupka je sustav za koji takav prijenos energije izaziva zanemarivu promjenu njegove temperature.

Sustav koji je u ravnoteži s toplinskom kupkom ima temperaturu kupke. Ako nas zanimaju ravnotežne osobine takvog sustava, tada trebamo znati vjerojatnost P_s pronalaženja sustava u mikrostanju s energije E_s . Ansambl koji opisuje raspodjelu vjerojatnosti u sustavu koji je u termalnoj ravnoteži s toplinskom kupkom naziva se *kanonski* ansambel. Općenito, kanonski ansambel karakteriziraju temperatura T , broj čestica N i volumen V . Prisjetimo se, mikrokanonski ansambel karakterizirali su energija E , broj čestica N i volumen V .

Mi smo međutim u zadacima već promotrili sustav koji je u ravnoteži s toplinskom kupkom. Naime, u prethodna dva zadatka razmatrali smo idealan plin, gdje je demon bio pomoćna (posebna) čestica koja je olakšavala izmjenu energije između čestica sustava. Ako sad uzmememo da je demon sustav koji nas zanima, vidimo da demon izmjenjuje energiju s mnogo većim sustavom (idealnim plinom) koji sad možemo smatrati toplinskom kupkom. Zaključujemo da raspodjela vjerojatnosti mikrostanja sustava koji je u kontaktu s toplinskom kupkom ima isti oblik kao raspodjela vjerojatnosti energije demona. (Uočimo naime da je mikrostanje demona karakterizirano njegovom energijom.) Dakle, vjerojatnost, da je sustav koji je u ravnoteži s toplinskom kupkom temperature T u mikrostanju s energije E_s , dana je izrazom:

$$P_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad (\text{kanonska raspodjela}) \quad (3.4)$$

gdje je $\beta = 1/kT$, a Z je konstanta normiranja. Budući da je $\sum P_s = 1$, Z je dana sa

$$Z = \sum_s e^{-E_s/kT}. \quad (3.5)$$

Suma u izrazu (3.5) ide preko svih mikrostanja sustava za dane N i V . Veličina Z naziva se partijska funkcija sustava. Ansabl koji je definiran izrazom (3.4) naziva se *kanonski ansambl*, a raspodjela vjerojatnosti (3.4) *Boltzmannova* ili *kanonska raspodjela*. Izvod Boltzmannove raspodjele može se pronaći u udžbenicima statističke mehanike.

Particijska funkcija igra ključnu ulogu u statističkoj mehanici, jer je (Helmholtzova) slobodna energija definirana preko nje kao

$$F = -kT \ln Z. \quad (3.6)$$

Sve termodinamičke veličine mogu se pronaći kroz različite parcijalne derivacije slobodne energije F . U ravnoteži će sustav biti u stanju minimalnog F za dane vrijednosti T , V i N .

Oblik od $P(E_d)$ (3.4) ukazuje na jednostavan način na koji se može izračunati temperatura T iz srednje energije demona $\langle E_d \rangle$. Naime, $\langle E_d \rangle$ je dana izrazom

$$\langle E_d \rangle = \frac{\int_0^\infty E_d e^{-E_d/kT} dE_d}{\int_0^\infty e^{-E_d/kT} dE_d} = kT \quad (3.7)$$

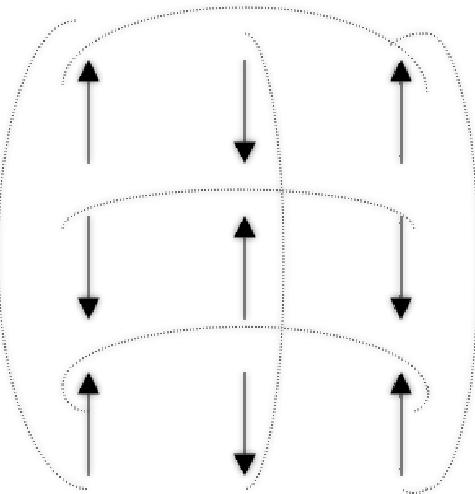
Vidimo da je temperatura proporcionalna srednjoj energiji demona. Uočimo da rezultat $\langle E_d \rangle = kT$ vrijedi samo ako energija može poprimati kontinuum vrijednosti te ako se može staviti da je gornja granica energije ∞ .

Demon je odličan primjer termometra. Ima mjerljivu osobinu, svoju energiju, koja je proporcionalna temperaturi. Budući je demon samo jedan stupanj slobode, u odnosu na mnogo stupnjeva slobode sustava s kojim izmjenjuje energiju, on sustav minimalno perturbira. Demon se primjerice može dodati simulaciji molekularne dinamike i tako dati jednu neovisnu mjeru temperature.

3.4 Isingov model

Magnetizam je u svojoj biti kvantni fenomen. Zanimljivo je da je Niels Bohr, jedan od začetnika kvantne mehanike dao važan doprinos polju magnetizma. On je naime pokazao da klasičan sustav ne bi nikada mogao pokazivati feromagnetizam. Kvantna mehanika nije čak bila ni izmišljena kad je dokazao ovaj teorem, tako da je postoanje feromagneta kao što je željezo jasan dokaz da se svijet u potpunosti ne može opisati klasičnom fizikom.

Feromagneti sadrže domene koje su magnetizirane čak i u odsutstvu magnetskog polja. Kad se primjeni vanjsko magnetsko polje, različite domene se poravnaju i unutrašnja polja postaju vrlo visoka.



Crtež 3.2: Shematski spinski model feromagneta

Ključni sastojak teorije magnetizma je elektronski spin i pridruženi mu magnetski moment. Također postoji i doprinos ukupnom magnetskom momentu od orbitalnog magnetskog momenta, ali ga ovdje zbog jednostavnosti nećemo uzimati u obzir. Feromagnetizam se pojavljuje kad se skup spinova 'usaglasi' tako da svi imaju isti smjer spina te ukupni moment postane makroskopski velik. Centralni problem u magnetizmu je kako interakcija između spinova vodi na međusobno jednako usmjeravanje. Također, znamo da s porastom temperaturе spontana magnetizacija općenito nestaje (npr. željezo nije feromagnet iznad približno 1000 K). Stoga želimo shvatiti i kako magnetske osobine ovise o temperaturi. Model koji ćemo promotriti prikazan je shematski na Crt. 3.2. Sastoji se od skupa magnetskih momenata, koje označavamo sa strelicama te koje možemo zamišljati kao atome magnetskih momenata spina $\frac{1}{2}$. Radi jednostavnosti zamišljamo da se spinovi nalaze na pravilnoj rešetki. Budući da je spin kvantomehanički fenomen, ovo je na neki način kvantni model. Potpuni kvantomehanički tretman problema zahtijevao bi uključivanje svih kvantnih pravila u simulaciju, primjerice za spinski angуларni moment. Kako to nije nimalo jednostavno, ovdje ćemo uvesti nekoliko pojednostavljenja. Dosta istraživanja u ovom području pokazalo je da usprkos pojednostavljenjima koja ćemo ovdje uvesti, naš model dobro opisuje bit fizike magnetizma.

Prepostaviti ćemo da svaki spin može biti usmjeren ili u $+z$ ili u $-z$ smjeru; tj. gore ili dolje. Niti jedna druga orientacija nije dozvoljena. Stoga, i -ti spin u sustavu može imati samo jednu od dvije moguće vrijednosti, koje ćemo radi pogodnosti računanja uzeti kao $s_i = \pm 1$. Svaki od navedenih spinova interagira s drugim spinovima u rešetki; u feromagnetu takve interakcije favoriziraju paralelno usmjereno parova u rešetki.

Ovaj se model naziva Isingov model prema Isingu, poslijediplomskom studentu Lenza. Lenz je naime model predložio za proučavanje faznih prijelaza iz paramagneta u feromagnet, a Ising ga je proučio. Ising je tako izračunao termodinamičke osobine modela u jednoj dimenziji i pronašao da model ne pokazuje fazni prijelaz. Međutim, u dvije i tri dimenzije model pokazuje očekivani fazni prijelaz.



Crtež 3.3: Energija interakcije između najbližih susjednih spinova u odsutству vanjskog magnetskog polja.

Energija u našoj rešetki spinova dana je izrazom

$$E = -J \sum_{i,j=nn(i)}^N s_i s_j - \mu H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (3.8)$$

gdje je H vanjsko magnetsko polje, a μ magnetski moment. U pravom feromagnetu interakcija između magneta će biti najjača za najbliže susjede i brzo opadati s porastom udaljenosti između spinova. Uzimajući navedeno u obzir, u prethodnoj je relaciji izabran najjednostavniji model u kojem interagiraju samo prvi susjadi, odnosno prva suma u izrazu (3.8) ide samo po parovima najbližih susjeda (oznaka $nn(i)$). Konstanta izmjene J mjeri jačinu interakcije susjeda. Druga suma u (3.8) predstavlja energiju interakcije između magnetskih momenata spinova i vanjskog magnetskog polja. Pretpostavimo da je $H = 0$. Ako je $J > 0$, tada su stanja $\uparrow\uparrow$ i $\downarrow\downarrow$ energijski povoljnija u usporedbi sa stanjima $\uparrow\downarrow$ i $\downarrow\uparrow$. Stoga za $J > 0$ očekujemo da je stanje najniže ukupne energije feromagnetsko; tj. svi spinovi usmjereni su u istom smjeru. Ako je $J < 0$, stanja $\uparrow\downarrow$ i $\downarrow\uparrow$ su favorizirana i stanje najniže energije trebalo bi biti antiferomagnetsko, tj. susjedni spinovi imaju suprotan smjer. Ako spinove izložimo dodatnom vanjskom magnetskom polju tada spinovi \uparrow i \downarrow dobivaju dodatnu energiju danu sa $-\mu H$ i $+\mu H$.

Kako nas zanimaju osobine beskonačnog sustava, moramo izabrati prikladne rubne uvjete. Najjednostavniji rubni uvjet u jednoj dimenziji je slobodna površina za koju spinovi na mjestima 1 i N imaju samo po jednog susjeda. Obično su bolji izbor periodični rubni uvjeti (Crt. 3.2). Za taj izbor jednodimenzionalna rešetka postaje prsten i spinovi na mjestima 1 i N interagiraju jedan s drugim pa tako imaju isti broj interakcija kao i ostali spinovi.

Navedimo neke od fizikalnih veličina koje želimo izračunati. Osnovna je magnetizacija M dana izrazom

$$M = \sum_{i=1}^N s_i \quad (3.9)$$

te magnetizacija po spinu $m = M/N$. Obično nas zanimaju prosječne vrijednosti $\langle M \rangle$ i fluktuacije $\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2$.

Kad razmatramo klasične čestice kojima položaj i brzina poprimaju kontinuirane vrijednosti, dinamika sustava dana je Newtonovim zakonima. U Isingovom modelu, ovisnost energije o spinskoj konfiguraciji (3.8) nije dovoljna za određivanje vremenski ovisnih osobina sustava.

Odnosno, izraz (3.8) nam ne govori kako se sustav mijenja iz jedne konfiguracije u drugu pa dinamiku moramo uvesti odvojeno. Dinamika će stoga poprimiti oblik različitih Monte Carlo simulacija. Prije uvođenja MC simulacija promotrit ćemo vrlo korisnu aproksimativnu metodu za računanje osobina spinskog sustava. Ona će nam poslužiti za uvod u nekoliko zanimljivih karakteristika faznih prijelaza.

3.4.1 Teorija srednjeg polja

Metoda srednjeg polja koristan je kvalitativan alat, međutim ako rezultati nisu kvantitativno točni, kasnije ćemo promotriti i drugi pristup.

Magnetizacija je usko povezana s prosječnom vrijednosti spina $\langle s_i \rangle$, gdje zagrude označavaju termalni prosjek. Korisno je razmišljati o vremenskom prosjeku sustava koji je u ravnoteži s toplinskom kupkom. Interakcija s kupkom čini da se spin preokrene. Termalni prosjek predstavlja prosjek u odnosu na različita mikrostanja koja sva imaju isto prosječno usmjerjenje. Svi spinovi su ekvivalentni u smislu da svaki interagira sa svoja četiri najbliže susjeda (u ovom idealiziranom 2D slučaju) i svaki je beskonačno udaljen od rubova. Stoga svi spinovi moraju imati iste *prosječne* osobine. Ukupna magnetizacija na temperaturi T sustava N spinova bit će

$$M = \sum_i \langle s_i \rangle = N \langle s_i \rangle, \quad (3.10)$$

gdje u zadnjem izrazu možemo iskoristiti bilo koju vrijednost od i , jer smo upravo raspravili kako su svi spinovi ekvivalentni. Egzaktni proračun od $\langle s_i \rangle$ zahtijeva poznavanje vjerojatnosti svih mogućih mikrostanja $P_\alpha = e^{-E_\alpha/kT}$. Ovdje ćemo razmotriti međutim aproksimativan alternativni pristup, poznat kao metoda srednjeg polja.

Uz vanjsko magnetsko polje, energija u rešetki spinova dana je sa izrazom (3.8). Zbog tog će se polja spinovi nastojati postaviti paralelno sa H , jer to smanjuje energiju. Prepostavimo za trenutak da naš sustav ima samo jedan spin, s_i , tako da je jedina energija u sustavu energija spina u vanjskom magnetskom polju. Jedan spin ima dva moguća stanja $s_i = \pm 1$, čije su energije $E_\pm = \mp \mu H$. Vjerojatnosti pronalaženja sustava u ta dva stanja P_\pm dana su sa

$$\begin{aligned} P_+ &= Ce^{+\mu H/kT}, \\ P_- &= Ce^{-\mu H/kT}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

gdje je C koeficijent koji se može odrediti iz zahtjeva da je zbroj dvije vjerojatnosti jednak jedan. Slijedi,

$$C = \frac{1}{e^{+\mu H/kT} + e^{-\mu H/kT}}. \quad (3.12)$$

Termalni prosjek od s_i može se tada izračunati kao

$$\langle s_i \rangle = \sum_{s_i=\pm 1} s_i P_\pm = P_+ - P_- = \tanh(\mu H/kT). \quad (3.13)$$

Ovo je egzaktan rezultat za ponašanje jednog spina u magnetskom polju. Sada ćemo ga iskoristiti za dobivanje približnog rezultata za sustav od N interagirajućih spinova. Aproksimacija srednjeg polja temelji se na pretpostavci da je interakcija spina s_i s njemu susjednim spinovima ekvivalentna efektivnom magnetskom polju koje djeluje na s_i . Rezultat za $\langle s_i \rangle$ se onda može izračunati na isti način kao u slučaju jednog spina, uz zamjenu magnetskog polja H , s efektivnim magnetskim poljem H_{ef} . Ostaje samo procijeniti H_{ef} .

Energija (3.8) može se napisati u sugestivnom obliku

$$E = - \sum_i \left(J \sum_{j=nn(i)}^N s_j \right) s_i - \mu H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (3.14)$$

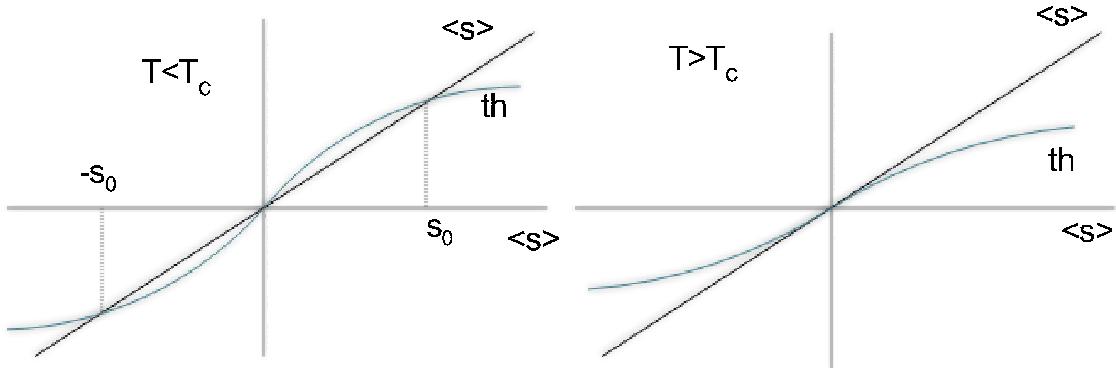
koji pokazuje da izraz sa J (koji opisuje interakciju s_i sa susjedima) ima oblik magnetskog polja $\mu H_{ef} = J \sum s_j$. Sada uvodimo aproksimaciju. Pretpostavljamo da spinske varijable s_j u izrazu za H_{ef} možemo zamijeniti s njihovim termalnim prosjecima. Budući da svi spinovi imaju isto prosječno usmjerenje, njihovi termalni prosjeci bit će jednaki. Označimo ih sa $\langle s \rangle$ i pretpostavimo da je pravo vanjsko magnetsko polje $H = 0$. Tada imamo

$$H_{ef} = \frac{J}{\mu} \sum \langle s \rangle = \frac{zJ}{\mu} \langle s \rangle, \quad (3.15)$$

gdje je z broj najbližih susjeda. Kombiniranje sa (3.13), vodi na rezultat

$$\langle s \rangle = \text{th}(zJ \langle s \rangle / kT). \quad (3.16)$$

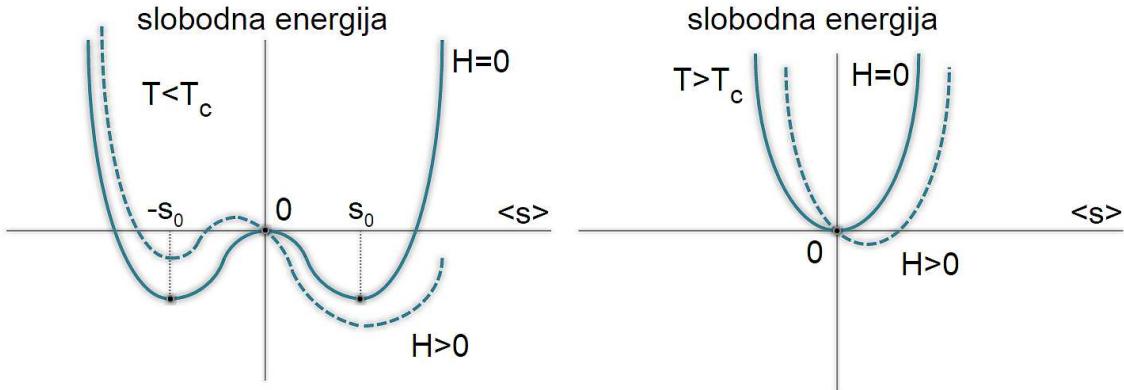
Ovo je implicitna jednadžba za $\langle s \rangle$, koju se općenito ne može riješiti analitički, već samo



Crtež 3.4: Rješenja jednadžbe (3.16) odgovaraju presjeku funkcija $\text{th}(zJ \langle s \rangle / kT)$ i $\langle s \rangle$. Lijevo: na niskim temperaturama (ispod T_c), postoji tri presjeka, odnosno tri rješenja. Dva rješenja imaju vrijednost $\langle s \rangle$ različitu od nule, dok treće rješenje odgovara magnetizaciji nula. Desno: na visokim temperaturama (iznad T_c), postoji samo jedan presjek, za $\langle s \rangle = 0$.

u nekim granicama, npr. kad je $\langle s \rangle$ mali. Stoga ćemo promotriti numerički pristup. Za ilustraciju prirode problema, na crtežu 3.4 prikazane su dvije strane jednadžbe (3.16), obje kao funkcije od $\langle s \rangle$. Sjedišta krivulja su rješenja koja tražimo. Postoji uvijek rješenje $\langle s \rangle = 0$

koje odgovara termalnom prosjeku s iščezavajućom magnetizacijom. Ta se faza obično naziva paramagnetskom. Na niskim temperaturama (lijevi crtež 3.4), ta ima veći nagib blizu ishodišta što vodi na dva dodatna rješenja, $\langle s \rangle = \pm s_0$ i $\langle s \rangle = 0$. Ta dva rješenja odgovaraju fazama s magnetizacijom različitom od nule; to su dakle feromagnetske faze, s magnetizacijom prema "gore" i prema "dolje".



Crtanje 3.5: Shematski prikaz slobodne energije spinskog sustava kao funkcije $\langle s \rangle$ na temperaturama ispod i iznad T_c . Ponekad linije odnose se na $H = 0$, a crtežne linije na $H > 0$. Lijevo: Na temperaturama $T < T_c$ postoje tri rješenja jednadžbe srednjeg polja prikazana crnim točkama. Rješenja za $\langle s \rangle = \pm s_0$ odgovaraju globalnim minimumima slobodne energije; ona predstavljaju stabilna stanja sustava. Rješenje u ishodištu odgovara lokalnom maksimumu slobodne energije. Kad je polje različito od nule, minimum sa $\langle s \rangle > 0$ postaje jedini globalni minimum. Desno: Za $H = 0$ vrijednost u ishodištu predstavlja jedinstveni globalni minimum slobodne energije. Za $H > 0$ minimum je još uvijek jedinstven, ali se postiže za konačne vrijednosti od $\langle s \rangle$.

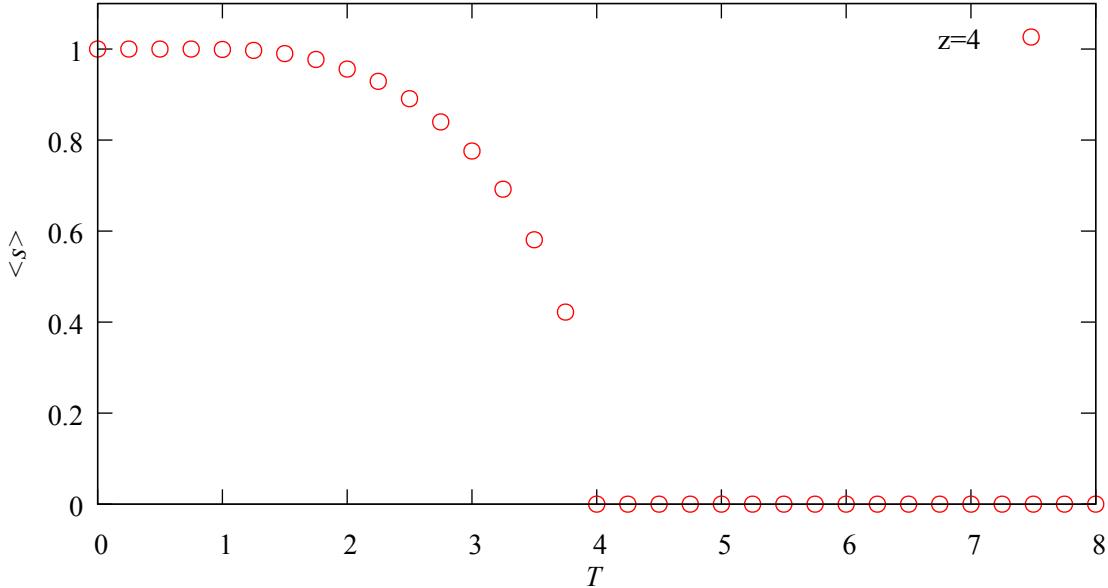
Na niskim temperaturama, kada postoji više rješenja, korisno je promotriti slobodnu energiju različitih rješenja. Pokazuje se da rješenja sa $\langle s \rangle \neq 0$ imaju nižu energiju od paramagnetskih rješenja, kao što je shematski prikazano na Crt. 3.5 lijevo. Stoga teorija srednjeg polja zaista predviđa da sustav postaje feromagnetski na niskim temperaturama. Dva rješenja $\langle s \rangle = \pm s_0$ imaju jednaku slobodnu energiju i stoga su jednako vjerovatna. Razlog je simetrija energije (3.8) na preokret svih spinova kad je $H = 0$. Simetrija se gubi za $H \neq 0$, što rezultira s jednim globalnim minimumom.

Osim grafičko pronalaženja sjecišta dvije krivulje, postoje i mnogi drugi načini da se (3.16) riješi numerički. Primjerice kad izrazimo jednadžbu kao

$$f(\langle s \rangle) \equiv \langle s \rangle - \text{th}(zJ\langle s \rangle/kT) = 0, \quad (3.17)$$

tada možemo koristiti bilo koju od metoda pronalaženja nultočki. Pozitivna rješenje jednadžbe kao funkcija temperature prikazana su na Crt. 3.6. Na niskim temperaturama magnetizacija $M > 0$, tj. sustav je feromagnet. Na visokim temperaturama dominiraju efekti nereda i sustav je paramagnet sa $M = 0$. Iako je magnetizacija neprekidna, njen nagib se diskontinuirano mijenja kako $M \rightarrow 0$. U tom smislu, postoji nagli prijelaz između dvije faze, na temperaturi

T_c , koju nazivamo kritična temperatura. Teorija srednjeg polja predviđa da je $T_c = 4$ (mjereno u jedinicama J/k).



Crtež 3.6: Magnetizacija u ovisnosti o temperaturi, dobivena numeričkim rješenjima jednadžbe srednjeg polja 3.17. Odabrano je $J/k = 1$ i $z = 4$, što odgovara broju prvih susjeda na kvadratnoj rešetki.

Feromagnetski prijelaz primjer je faznog prijelaza drugog reda i ima neke zajedničke osobine s perkolacijskim prijelazom. Spontana magnetizacija je *parametar reda* za prijelaz. Ona nam govori u kojoj je fazi sustav. Kad postoji vrijednost parametra reda M različita od nule, tada je sustav u feromagnetskoj fazi, a $M = 0$ znači da je u paramagnetskoj. Rezultati prikazani na Crt. 3.6 sugeriraju da M iščezava na singularan način u T_c jer nagib dM/dT postaje iznimno velik kad $T \rightarrow T_c$. Oblik singulariteta možemo dobiti analitički korištenjem činjenice da je za mali x , $\text{th}x \sim x - x^3/2$. Stoga, kad je $\langle s \rangle$ mali, (3.16) postaje

$$\langle s \rangle \sim \frac{zJ \langle s \rangle}{kT} - \frac{1}{3} \left(\frac{zJ \langle s \rangle}{kT} \right)^3. \quad (3.18)$$

Prethodni izraz ima dva rješenja, $\langle s \rangle = 0$ i

$$\langle s \rangle = \sqrt{\frac{3}{T} \left(\frac{kT}{zJ} \right)^3} \left(\frac{zJ}{k} - T \right)^{1/2} \approx (T_c - T)^\beta, \quad (3.19)$$

gdje smo u zadnjem koraku iskoristili $T_c = zJ/k$, u skladu s numeričkim eksponentom, te $\beta = 1/2$. Parametar β je kritični eksponent. Fazni prijelaz drugog reda karakterizira ponašanje po zakonu potencije niza fizikalnih veličina. Iako teorija srednjeg polja vodi na točan oblik zakona potencije za $\langle s \rangle$, vrijednost kritičnog eksponenta ne slaže se s eksperimentom. U jednom od sljedećih poglavlja razmotrit ćemo vrijednosti kritičnih eksponenata koje se dobiju u Monte Carlo simulacijama.

3.4.2 Mikrokanonski ansambl

Kao prvu simulaciju, upotrijebit ćemo demon algoritam za uzimanje uzoraka konfiguracija u Isingovom modelu. Prvo izaberemo spin na slučajan način. Probna promjena odgovara preokretu spina sa \uparrow na \downarrow ili sa \downarrow na \uparrow . Zatim izračunamo promjenu energije sustava i odlučujemo hoćemo li prihvati ili odbiti probni pomak. Temperaturu T kao funkciju energije možemo odrediti na dva načina. Jedan način je preko mjerjenja vjerojatnosti da demon ima energiju E_d . Kako znamo da je ta vjerojatnost proporcionalna sa $\exp(-E_d/kT)$, temperaturu T možemo odrediti iz crteža logaritma vjerojatnosti kao funkcije od E_d . Drugi način na koji se može odrediti temperatura je preko srednje energije demona. Međutim, kako vrijednosti od E_d nisu kontinuirane za Isingov model, T nije jednostavno samo proporcionalna $\langle E_d \rangle$ kao u slučaju idealnog plina. Može se pokazati da je za $H = 0$ i granici beskonačnog sustava temperatura povezana sa $\langle E_d \rangle$ preko

$$kT/J = \frac{4}{\ln(1 + 4J/\langle E_d \rangle)}. \quad (3.20)$$

Prethodni se rezultat dobije kad se integrali u (3.7) zamjene sa sumama preko mogućih demonovih energija. Uočimo da se u granici $|J/E_d| \ll 1$ prethodni izraz svodi na $kT = E_d$ kao što je i očekivano.

Promotrimo sada simulaciju. Spinove u jednodimenzionalnom Isingovom modelu biramo na slučajan način. Nadalje, izabiremo jedinice tako da je $J = 1$. Uočimo da je za $H = 0$ promjena u energiji zbog preokreta spina 0 ili $\pm 4J$. Stoga je zgodno izabrati da zbroj početne energije sustava i demona zajedno bude neki višekratnik od $4J$. Budući spinovi interagiraju, teško je izabrati početnu konfiguraciju spinova tako da ima točno traženu energiju. Najbolje je onda započeti s konfiguracijom u kojoj su svi spinovi prema gore (konfiguracija minimalne energije) i zatim slučajno preokretati spinove sve dok je energija manja od tražene početne energije.

Zadatak 3.4.

Demon algoritam i jednodimenzionalni Isingov model

1. Simulirajte jednodimenzionalni Isingov model. Izaberite $N=100$, a tražena ukupna energija neka je $E=-20$. Opišite kvalitativno kako se energija mijenja u vremenu. Zatim uzmite da je $E = -100$ te opišite bilo kakvu kvalitativnu promjenu u konfiguracijama.
2. Izračunajte energiju demona i magnetizaciju kao funkcije vremena. Kao i prije, vrijeme interpretiramo kao broj Monte Carlo koraka po spinu. Koliko je približno vremena potrebno da ove veličine postignu ravnotežnu raspodjelu?
3. Izračunajte ravnotežne vrijednosti od $\langle E_d \rangle$ i $\langle M^2 \rangle$. Potebno je otprilike 100 Monte Carlo koraka po spinu (mcs) za testiranje programa i dobivanje rezultata sa 20% preciznosti. Za rezultat s manje od 5% odstupanja potrebno je izabrati $mcs \geq 1000$.
4. Izračunajte T za $N = -20, -40, -60$ i -80 iz $P(E_d)$. Usporedite svoj rezultat s egzaktnim rezultatom za beskonačnu jednodimenzionalnu rešetku $E/N = -th(J/kT)$. Kako

izračunati rezultati za E/N ovise o N i o broju MC koraka po spinu? Smanjuje li se $\langle M^2 \rangle$ ili povećava s porastom T ?

5. Modificirajte program tako da uključite i vanjsko magnetsko polje H te izračunajte $\langle E_d \rangle$, $\langle M \rangle$ i $\langle M^2 \rangle$ kao funkciju magnetskog polja H za fiksnu E . Odredite ovisnost $\langle E_d \rangle$ o T za vaš izbor H . Odredite temperaturu i iz inverznog nagiba od $P(E_d)$. Je li ravnotežna temperatura niža ili viša nego u $H = 0$ slučaju za istu ukupnu energiju?

3.4.3 Metropolis algoritam

Kao što smo već raspravljali, većina fizikalnih sustava nije izolirana, već izmjenjuje energiju s okolinom. Ako se sustav stavi u kontakt s toplinskom kupkom temperature T , sustav će postizati termalnu ravnotežu izmjenom energije s toplinskom kupkom sve dok ne postigne temperaturu toplinske kupke. Ako zamislimo veliki broj kopija sustava volumena V i broja čestica N u ravnoteži pri temperaturi T , tada je vjerojatnost P_s da je sustav u mikrostanju s energije E_s dana izrazom (3.4).

Korištenjem Bolzmannove raspodjele (3.4) možemo dobiti prosjek po ansamblu svih fizikalnih veličina koje nas zanimaju. Primjerice, srednja energija dana je sa

$$\langle E \rangle = \sum_s E_s P_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s}. \quad (3.21)$$

Primijetimo da energija fluktuiru u kanonskom ansamblu.

Želimo simulirati sustav od N čestica ograničen u volumenu V pri fiksnoj temperaturi T . Budući da možemo generirati samo konačan broj m od ukupnog broja M mikrostanja, procjena srednje vrijednosti fizikalne veličine A dana je sa

$$\langle A \rangle \approx A_m = \frac{\sum_{s=1}^m A_s e^{-\beta E_s}}{\sum_{s=1}^m e^{-\beta E_s}}, \quad (3.22)$$

gdje je A_s vrijednost fizikalne veličine A u mikrostanju s . Gruba Monte Carlo procedura bila bi slučajno generiranje mikrostanja s , proračun E_s , A_s i $e^{-\beta E_s}$ te izračun odgovarajućeg doprinosa mikrostanja u sumi (3.22). Međutim, mikrostanja koja bi se generirala na ovaj način bila bi vrlo malo vjerojatna pa bi malo doprinosila sumama. Umjesto toga, koristimo značajni odabir i generiram mikrostanja u skladu s funkcijom raspodjele vjerojatnosti π_s , koju izabiremo na sljedeći način.

Prilagođavamo izraz (3.22) značajnom odabiru tako da pojedine članove u sumi množimo i dijelimo sa π_s :

$$A_m = \frac{\sum_{s=1}^m (A_s / \pi_s) e^{-\beta E_s} \pi_s}{\sum_{s=1}^m (1 / \pi_s) e^{-\beta E_s} \pi_s} \quad (\text{bez značajnog odabira}). \quad (3.23)$$

Ako sada generiramo mikrostanja (konfiguracije) s vjerojatnosti π_s , tada prethodni izraz postaje

$$A_m = \frac{\sum_{s=1}^m (A_s / \pi_s) e^{-\beta E_s}}{\sum_{s=1}^m (1/\pi_s) e^{-\beta E_s}} \quad (\text{značajni odabir}). \quad (3.24)$$

Odnosno, ako radimo prosjek preko 'pristranog' (biased) uzorka koji je generiran sa π_s , moramo množiti svako mikrostanje sa $1/\pi_s$ kako bismo eliminirali 'pristranost' koju smo uveli. Iako možemo koristiti bilo koji oblik za π_s , (3.24) sugerira izbor same Boltzmannove raspodjele, tj.

$$\pi_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}}. \quad (3.25)$$

Uz ovakav izbor π_s procjena srednje vrijednosti od A može se napisati kao

$$A_m = \frac{1}{m} \sum_{s=1}^m A_s, \quad (3.26)$$

gdje se pojedini uzorci uzimaju u skladu s Boltzmannovom raspodjelom.

Metropolisov algoritam već smo razmatrali vezano uz numeričku integraciju. U kontekstu spinova možemo ga sumirati na sljedeći način.

Primjena Metropolisovog algoritma

1. Uspostavimo početno mikrostanje.
2. Napravimo slučajnu probnu promjenu u mikrostanju. Primjerice, izaberemo neki spin na slučajan način i preokrenemo ga.
3. Zatim izračunamo promjenu energije zbog probne promjene mikrostanja, $\Delta E \equiv E_{proba} - E_{stara}$.
4. Ako je ΔE manja ili jednaka nuli, prihvatimo probnu promjenu i prelazimo na 8. korak.
5. Ako je ΔE veća od nule, izračunamo veličinu $w = e^{-\beta \Delta E}$.
6. Generiramo slučajni broj r u jediničnom intervalu.
7. Ako je $r \leq w$ prihvaćamo novo mikrostanje; u suprotnom odbacujemo probni pomak i zadržavamo staro stanje.
8. Odredimo vrijednosti željenih fizikalnih veličina.
9. Ponavljamo korake (2) do (8) kako bismo skupili dovoljno mikrostanja.
10. Periodično računamo prosjekte preko mikrostanja.

Koraci 2 do 7 daju uvjetnu vjerojatnost da je sustav u mikrostanju $\{s_j\}$, ako je u prethodnom koraku bio u mikrostanju $\{s_i\}$. Mogu se sažeto prikazati preko vjerojatnosti prijelaza

$$W(i \rightarrow j) = \min(1, e^{-\beta\Delta E}) \quad \text{Metropolis algoritam,} \quad (3.27)$$

gdje je $\Delta E = E_j - E_i$. $W(i \rightarrow j)$ je vjerojatnost da sustav u jediničnom vremenu napravi prijelaz iz stanja i u stanje j . Budući da je potrebno poznavati samo omjer $P_j/P_i = e^{-\beta\Delta E}$, nije nužno normirati vjerojatnost. Za proračun prosječnih vrijednosti vrijedi izraz (3.26). Uočimo međutim da se na ovaj način ne može proračunati partičnska funkcija Z .

Iako smo ovdje odabrali Boltzmannovu raspodjelu za π_s , drugi su izbori također mogući i ponekad korisni. Osim toga izraz za vjerojatnost prijelaza (3.27) nije jedini koji vodi na Boltzmannovu raspodjelu. Može se pokazati da ako W zadovoljava uvjet "detaljne ravnoteže"

$$W(i \rightarrow j)e^{-\beta E_i} = W(j \rightarrow i)e^{-\beta E_j}, \quad (3.28)$$

tada odgovarajući Monte Carlo algoritam generira niz stanja u skladu s Boltzmannovom raspodjelom.

U nastavku primjenjujemo Metropolisov algoritam na problem idealnog klasičnog plina te Isingov model. Pritom ćemo provjeriti da Metropolisov algoritam nakon dovoljnog broja koraka generira Boltzmannovu raspodjelu.

U prethodnoj smo raspravi implicitno prepostavili da je naš sustav ergodičan. Ergodičnost se odnosi na uzorkovanje važnih mikrostanja sustava. U Monte Carlo simulaciji ergodičnost ovisi o načinu na koji se provode probni pomaci te o energijskim barijerama između mikrostanja. Na primjer, promotrimo jednodimenzionalnu rešetku u kojoj su svi spinovi prema gore. Kad bi se spinovi preokretali jedan za drugim, po redu, slijeva na desno, tada bi nakon preokreta prvog spina svi ostali preokreti bili prihvaćeni bez obzira na temperaturu jer je promjena energije nula. Očito, u tom slučaju sustav ne bi bio ergodičan i ne bismo dobili realno termodinamičko ponašanje.

Autokorelacijske funkcije

Nakon postizanja ravnotežne konfiguracije u skladu s Boltzmannovom raspodjelom bit će nam važno proračunati prosječne vrijednosti raznih fizikalnih veličina. U nekim slučajevima, izračun A za danu konfiguraciju oduzima dosta računalnog vremena te ga ne želimo provoditi češće nego što je zaista potrebno. Idealno, želimo računati A za konfiguracije koje su statistički neovisne. Budući da unaprijed ne znamo koliko je primjerice preokreta spina potrebno da se postigne statistički neovisna konfiguracija dobra je ideja u prelimiranim računima procijeniti to vrijeme. Jedan od načina na koji se može procijeniti vremenski interval za koji su konfiguracije korelirane je izračun autokorelacijskih funkcija. Vremenski ovisna autokorelacijska funkcija

$C_A(t)$ definirana je kao,

$$C_A(t) = \frac{\langle A(t+t_0)A(t_0) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2 - \langle A \rangle^2}, \quad (3.29)$$

gdje je $A(t)$ vrijednost veličine A u trenutku t . Prosjek u prethodnom izrazu uzima se preko svih mogućih vremenskih ishodišta t_0 . Izbor vremenskog ishodišta proizvoljan je za sustav u ravnoteži pa C_A ovisi samo o razlici vremena t i t_0 , a ne o t i t_0 zasebno. Za dovoljno veliki t , $A(t)$ i $A(t_0)$ postaju nekorelirani i stoga $\langle A(t+t_0)A(t_0) \rangle \rightarrow \langle A(t+t_0) \rangle \langle A(t_0) \rangle = \langle A \rangle^2$. Stoga $C_A(t) \rightarrow 0$ kad $t \rightarrow \infty$. Također, $C_A(t=0)$ normiran je na jedan. Općenito, $C_A(t)$ će opadati eksponencijalno s t , s vremenom trnjenja τ_A čiji iznos ovisi o izboru fizikalne veličine A te fizikalnih parametara sustava, kao što je na primjer temperatura.

Vremensku ovisnost autokorelacijskih funkcija promotrit ćemo u zadacima. U računalnoj implementaciji, obično se vremenski niz podataka $A(t)$ sačuva u posebnoj datoteci pa se naknadno proračuna $C_A(t)$ u posebnom programu, uzimajući u obzir kao vremensko ishodište, sve moguće izvore za t_0 .

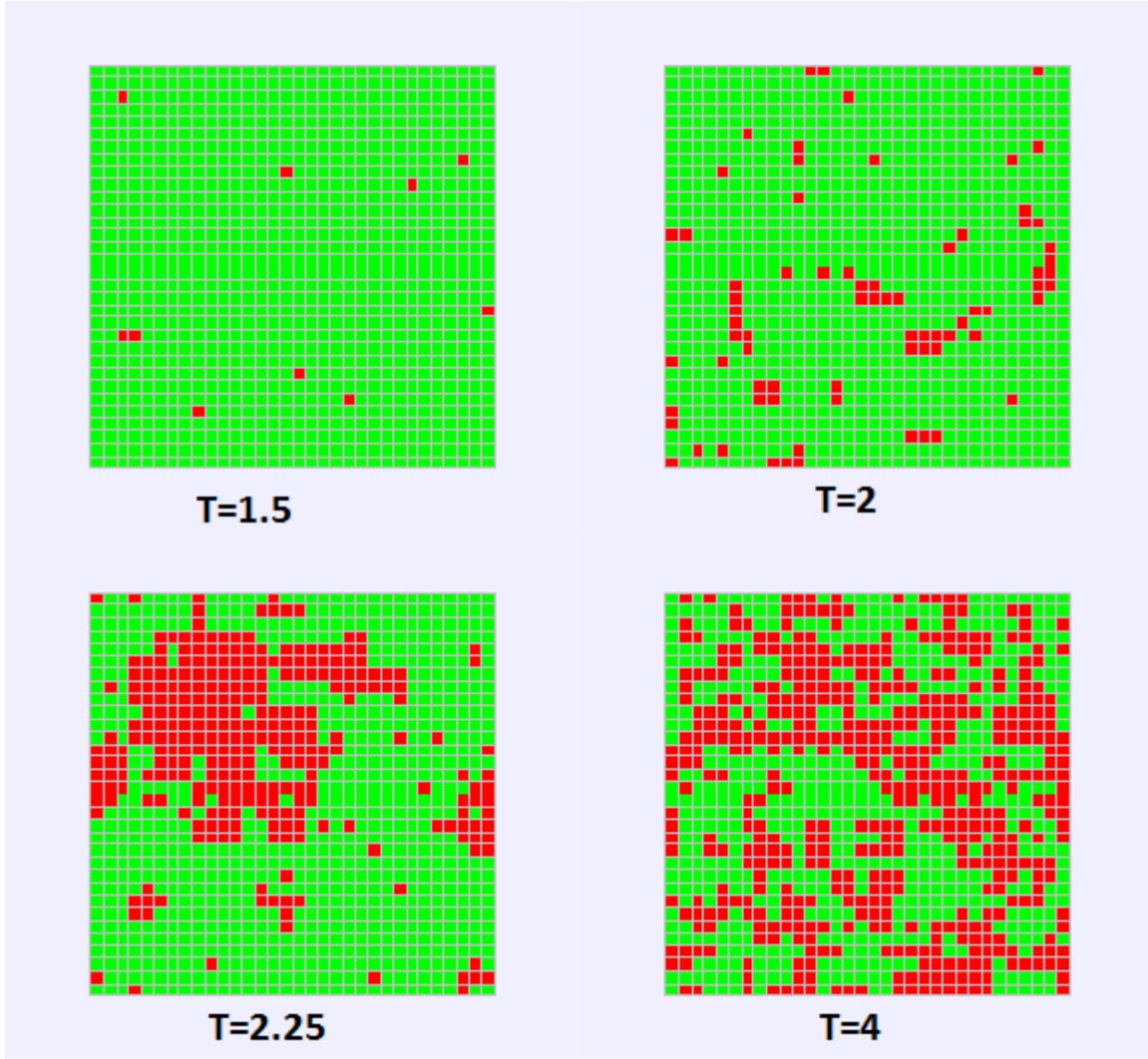
3.4.4 Fazni prijelaz drugog reda

Prvo ćemo promotriti fazni prijelaz u slučaju kad nema vanjskog magnetskog polja.

Krećemo na niskim temperaturama, gdje znamo da je sustav u feromagnetskoj fazi. Stoga biramo početnu spinsku konfiguraciju u kojoj su svi spinovi usmjereni u istom smjeru (npr. prema gore) i koristimo MC proceduru za izračun magnetizacije kao funkcije temperature.

Rezultati na pojedinim temperaturama, dobiveni korištenjem rešetke od 32×32 spina prikazani su na Crt. 3.7, dok je magnetizacija u ovisnosti o broju Monte Carlo koraka prikazana na Crt. 3.8. Na najnižim temperaturama magnetizacija je vrlo blizu saturacijske vrijednosti koja odgovara svim poravnatim spinovima. MC pravila povremeno vode na preokretanje spina, ali sveukupno su fluktuacije M male. Pri temperaturi $T = 2$, prosječna vrijednost od M se smanjuje na otprilike 90% vrijednosti u potpuno poravnatom stanju. Sustav je još uvijek feromagnet, ali je stupanj uređenosti smanjen. Također, iznos fluktuacija raste. Porast fluktuacija je značajan jer ukazuje na približavanje faznom prijelazu drugog reda, odnosno približavanju kritičnoj točki. Sustav u kritičnoj točki izrazito je osjetljiv na male smetnje, osobine mu se brzo mijenjaju kao odgovor na promjene u temperaturi, magnetskom polju i slično. Te su fluktuacije također povezane sa singularnostima u T_c .

Dodatnim povišenjem temperature na $T = 2.25$ fluktuacije postaju još veće te sustav fluktuiru između vrijednosti koje se protežu na $M \sim \pm 0.8$ (na Crt. 3.8 prikazan je samo dio simulacije na kojem se vidi fluktuacija od otprilike 0.1 do 0.8). Stoga, postoje fluktuacije u kojima magnetski moment cijelog sustava mijenja smjer. Za Isingov model na kvadratoj rešetki u dvije dimenzije, egzaktni analitički proračun daje rezultat $T_c = 2 / \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 2.27$, tako da je 2.25 vrlo blizu kritične točke. Na još višim temperaturama, kao što je $T = 4$ fluktuacije

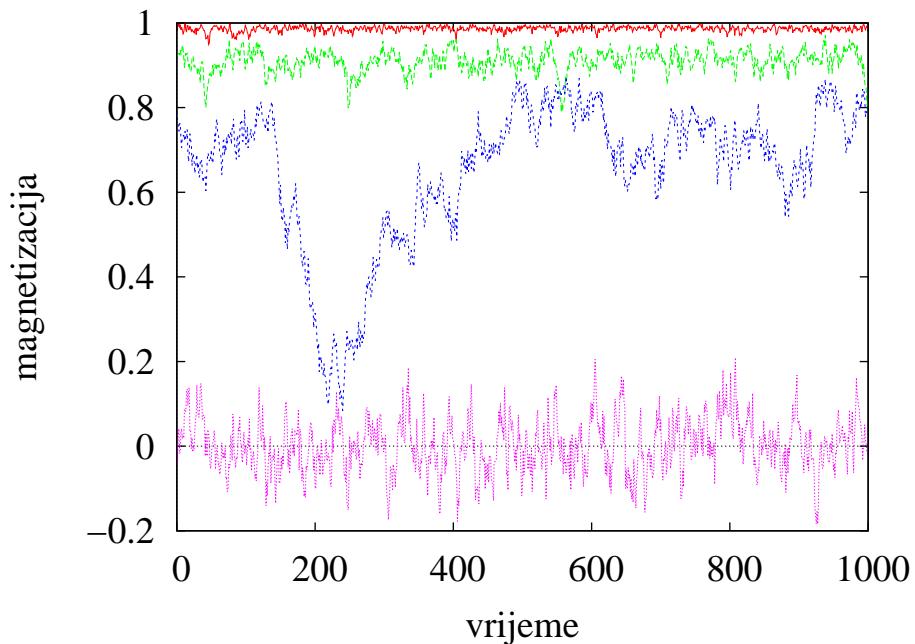


Crt. 3.7: Prikaz konfiguracije spinova u slučaju 32×32 rešetke za temperature označene na crtežima.

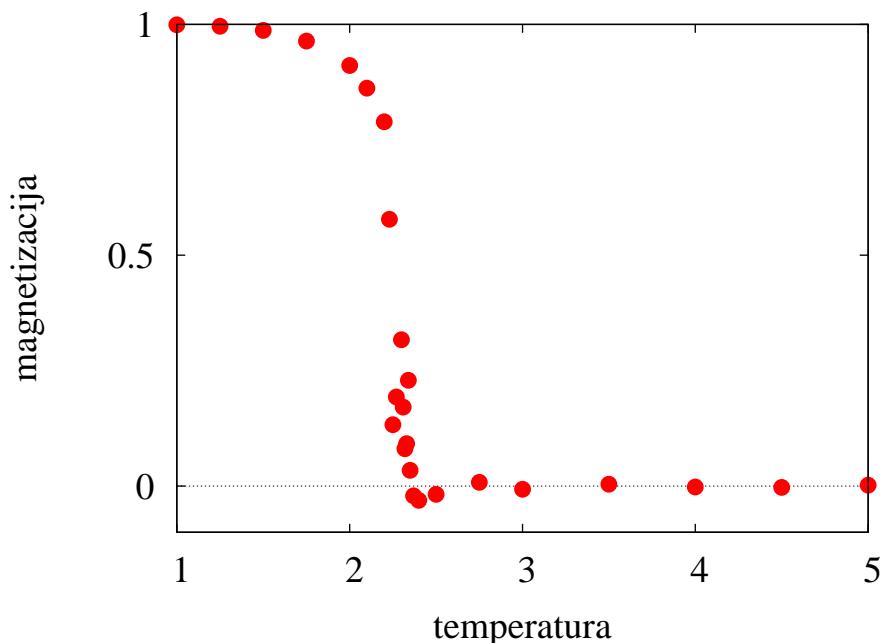
se smanjuju po iznosu i centrirane su oko $M \sim 0$. Sustav se nalazi u paramagnetskoj fazi. Usporedbom ponašanja na različitim temperaturama vidimo da su fluktuacije najveće blizu T_c .

Iz simulacija na različitim temperaturama možemo izračunati prosječne vrijednosti magnetizacije kao funkcije temperature. Rezultati, ponovo za 32×32 rešetku, prikazani su na Crt. 3.9. U ovoj, kao i u većini drugih simulacija, kod računanja prosječnih vrijednosti treba voditi računa da se odbace svi oni koraci za koje sustav još nije postigao ravnotežu. Vrijeme za postizanje ravnoteže ovisi o temperaturi i o tome koliko je početno stanje udaljeno od konačnog ravnotežnog stanja. Blizu faznog prijelaza vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže znatno se povećava.

Iako se na Crt. 3.9 vidi raspršenje rezultata zbog statističkih pogreški, vrlo je jasno uočljivo da magnetizacija naglo pada na nulu blizu egzaktno poznate kritične temperature ($T_c \approx 2.27$). Kvalitetu dobivenih rezultata možemo poboljšati na nekoliko načina. Prvo, može se pro-



Crtež 3.8: Ovisnost magnetizacije o broju koraka u simulaciji Isingovog modela na rešetki od 32×32 spina. Magnetizacija je normirana tako da $M = 1$ odgovara poravnavanju svih spinova u rešetki.



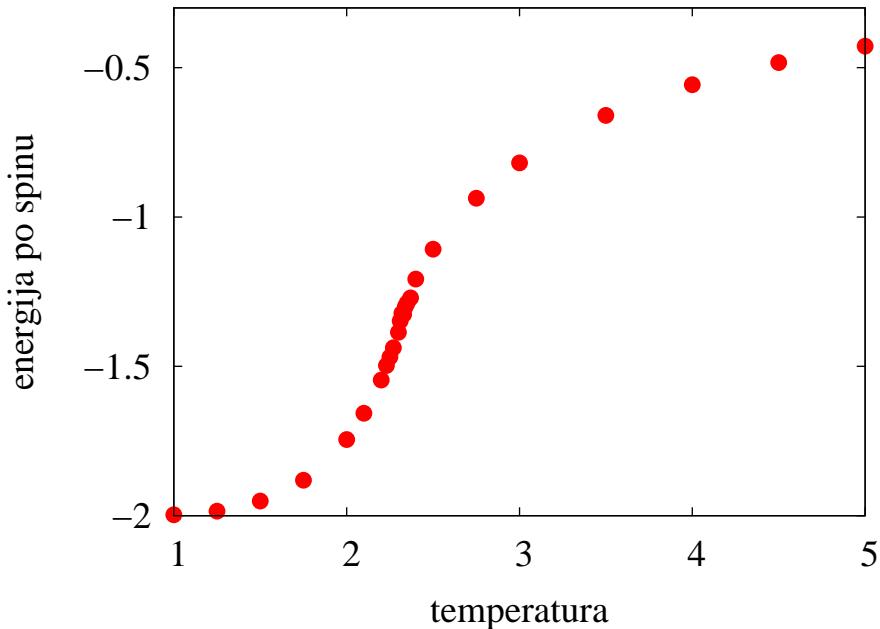
Crtež 3.9: Spontana magnetizacija kao funkcija temperature za Isingov model na rešetki od 32×32 spina. Na svakoj temperaturi magnetizacija je dobivena uzimanjem prosjeka od 10000 koraka.

duljiti trajanje simulacije, što bi poboljšalo kvalitetu MC rezultata jer se greška smanjuje s brojem koraka kao $N_{koraka}^{-1/2}$. Drugo, možemo proučiti ponašanje sustava za veće rešetke i ekstrapolirati dobivene rezultate u granicu beskonačne rešetke.

Zanimljivo je usporediti MC rezultate za M s predviđanjima dobivenim teorijom srednjeg polja. Kvalitativno smo dobili isto ponašanje, međutim teorija srednjeg polja precjenuje T_c gotovo za faktor 2. Također, predviđa i postupniji pad magnetizacije u nulu, nego što se dobiva MC metodom. Ovisnost magnetizacije o temperaturi blizu T_c određena je kritičnim eksponentom β , u skladu sa

$$M \approx (T_c - T)^\beta \quad (3.30)$$

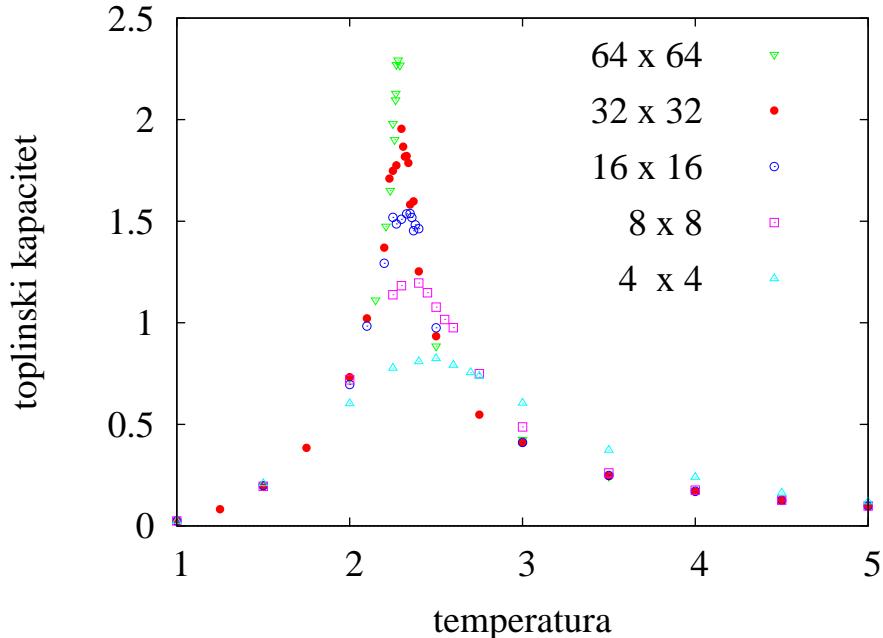
Teorija srednjeg polja predviđa $\beta = 1/2$, dok je egzaktan (analitički) rezultat u dvije dimenzije $\beta = 1/8$. MC rezultati prikazani na Crt. 3.9 ne bi dali jako precizno predviđanje vrijednosti parametra β , međutim u puno su boljem slaganju s egzaktnim od teorije srednjeg polja. MC simulacije na velikom skali daju vrijednost koja je unutar 1% od prave vrijednosti.



Crtež 3.10: Energija kao funkcija temperature za Isingov model na rešetki od 32×32 spina. Na svakoj temperaturi energija je dobivena uzimanjem prosjeka od 10000 koraka.

Osim magnetizacije, korisno je promotriti i ponašanje drugih veličina u ovisnosti o temperaturi. Na Crt. 3.10 prikazana je ovisnost energije o temperaturi. Na niskim temperaturama, kad su spinovi u potpunosti poravnati, svaki spin ima energiju $-J$ sa svakim od svoja 4 prva susjeda. Ukupna energija stoga je očekivano $-4NJ/2$, gdje je N broj spinova, a dijelimo s 2 jer smo svaki par spinova zbrojili dva puta. MC rezultati su u dobrom slaganju s ovim rezultatom ($E/N = -2$ u jedinicama u kojima je $J = 1$) u granici $T \rightarrow 0$. S druge strane, na vrlo visokim temperaturama spinovi će biti slučajno orijentirani, tako da će svaki spin imati u prosjeku dva susjeda koja su orijentirana paralelno i dva koja su antiparalelna. Termalni prosjek u toj granici bit će nula. Rezultati prikazani na Crt. 3.10 pokazuju tendenciju približavanja nuli, međutim i za $T = 5$, još uvijek su znatno ispod nje. To implicira da susjedi bilo kojeg spina nisu slučajno orijentirani iznad T_c , iako znamo da iz rezultata za M da je prosječno usmjereno cijele rešetke

nula. To ukazuje da su orientacije susjednih spinova korelirane, što će se pokazati vrlo važnim.



Crtež 3.11: Toplinski kapacitet Isingovog modela u 2D u ovisnosti o temperaturi, za nekoliko rešetki dimenzija označenih na crtežu. Prikazan je toplinski kapacitet po spinu C/N uz $J = 1$.

Ponašanje prosječne energije blizu T_c složenije je od ponašanja na niskim i visokim temperaturama. Iz Crt. 3.10 vidimo da $\langle E \rangle$ pokazuje infleksiju s velikim nagibom blizu T_c . U stvari, za beskonačno veliki sustav, derivacija $d \langle E \rangle / dT$ je beskonačna u T_c . Iz termodinamike znamo da je upravo ta derivacija jednaka toplinskom kapacitetu $C = d \langle E \rangle / dT$, pa to znači da on divergira na temperaturi faznog prijelaza. Ta je divergencija još jedan od singulariteta koji su povezani s kritičnom točkom. Slično kao kod magnetizacije, i ovaj se singularitet može opisati zakonom potencije,

$$C \approx \frac{1}{|T - T_c|^\alpha}, \quad (3.31)$$

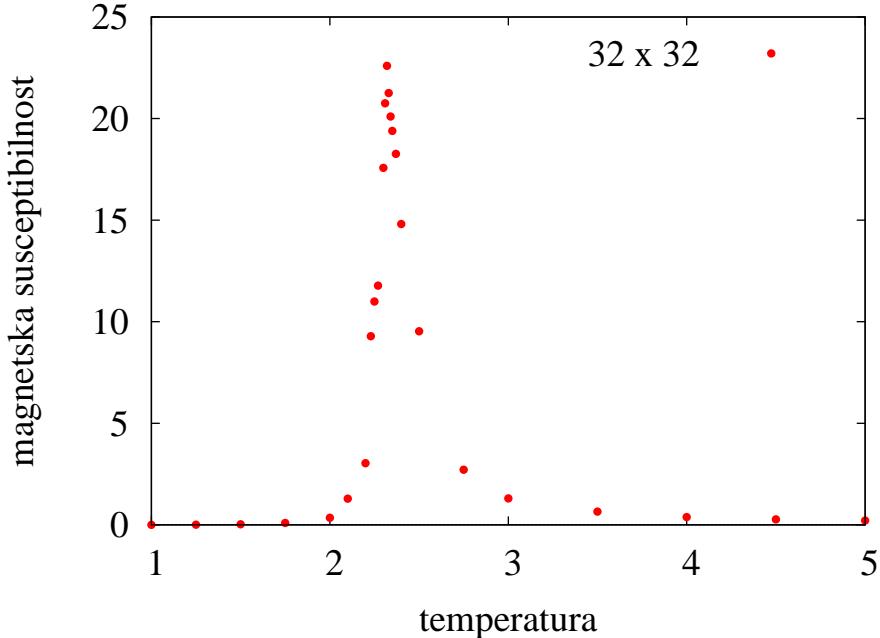
gdje je α još jedan kritični eksponent. Postoje dva načina na koja se specifični toplinski kapacite može proučavati Monte Carlo metodom. Jedan je numeričko deriviranje rezultata za energiju E . Drugi je proučavanje fluktuacija energije kao funkcije vremena. Kad smo krenuli proučavati magnetizaciju primjetili smo da joj vrijednost fluktuirala i da iznos fluktuacija raste blizu T_c . Slično se ponaša i energija. Prikladna mjera fluktuacija je varijanca. Nju računamo kao

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (3.32)$$

gdje je

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_m} \sum_{\alpha} E_{\alpha} \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{N_m} \sum_{\alpha} E_{\alpha}^2, \quad (3.33)$$

pri čemu se sumira preko N_m mikrostanja α koja se generiraju tijekom Monte Carlo simulacije. Prema fluktuacijsko-disipacijskom teoremu statističke mehanike, varijanca energije vezana je s



Crtež 3.12: Magnetska susceptibilnosti u ovisnost o temperaturi za 2D Isingov model na kvadratnoj rešetki sa 32×32 spina.

toplinskim kapacitetom preko izraza

$$C = \frac{(\Delta E)^2}{dT^2}. \quad (3.34)$$

To pokazuje da je singularitet u toplinskom kapacitetu direktno povezan s iznimno velikim fluktuacijama blizu T_c . Jednadžba (3.34) može se iskoristiti za direktni izračun toplinskog kapaciteta u Monte Carlo simulaciji.

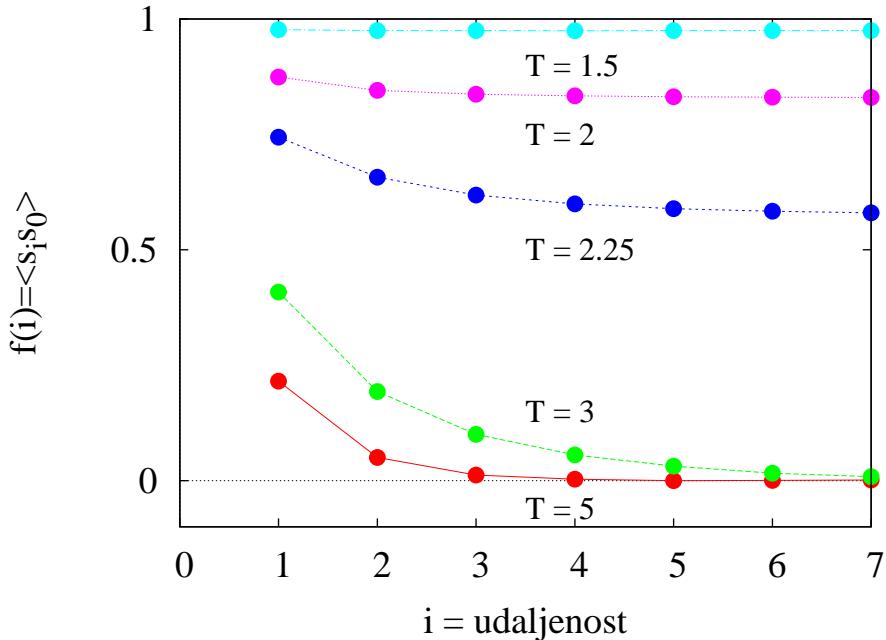
Ponašanje toplinskog kapaciteta procijenjenog korištenjem (3.34) prikazano je na Crt. 3.11 za nekoliko dimenzija rešetke. Kao što smo i očekivali, blizu T_c toplinski kapacitet pokazuje maksimum, koji postaje to izraženiji što je veća dimenzija rešetke. Vrijednosti koje dobivamo ne divergiraju jer je rešetka konačna, a singularnosti karakteristične za fazne prijelaze dobivaju se samo u termodinamičkoj granici (ovdje $N \rightarrow \infty$).

Fluktuacijsko-disipacijski izraz može se primijeniti i na druge veličine, jedna od kojih je i susceptibilnost $\chi \equiv dM/dH$. Ona mjeri koliko se magnetizacije inducira primjenom magnetskog polja. U ovom slučaju, fluktuacijsko-disipacijski teorem daje

$$\chi = \frac{(\Delta M)^2}{kT}, \quad (3.35)$$

gdje je $(\Delta M)^2$ varijanca magnetizacije, koje se također tipično računa unutar svake simulacije. Pokazuje se da χ također divergira u kritičnoj točki po zakonu potencije, ali s različitim kritičnim eksponentom γ ,

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}. \quad (3.36)$$



Crtež 3.13: Korelacijska funkcija izračunata za rešetku sa 16×16 spinova za nekoliko temperatura. Udaljenost između spinova mjeri se u jedinicama razmaka između čvorova rešetke, a dva spina pritom se nalaze ili u istom retku ili u istom stupcu.

Zanimljivo je uočiti da se fluktuacije mogu iskoristiti za procjenu ponašanja sustava na primjenu magnetskog polja, iako se simulacije iz kojih se određuju fluktuacije provode u polju iznosa nula. Ovo je jedna od intrigantnih aspekata fluktuacijsko-disipacijskog teorema. Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi za rešetku dimenzija 32×32 prikazana je na Crt. 3.12.

Kad smo razmatrali ovisnost energije o temperaturi iznad T_c uočili smo da mora postojati korelacija u ponašanju susjednih spinova, iako je ukupna magnetizacija sustava nula. Promotrimo neki spin, nazovimo ga s_0 i pretpostavimo da je usmjeren prema gore. On ima četiri susjeda, koja će imati nižu energiju ako su također usmjereni prema gore. Stoga, iako je temperatura iznad T_c ova četiri susjeda imaju veću vjerojatnost da budu paralelni sa s_0 nego da budu antiparalelni. Ta će vjerojatnost ovisiti o temperaturi, ali će biti veća od 0.5 čak i iznad T_c . Isti argument može se primijeniti i na susjeda od s_0 , nazovimo ga s_1 . Prvi susjedi od s_1 će opet imati tendenciju da mu budu paralelni, a budući daje s_1 koreliran sa s_0 sklonost paralelnosti 'propagirat' će se od spina do spina preko njihovih prvih susjeda.

Ovu sklonost možemo mjeriti pomoću korelacijske funkcije

$$f(i) = <s_0 s_i>, \quad (3.37)$$

gdje je s_i spin koji je udaljen od spina s_0 za i čvorova rešetke, a termalni prosjek se može proračunati računanjem prosjeka preko mikrostanja koja se generiraju MC algoritmom. Korelacijsku funkciju možemo izračunati tako da prvo odaberemo spin koji će biti "centralni" spin s_0 , a zatim izračunamo umnoške $s_0 s_i$ za sve spinove koji su na udaljenosti i od centralnog

spina. Prosjek ovog umnoška najbolje je računati tako da dozvolimo svakom spinu da bude centralni spin te da uključimo veliki broj Monte Carlo vremenskih koraka. Za kvadratnu rešetku je prikladno odabrat da i bude cijeli broj, pri čemu mjerimo udaljenosti u jedinicama razmaka između čvorova rešetke. Također, proračunavamo korelacije samo za spinove koji se nalaze u istom retku ili stupcu. Uočimo da je za $L \times L$ rešetku s periodičnim rubnim uvjetima maksimalna udaljenost između dva spina u istom retku ili stupcu $L/2$ jer uvijek gledamo udaljenost najbližih susjeda.

Koreacijska funkcija za nekoliko temperatura prikazana je na Crt. 3.13. Za $T = 1.5$, $f(i)$ poprima vrijednosti različite od nule na velikim udaljenostima. Razlog je to što je magnetizacija različita od nule pa čak i spinovi koji su daleko će u prosjeku biti jednakom usmjereni. Važna osobina pritom nije $f(i)$, već iznos za koji se $f(i)$ povećava u odnosu na svoju prosječnu vrijednost kad se i smanjuje. Na niskim temperaturama kao što je $T = 1.5$ vidimo da $f(i)$ gotovo da ne ovisi o udaljenosti. Povećanje usmjerenja na malim udaljenostima izrazito je malo. Stoga možemo reći da su korelacije, koje mjerimo dodatnim poravnanjem zbog smanjenog razmaka između spinova, vrlo slabe i jako malog dosega. Na temperaturi $T = 2$ situacija je kvalitativno slična, sa samo malim porastom relativnog poravnavanja na malim udaljenostima. Iako je taj porast veći nego za $T = 1.5$, spinske korelacije su još uvijek slabe i kratkodosežne.

Slika se mijenja blizu T_c . Koreacijska funkcija za $T = 2.25 \sim T_c$ razlikuje se od one za niske temperature na dva načina. Prvo, relativno poravnanje za male i je puno veće nego za velike i . Drugo, koreracije su postale dugodosežne jer se $f(i)$ približava $i \rightarrow \infty$ granici vrlo polako kako se i povećava. S povećanjem temperature iznad T_c (npr. $T = 5$) iznos i doseg korelacija ponovo se smanjuju.

Ponašanje koreacijske funkcije pomaže nam razumijevanju singularnom ponašanju u blizini kritične točke. Dalje od T_c koreracije opadaju eksponencijalno s udaljenosti

$$f(i) \sim C_1 + C_2 \exp(-r_i/\xi), \quad (3.38)$$

gdje je $C_1 (= \lim_{r_i \rightarrow \infty} f(i))$ konstanta koje je jednaka nuli iznad T_c , r_i je udaljenost između spinova, a ξ je veličina koju nazivamo *koreacijska duljina*. Kad $r_i \rightarrow \infty$, dva spina s_0 i s_1 postaju nekorelirana i stoga

$$f(i) \rightarrow < s_0 > < s_i > = < s >^2. \quad (3.39)$$

Stoga možemo identificirati $C_1 = < s >^2$ i napisati izraz (3.38) kao

$$f(i) - C_1 = < (s_0 - < s >)(s_i - < s >) > \sim C_2 \exp(-r_i/\xi). \quad (3.40)$$

Stoga nam ξ daje mjeru dosega korelacija spinskih fluktuacija $s - < s >$ (odstupanja od prosječne vrijednosti spina $< s >$), odnosno daje mjeru udaljenosti na kojoj se navedene korelaciije približavaju nuli. U prethodnoj smo raspravi primijetili da ξ raste kad se približavamo kritičnoj

točki. Pažljivim proračunom za velike rešetke može se dobiti da ξ također divergira u T_c prema zakonu potencije

$$\xi \sim \frac{1}{|T - T_c|^\nu}, \quad (3.41)$$

gdje je ν još jedan kritični eksponent. Velika vrijednost korelacijske duljine znači da fluktuirajuća orijentacija jednog spina utječe na odgovarajuće fluktuacije spinova koji su jako udaljeni. Budući da ξ divergira u T_c to znači da doseg korelacije postaje efektivno beskonačan, tako da su fluktuacije svakog spina osjetljive na fluktuacije svakog drugog spina. Upravo ova iznimna osjetljivost sustava u T_c vodi na singularno ponašanje veličina kao što su magnetizacija i toplinski kapacitet. Teorija srednjeg polja zanemaruje ove pojačane fluktuacije jer prepostavlja da je relativno usmjereno bliskih susjeda jednako prosječnom usmjerenu cijelog sustava. Odnosno, teorija srednjeg polja u potpunosti zanemaruje lokalne fluktuacije.

Kao što smo vidjeli, konačan sustav ne može pokazati pravi fazni prijelaz, iako smo iz Crt. 3.11 smo vidjeli da temperatura na kojoj C postiže maksimum postaje to bolje definirana što je rešetka veća. Ako je $\xi(T)$ manja od linearnih dimenzija sustava L , očekujemo da će naša simulacija dati rezultata koji su usporedivi sa simulacijama beskonačnog sustava. Međutim, kad smo blizu T_c , naša simulacija bit će ograničena utjecajima konačne veličine (*finite-size effects*). Kako mi možemo simulirati samo konačne sustave, teško je dobiti procjenu kritičnih eksponenata α , β i γ direktnim korištenjem njihovih definicija. Rješenje je korištenje skaliranja konačne veličine (*finite-size scaling*) za ekstrapolaciju rezultata dobivenih za konačni L u $L \rightarrow \infty$. Konačna dimenzija rešetke postaje važna kad korelacijska duljina postane usporediva s linearним dimenzijama sustava:

$$\xi(T) \sim L \sim |T - T_c|^{-\nu}. \quad (3.42)$$

Invertiranjem prethodne jednadžbe dobivamo

$$|T - T_c| \sim L^{-1/\nu}. \quad (3.43)$$

U blizini kritične točke rada možemo pisati

$$m(T) \sim (T_c - T)^\beta \rightarrow L^{-\beta/\nu} \quad (3.44)$$

$$C(T) \sim |T - T_c|^{-\alpha} \rightarrow L^{\alpha/\nu} \quad (3.45)$$

$$\chi(T) \sim |T - T_c|^{-\gamma} \rightarrow L^{\gamma/\nu} \quad (3.46)$$

Stoga, kao i u slučaju prekolacije, stavljamo $T = T_c$ te promatramo ovisnost m , C i χ o duljini simulacijske ćelije L . U zadacima ćemo primijeniti prethodne izraze za proračun kritičnih eksponenata β , γ i α . Također, prema teoriji skaliranja konačne veličine kritična temperatura u

ovisnosti o linearnoj dimenziji sustava, skalira se kao

$$T_c(L) - T_c(\infty) \sim aL^{-1/\nu}, \quad (3.47)$$

gdje je a konstanta.

Zadatak 3.5.

- Izračunajte ravnotežne vrijednosti za $C_E(t)$ i $C_M(t)$ korištenjem izraza (3.29). Koristite samo one vrijednosti energije i magnetizacije koje su dobivene nakon postizanja ravnoteže. Procijenite korelacijska vremena iz autokorelacijskih funkcija energije i magnetizacije za $L = 8$ i $T = 3$, $T = 2.3$ i $T = 2$. Jedan od načina na koji se može odrediti τ je prilagodbom podataka za $C(t)$ na eksponencijalni oblik $C(t) \sim e^{-t/\tau}$. Drugi način je definirati integrirano korelirano vrijeme kao

$$\tau = \sum_{t=1} C(t) \quad (3.48)$$

Suma se prekida kod prve negativne vrijednosti od $C(t)$. Imaju li negativne vrijednosti $C(t)$ fizikalnog smisla? Kako se mijenja ponašanje $C(t)$ ako radimo prosjek korištenjem sve duljih simulacija? Jesu li korelacijska vremena τ_E i τ_M usporediva?

- Odredite prosječnu vrijednost apsolutne vrijednosti magnetizacije po spinu $|m|$, toplinskog kapaciteta C i magnetske susceptibilnosti χ za temperature blizu T_c za $L = 4, 8, 16$ i 32 . Izračunajte χ korištenjem fluktuacijsko-disipacijskog izraza uz zamjenu $\langle M \rangle$ sa $\langle |M| \rangle$. Koristite što je više moguće MC koraka po spinu. Nacrtajte logaritam od $|m|$ i χ u ovisnosti o L te korištenjem izraza za skaliranje odredite kritične eksponente β i γ . Pritom koristite egzaktan rezultat, $\nu = 1$ i $T_c = 2.269$. Usporedite svoje rezultate s egzaktnim vrijednostima u dvije dimenzije ($\beta = 1/84$ i $\gamma = 7/4$).
- Nacrtajte log-log crtež ovisnosti C o L . Ako su Vam podaci dovoljno točni, vidjet ćete da log-log graf nije pravac. Razlog je to što je eksponent α u dvije dimenzije jednak nuli i stoga je ovisnost toplinskog kapaciteta o duljini rešetke dana sa

$$C \sim C_0 \ln L. \quad (3.49)$$

Jesu li podaci koje dobivate u skladu s prethodnim izrazom? Konstanta C_0 približno je jednaka 0.4995 .

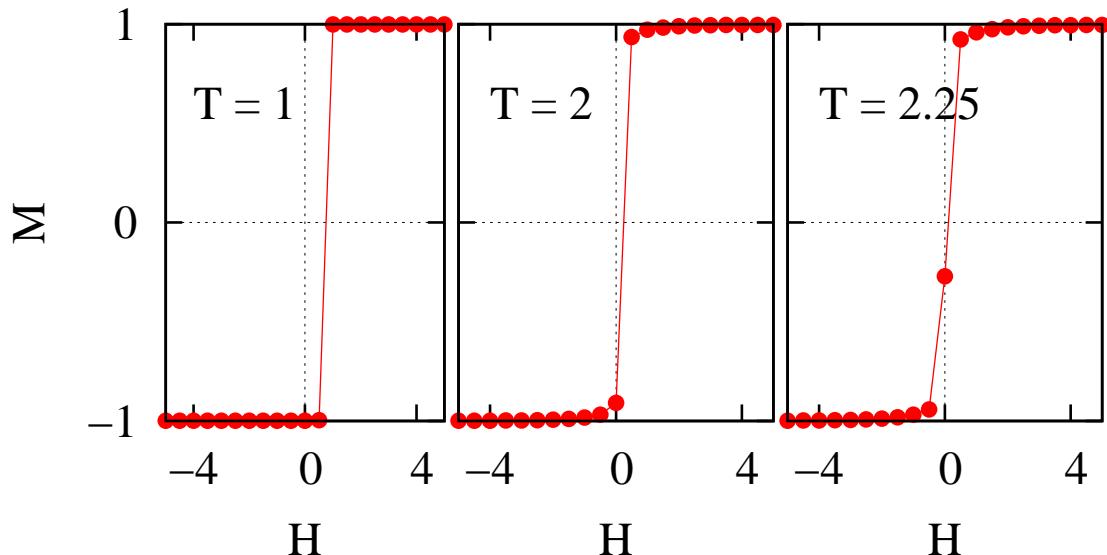
- Simulacija Isingovog modela na trokutastoju rešetki važna je za razumijevanje eksperimentalno opaženih faza materijala koji se mogu adsorbirati na površini grafita. Osnovna je razlika između trokutaste i kvadratne rešetke broj prvih susjeda. Prilagodite svoj program i izračunajte C i χ u intervalu temperatura od 2 do 5. Prepostavite da je $\nu = 1$ i korištenjem skaliranja konačne veličine odredite T_c u granici beskonačne trokutaste rešetke.

Usporedite svoju procjenu kritične temperature s poznatom vrijednosti $kT_c/J = 3.641$.

- Nisu poznati egzaktni analitički rezultati za Isingov model u tri dimenzije. Napišite MC program za simulaciju Isingovog modela na jednostavnoj kubičnoj rešetki. Odredite C i χ u rasponu $3.2 \leq T \leq 5$ u koracima 0.2 za različite vrijednosti od L . Procijenite $T_c(L)$ iz maksimuma od C i χ . Slažu li se te dvije procjene? Iskoristite vrijednosti od $T_c(L)$ koje pokazuju jaču L -ovisnost i nacrtajte $T_c(L)$ u ovisnosti o $L^{-1/\nu}$ za različite vrijednosti od ν u rasponu od 0.5 do 1. Pokažite da ekstrapolirane vrijednosti od $T_c(L = \infty)$ ne ovise značajno o vrijednosti ν . Usporedite svoju vrijednost za $T_c(L = \infty)$ s poznatom vrijednosti $kT/J = 4.5108$.

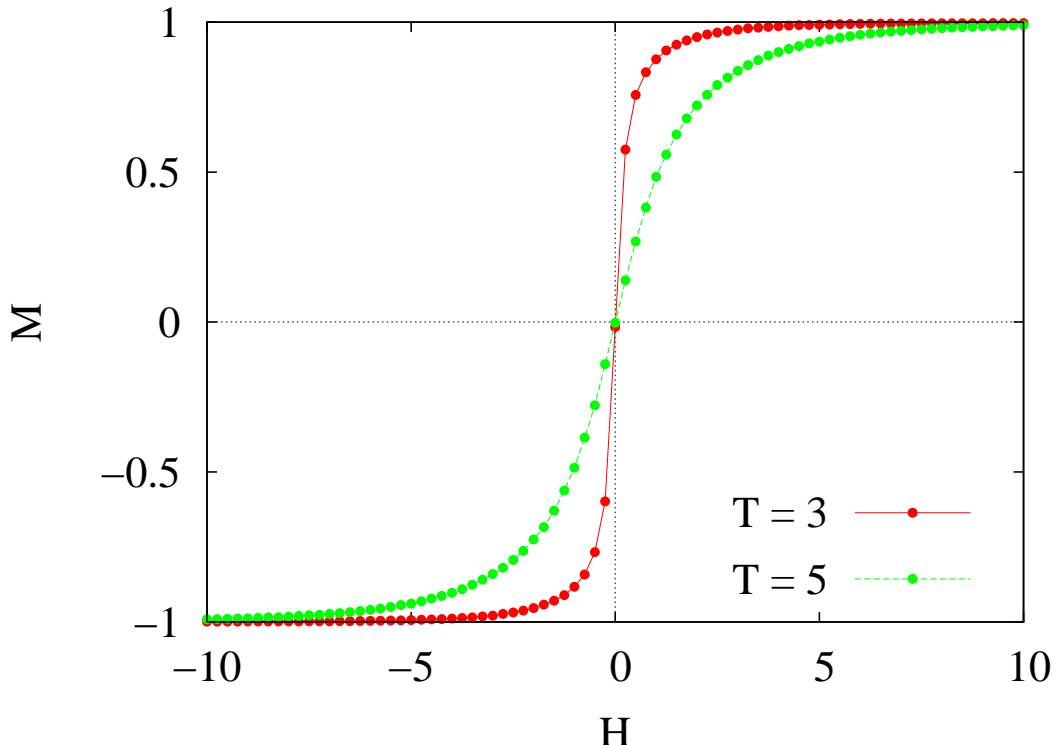
3.4.5 Fazni prijelaz prvog reda

Promotrit ćemo sada Isingov model u prisustvu vanjskog magnetskog polja, koji pokazuje fazni prijelaz prvog reda. Karakteristika faznog prijelaza prvog reda je diskontinuirana (konačna) promjena parametra reda (magnetizacije u slučaju Isingovog modela) na temperaturi prijelaza. Poznati primjer faznog prijelaza prvog reda je smrzavanje vode. Monte Carlo metoda može



Crtež 3.14: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za Isingov model na 32×32 rešetki za nekoliko temperatura. Magnetizacija M je normirana tako da potpuno poravnato stanje odgovara magnetizaciji $M = \pm 1$. Rezultati su dobiveni povećanjem polja u koracima od 0.5, krećući od 5. Može se uočiti histereza blizu $H = 0$ kad je $T = 1$, što se vidi po tome što M ne postaje odmah pozitivna čim polje postane pozitivno.

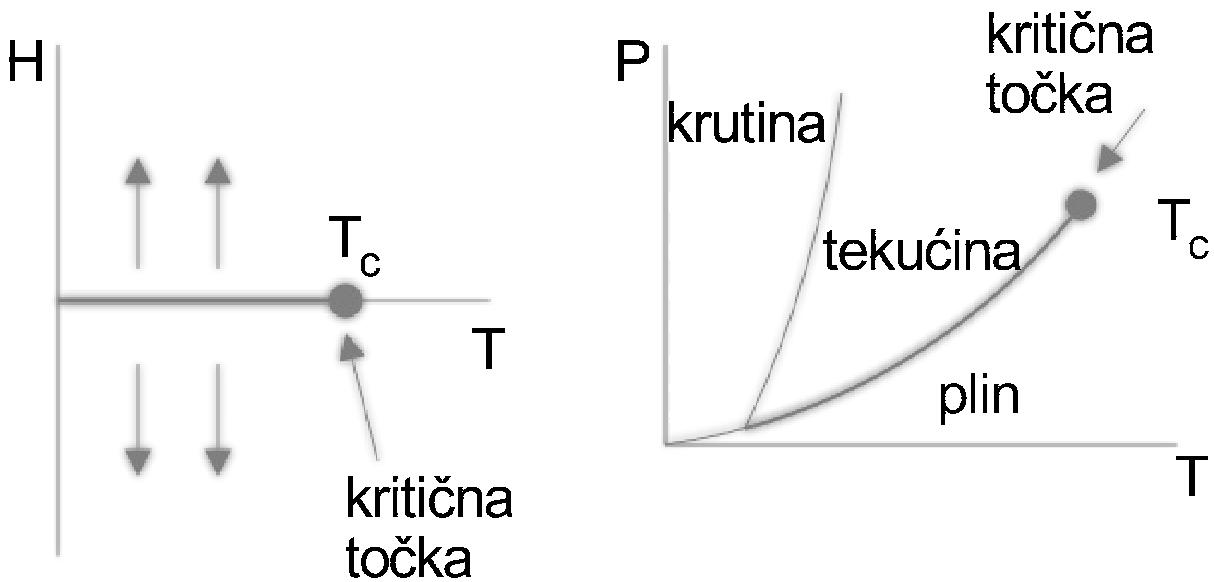
se korisiti na isti način kao i ranije, samo što je potrebno prilagoditi izraz za energiju rešetke spinova. U problemu sada imamo dvije neovisne varijable T i H što čini veći fazni prostor koji treba istražiti. Promotrit ćemo prvo ponašanje sustava kao funkciju vanjskog polja na fiksnoj temperaturi. Za $T = 1$ i sa $H < 0$ magnetizacija je velika i negativna. Već znamo da su pri



Crtež 3.15: Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju za Isingov model na 32×32 rešetki za nekoliko temperatura.

ovim temperaturama spinovi gotovo u potpunosti poravnati i bez vanjskog magnetskog polja. Polje u ovom slučaju samo određuje smjer M (jer polje nastoji usmjeriti spinove paralelno sa H) i stoga magnetizacija naglo mijenja smjer kad H postane veći od nule. Diskontinuirana promjena M pokazatelj je faznog prijelaza prvog reda. Diskontinuitet u magnetizaciji uključuje dva stanja sustava koja su vezana simultanim preokretanjem svih spinova $M \rightarrow -M$. Kada je $H = 0$ oba su stanja jednako vjerojatna, ali primjena malog polja čini jedno stanje vjerojatnjim. Diskontinuirani skok u M kao funkciji polja dobiva se za sve temperature koje su niže od T_c . Iz energijskih razmatranja kao i razmatranja simetrije očekivali bismo da do skoka dođe za $H = 0$, međutim, nekad se dogodi da se uz prijelaz pojavi *histereza*. Može se primijetiti kod rezultata za $T = 1.0$, kad se skok dogodio za vrijednost od H koja je malo, ali ipak primjetno, veća od nule. U ovom je slučaju sustav bio zarobljen u *metastabilnom* stanju ($M < 0$ uz $H > 0$) u vremenu trajanja simulacije. Ovakvo je ponašanje tipično za prijelaze prvog reda i detaljnije ćemo ga kasnije promotriti.

Iznad T_c magnetizacija iščezava pa ne može ni biti diskontinuiteta u M kako se polje mijenja od negativnih do pozitivnih vrijednosti i stoga nema ni faznog prijelaza prvog reda. Na temperaturama iznad T_c može se stoga ići glatko od stanje s negativnom magnetizacijom za $H < 0$ u stanje s pozitivnom magnetizacijom za $H > 0$. Iznos diskontinuiteta ispod T_c jednak je dvostrukoj spontanoj magnetizaciji koju smo izračunali u slučaju $H = 0$. Pronašli smo da magnetizacija iščezava u T_c tako da postoji čvrsta veza između faznog prijelaza prvog reda kao

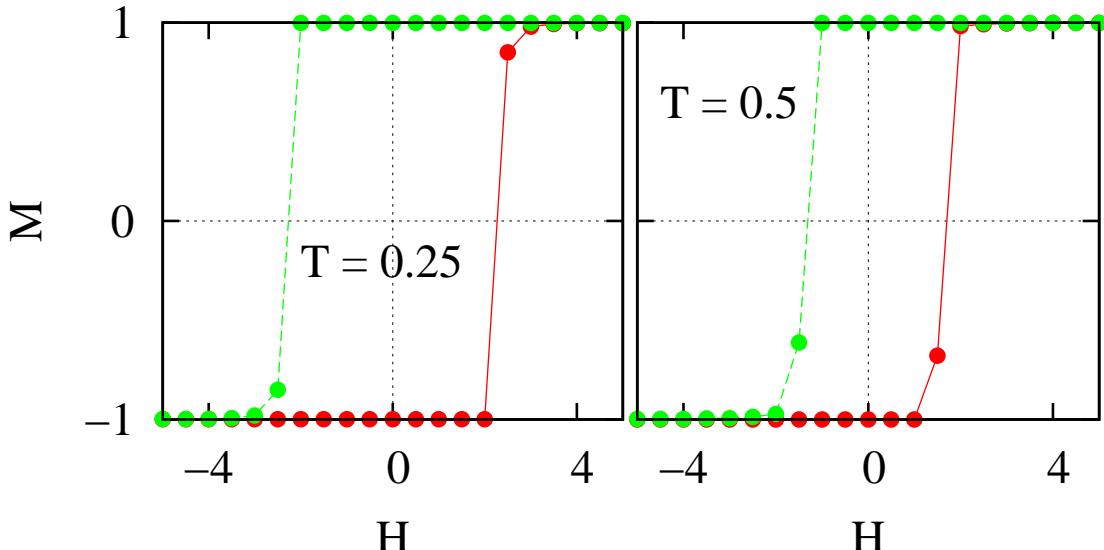


Crtež 3.16: Lijevo: Fazni dijagram feromagneta u $H - T$ ravnini. Debeli pravac duž osi temperaturama označava prijelaz prvog reda između stanja $\pm M$. Linija završava na kritičnoj točki $T = T_c$. Desno: shematski prikaz tlak-temperatura faznog dijagrama koji je tipičan za većinu čistih tvari koje mogu biti u plinovitom, tekućem i krutom stanju. Linije su prijelazi prvog reda koji odvajaju različite faze. Linija prvog reda koja razdvaja plinovitu i tekuću fazu završava u kritičnoj točki. Točka u kojoj se susreću sve tri krivulje prvog reda naziva se trojna točka.

funkcije vanjskog polja i faznog prijelaza drugog reda kao funkcije temperature. Ta je veza uočljiva u faznom dijagramu prikazanom na Crt. 3.16 u $H - T$ ravnini.

Na niskim temperaturama sustav ima dvije različite faze koje odgovaraju $\pm M$, što označavaju strelice na Crt. 3.16. Možemo prijeći iz jedne u drugu fazu prelaskom temperaturne osi. Kao što smo vidjeli na Crt. 3.14, u tim se slučajevima M mijenja diskontinuirano dokle god smo ispod T_c . To je mjesto faznog prijelaza prvog reda i ono predstavlja pravac u $H - T$ ravnini. Taj je pravac ujedno primjer krivulje koegzistencije na kojoj istodobno postoje (koegzistiraju) dvije faze (ovdje jedna faza sa $M > 0$ i jedna faza sa $M < 0$). Linija prijelaza prvog reda završava u kritičnoj temperaturi, gdje spontana magnetizacija iščezava. Iščezava i razlika između dvije faze. Na i iznad T_c moguće je prijeći iz pozitivnih u negativna polja bez diskontinuiteta u M .

Iz faznog smjeha vidjeli da linija prijelaza prvog reda završava u kritičnoj točki. To je tipično za fazne prijelaze prvog reda. Primjerice, slična je situacija kod sustava tekućine i plina. U tom su slučaju relevantne veličine tlak (zamjenjuje H), temperatura i gustoća (zamjenjuje M), kao što je shematski prikazano na Crt. 3.16. Fazni prijelaz iz tekućine u plin je prvog reda za raspon tlakova, s diskontinuitetom u gustoći. Kako se tlak povećava skok u gustoći se smanjuje i iščezava u kritičnoj točki. Kao u slučaju spinova, postoje singulariteti u različitim veličinama na T_c koji su opisani zakonima potencije s kritičnim eksponentima. Zanimljivo je što se smatra da su vrijednosti kritičnih eksponenata sustava plin-tekućina jednaki onima koji su pronađeni u 3D Isingovom modelu. Ta univerzalnost ponašanja sugerira da bitne osobine kritičnog ponašanja nadilaze specifičan model ili sustav.



Crtež 3.17: Histereze za Isingov model na 32×32 rešetki za nekoliko temperatura ispod T_c . Crveni simboli prikazuju rezultate koji su dobijeni kretanjem od velikog negativnog polja te povećavanjem polja u koracima, dok zeleni simboli prikazuju vrijednosti dobivene kretanjem od velikog pozitivnog polja te smanjivanjem polja u koracima. Tisuću MC blokova korišteno je za svaku vrijednost polja, pri čemu je u svakom bloku načinjeno tisuću pokušaja preokretanja spina.

Ako se vratimo faznom dijagramu, zanimljiva osobina Isingovog modela je da se može prijeći iz faze spinova okrenutih "prema gore" u fazu spinova okrenutih "prema dolje" na dva različita načina. Jedan je prelaskom temperaturne osi i samim time preko faznog prijelaza prvog reda. Drugi je zaobilaženje kritične točke na visokim temperaturama čime se izbjegava fazni prijelaz drugog reda. Isto je moguće i u sustavu plin-teućina.

Na kraju, važno je napomenuti još jednu važnu razliku između prijelaza prvog i drugog reda. Blizu kritične točke fluktuacije postaju jako velike te predviđaju singularno ponašanje u kritičnoj točki. S druge strane, fazni prijelaz prvog reda događa se naglo. Nema povećanih fluktuacija ili bilo kojeg drugog upozorenja da slijedi diskontinuitet.

Nedostatak upozorenja vezan je uz činjenicu da su spinske konfiguracije prije i poslije prijelaza jako različite. Na niskim temperaturama koje ovdje razmatramo, ova dva stanja su ona u kojima su spinovi poravnati ili "prema dolje" ili "prema gore". Ako je sustav na početku u jednom od tih stanja, tada da bi prešao u drugo stanje mora preokrenuti praktično sve spinove. Monte Carlo pravila preokretanja uključuju preokretanje jednog po jednog spina. Na niskim temperaturama malo je vjerojatno preokretanje i jednog spina koji povećava energiju pa je vjerojatnost da se veliki broj spinova istodobno preokrene iznimno mala.

Ovo je ponašanje vidljivo i na Crt. 3.17 koji prikazuje M u ovisnosti o H za dvije niske temperature $T = 0.25$ i 0.5 . Na obje temperature simulacija je započeta za jako negativne vrijednosti H tako da su praktično svi spinovi bili poravnati u negativnom smjeru. Zatim je polje povećavano u koracima. Očekivali bismo da ta spinska konfiguracija bude stabilna sve dok polje ne postane pozitivno, u kojem slučaju bi stanje sa svim spinovima poravnatim u poz-

tivnom smjeru postalo termodinamički stabilno. Međutim, kako je vidljivo s crteža, sustav ostaje u negativnom stanju sve do magnetskog polja od otprilike 2 (za $T = 0.25$) kada se prebacuje u pozitivno stanje. Slično, ako počnemo s pozitivnim poljem i polako smanjujemo polje u koracima, vidimo da se sustav prebacuje s pozitivnog u negativno stanje sve do polja od otprilike $H \sim -2$. Stoga stanje sustav ovisi o povijesti sustava, što je efekt poznat kao histereza. Zakašnjenje u prebacivanju u termodinamički stabilno stanje posljedica je iznimno male vjerojatnosti da sustav napravi prijelaz. Drugim riječima, imamo situaciju u kojoj MC simulacija nije pronašla ravnotežno rješenje u vremenu trajanja simulacije. Sustav je zapeo u neravotežnom stanju. Da smo duže čekali za svaku vrijednost polja, efekt bi se smanjio pa tako i histereza. Međutim, važno je napomenuti da se takvo ponašanje histereze pronalazi i za makroskopska vremena čekanja. Dobar primjer takvog ponašanja je tekućina blizu prijelaza skrućivanja. Općenito, moguće je ohladiti tekućinu ispod (termodinamičke) temperature smrzavanja prije nego ona prijeđe u krutu fazu.

Korisno je promotriti ovisnost histereze o temperaturi. Iz Crt. 3.17 vidimo da histereza postaje izraženija sa smanjivanjem temperature. Razlog je što vjerojatnost preokretanja spina u Monte Carlu ovisi o $e^{-E_{\text{preokret}}/kT}$, a ta se veličina smanjuje sa smanjenjem temperature jer je promjena energije pri preokretu jednog spina, $E_{\text{preokreta}}$, tipično pozitivna veličina. To povećava vjerojatnost da će sustav ostati zarobljen u metastabilnom stanju.

3.4.6 Kritično usporavanje i Wolffov algoritam

Uobičajeni faktor ograničenja većine simulacija je brzina računala. U blizini faznog prijelaza drugog reda, najvažniji ograničavajući faktor, čak i za najbrža računala je postojanje kritičnog usporavanja. Kritično usporavanje je efekt povećavanja korelacijskog vremena τ kad se sustav približava kritičnoj točki. Kritično usporavanje može se karakterizirati dinamičkim kritičnim eksponentom z koji je definiran izrazom,

$$\tau = \xi^z. \quad (3.50)$$

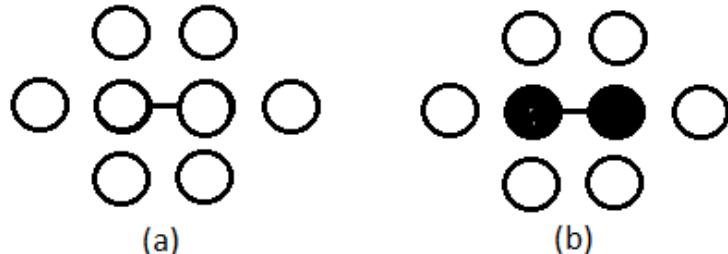
Na konačnoj rešetki imamo $\tau \sim L^z$ za $T = T_c$. Vrijednosti za τ i z ovise o našem izboru dinamike (algoritma). U 2D Isingovom modelu s dinamikom preokreta jednog po jednog spina (Metropolisov algoritam) $z \approx 2.167$. Razlog ovako velike vrijednosti od z je postojanje velikih domena paralelnih spinova blizu kritične točke, koje je Metropolisovom algoritmu teško dekorimirati korištenjem lokalne dinamike (preokreta jednog po jednog spina). Na serijskom računalu CPU vrijeme koje je potrebno za dobivanje n konfiguracija povećava se kao L^2 , vrijeme koje je potrebno za posjetiti L^2 spinova. Faktor L^2 nije problem jer veći sustav sadrži i proporcionalno više informacija. Međutim, vrijeme koje je potrebno za dobivanje n približno neovisnih konfiguracija je reda veličine $\tau L^2 \sim L^{2+z} \approx L^4$ za Metropolisov algoritam. Povećanje L za faktor od 10 zahtijeva 10^4 više računalnog vremena. Stoga postojanje kritičnog usporavanja ograničava maksimalnu vrijednost od L koja se može razmatrati.

Ukoliko nas zanimaju samo statičke osobine Isingovom modelu, izbor dinamike je nebitan pod uvjetom da vjerojatnost prijelaza između stanja zadovoljava uvjet detaljne ravnoteže. Stoga je razumno tražiti globalni algoritam koji bi simultano preokretao grupe ili klastere (nakupine) spinova. Naivna definicija nakupina spinova mogla bi biti domena paralelnih prvih susjeda. Ovu definiciju možemo učiniti eksplisitnom ukoliko se uvede veza između dva najbliža susjeda koji su paralelni. Uvođenje veze između spinova definira problem perkolacije (položajno-vezna perkolacija). Općenito, možemo pretpostaviti da takva veza postoji s vjerojatnosti p i da vjerojatnost ovisi o temperaturi T .

Ovisnost p o temperaturi T može se odrediti iz zahtjeva da se perkolacijski prijelaz odvija na Isingovoj kritičnoj točki i da kritični eksponenti koji su vezani uz nakupine budu jednaki analognim termalnim eksponentima. Primjerice, možemo definirati da kritični eksponent ν_p karakterizira divergenciju duljine povezanosti nakupina blizu p_c . Analogni termalni eksponent ν kvantificira divergenciju termalne korelacijske duljine ξ blizu T_c . Pokazuje se da su ovi (i drugi) kritični eksponenti jednaki ako se vjerojatnost veze definira kao

$$p = 1 - e^{-2J/kT}. \quad (3.51)$$

Prethodni izraz vrijedi u svim dimenzijama. Možemo ga jednostavno pokazati na primjeru Isin-



Crtež 3.18: (a) Nakupina od dva spina usmjerenog prema gore. (b) Nakupina od dva spina usmjerenog prema dolje. Popunjeni i prazni krugovi označavaju spinove prema gore i dolje. Uočite vezu između dva spina u nakupini.

govog modela u 2D na kvadratnoj rešetki. Promotrimo dvije konfiguracije koje su prikazane na Crt. 3.18. Na crtežu (a) postoji šest najbližih susjeda nakupine od dva spina koji su okrenuti u istom smjeru, ali nisu nužno dio nakupine. Stoga, vjerojatnost ove konfiguracije nakupine dva spina je $pe^{-\beta J}e^{-6\beta J}$, gdje je p vjerojatnost veze između dva spina, $e^{-\beta J}$ je proporcionalan vjerojatnosti da su ta dva spina paralelna i $e^{-6\beta J}$ je proporcionalan vjerojatnosti da je šest najbližih susjeda paralelno. Na crtežu (b) prikazana je konfiguracija u kojoj su dva spina preokrenuta i stoga moguće veze između nakupina spinova i njegovih najbližih susjeda moraju biti prekinute. Vjerojatnost konfiguracije pod (b) je stoga $p(1-p)^6e^{-\beta J}e^{6\beta J}$, gdje faktor $(1-p)^6$ predstavlja vjerojatnost da dva najbliža susjedna spina nisu dio nakupine. Mi želimo da vjerojatnost preokretanja nakupine od dva spina bude jedan i stoga nam ove dvije vjerojatnosti moraju biti jednakе.

Stoga, moramo imati

$$pe^{-\beta J}e^{-6\beta J} = p(1-p)^6e^{-\beta J}e^{6\beta J}, \quad (3.52)$$

odnosno $(1-p)^6 = e^{-12\beta J}$, odakle slijedi izraz (3.51).

Kad smo odredili na koji način se mogu generirati nakupine spinova, možemo koristiti te nakupine za konstrukciju globalne dinamike. Ideja je generirati nakupine s ovom vjerojatnosti veze i onda ih preokretati s vjerojatnosti 1. Algoritam je poznat pod nazivom Wolffov algoritam. Osnovni koraci su:

Wolffov algoritam

1. Izabere se spin (spin sjeme) na slučajan način. Najbliži susjedni spinovi koji su paralelni sa čvorištem sjemena su obodni spinovi.
2. Izabere se obodni spin i generira slučaji broj r . Ako je $r \leq p$, veza između dva spina postoji i obodni spin postaje dio nakupine. U suprotnom ta se veza više ne testira.
3. Ako je spin dodan u nakupinu, dodaju se njegova obodna čvorišta u listu obodnih čvorišta nakupine.
4. Ponavljaju se koraci (2) do (3) sve dok ne ostane nijedan obodni spin.
5. Preokrenu se svi spinovi u nakupini.

Zadatak 3.6.

1. Prilagodite svoj Monte Carlo program za Isingov model na kvadratnoj rešetki tako da se implementira Wolffov algoritam. Izračunajte srednju energiju i magnetizaciju za $L = 16$ kao funkciju temperature za $T = 2.0$ do $T = 2.7$ u koracima od 0.1. Usporedite svoje rezultate s onima koji su dobiveni korištenjem Metropolisovog algoritma. Koliko je preokreta nakupine potrebno da se postigne usporediva točnost na svakoj temperaturi. Je li Wolffov algoritam efikasniji na svakoj temperaturi blizu T_c ?
2. Korištenjem teorije skaliranja konačne veličine procijenite vrijednosti različitih statičkih kritičnih eksponenata i usporedite svoje rezultate s onima koji su dobiveni korištenjem Metropolisovog algoritma.

3.4.7 Druge primjene Isingovog modela

Vrlo široki raspon primjena Isingovog modela omogućava nam da se u ovom dijelu dotaknemo samo nekolicine. Više informacija dano je u referencama.

Isingov model koristi se u slučaju **antiferomagnetizma**. Parametar izmjene J je tada negativan, što znači da se energijski preferira antiparalelno usmjeravanje najbližih susjeda.

Pokazuje se da su osobine antiferomagnetskog Isingovog modela na kvadratnoj rešetki vrlo slične onima feromagnetskog modela. Na primjer, energija i toplinski kapacitet jednaki su na svim temperaturama u odsustvu magnetkog polja te sustav pokazuje fazni prijelaza pri Néelovoj temperaturi T_N . S druge strane, magnetizacija i susceptibilnost ne pokazuju kritično ponašanje blizu T_N . Umjesto toga, potrebno je definirati dvije podrešetke (kao polja na šahovskoj ploči) i definirati cik-cak (*staggered*) magnetizaciju M_s kao razliku magnetizacija dvije podrešetke. Pokazuje se da je temperaturna ovisnost M_s analogna ekvivalentnoj veličini u feromagnetkom Isingovom modelu.

Isingov model koristi se i u problemima koje imaju malo veze s feromagnetizmom. Primjerice Isingov model možemo interpretirati kao **plin na rešetki** (*lattice gas*), pri čemu spin dolje predstavlja čvor rešetke na kojem se nalazi molekula, a spin gore prazan čvor rešetke. Svaki čvor može zauzimati najviše jedna molekula, a molekule interagiraju samo s najbližim susjedima. Plin na rešetki predstavlja grubi model ponašanja realnog plina molekula i faznog prijelaza tekućina-plin s pripadnom kritičnom točkom.

Ako želimo simulirati ovaj sustav možemo se odlučiti za simulaciju na fiksnoj gustoći ili na fiksnom kemijskom potencijalu. Implementacija simulacije za fiksni kemijski potentijal u ovom je slučaju ekvivalentna simulaciji Isingovog modela u vanjskom magnetskom polju; poput kemijskog potencijala, vanjsko polje u Isingovom modelu fiksira prosječni broj spinova prema gore. Stoga se plin na rešetki u velikokanosnkom ansamblu može simulirati korištenjem dinamike preokreta spina (*spin-flip*).

Druga primjena modela plina na rešetki je odvajanje faza binarne ili A-B slitine. U tom slučaju spin gore npr. predstavlja čvor koji zauzima atom A, a spin-dolje atom B. Primjer je slitina β -mesinga koja na niskim temperaturama ima uređenu fazu u kojoj dvije komponente (bakar i cink) imaju jednakе koncentracije i formiraju pravilnu strukturu nalik strukturi cezijevog klorida. S povećanjem temperature, neki atomi cinka zamjenjuju položaj s atomima bakra, ali sustav ostaje uređen. Međutim, iznad kritične temperature $T_c = 742$ K, bakar i cink se miješaju i sustav postaje neuređen. To je primjer faznog prijelaza red-nered (*order-disorder*) tipa.

U simulacijama slitina, broj atome pojedine vrste je fiksan što znači da ne možemo koristiti dinamiku preokreta spina. Dinamika koja čuva broj spinova prema dolje i prema gore naziva se dinamika zamjene spinova (*spin exchange*) ili Kawasaki dinamika. Napravi se probna zamjena dva najbliža susjedna spina te se izračuna promjena energije ΔE . Probna izmjena se prihvata ili odbacuje na isti način kao i ranije.

Isingov model može se primijeniti i u mnogim drugim područjima znanosti. Na primjer, u neuroznanosti, spinovi mogu predstavljati neurone. Dva moguća stanja spina, odgovaraju pritom jednostavnom modelu aktivnog i neaktivnog neurona. Aktivan neuron je pritom onaj koji šalje signal u nekom vremenu (ima takozvani '*firing rate*' različit od nule), a neaktivan onaj koji ga ne šalje. U Isingovom modelu spinovi su utjecali jedan na drugog preko energije izmjene s najbližim susjedima. U slučaju neurona, pretpostavlja se također postojanje energije

izmjene, ali ne samo između prvih susjeda, već između svih neurona. To je potrebno kako bi se čim bolje modelirala izrazito povezana neuronska mreža. Efektivna energija neuronske mreže može se tada napisati kao

$$E = - \sum_{i,j} J_{i,j} s_i s_j, \quad (3.53)$$

gdje su $J_{i,j}$ vezane uz jačinu sinaptičkih veza. Sumira se preko svih i, j u mreži. Energije izmijene, odnosno sinaptičke energije $J_{i,j}$ opisuju utjecaj neurona i na aktivnost neurona j . Suma sinaptičkih inputa neuronu i biti će $\sum_j J_{i,j} s_j$ i ona će odrediti njegovu aktivnost, odnosno smjer spina i . Ako je inuput negativan, za neuron i bit će energijski povoljnije također imati $s_i = -1$. Ako je sinaptički ulaz pozitivan, onda je povoljniji $s_i = 1$. To je u potpunosti analogno Isingovom modelu. Prethodno opisani model, uz prikladan odabir energija $J_{i,j}$ može se koristiti u proučavanju kako neuronska mreža funkcioniра kao memorija, što je detaljnije opisano u Ref. [5].

3.5 Klasični fluidi

Dobro je poznato da materija može postojati kao krutina, tekućina ili plin. Monte Carlo metode omogućavaju dobivanje dodatnog uvida u kvalitativne razlike različitih faza.

Znatno pojednostavljenje u klasičnim simulacijama dolazi od činjenice da su varijable brzine (impulsa) neovisne o varijablama položaja. Ukupna energija sustava može se napisati kao $E = K(\mathbf{v}_i) + U(\mathbf{r}_i)$, gdje je kinetička energija K samo funkcija brzina čestica \mathbf{v}_i , a potencijalna energija U funkcija samo položaja čestica \mathbf{r}_i . Budući da kinetička energija ovisi o kvadratima brzine, korištenjem klasične statističke mehanike može se pokazati da je doprinos koordinata brzine srednjoj energiji $1/2kT$ po stupnju slobode. To znači da je u Monte Carlo simulaciji dovoljno samo uzorkovati položaje čestica.

Fizikalno relevante veličine fluida uključuju njegovu srednju energiju, specifični toplinski kapacitet i jednadžbu stanja. Također je zanimljiva radikalna funkcija razdiobe $g(r)$, koja nam ukazuje kakve su korelacije među česticama zbog interakcija. Prepostavimo da se N čestica nalazi u području volumena V s gustoćom broja čestica $\rho = N/V$. Odaberemo da se jedna čestica nalazi u ishodištu. Tada definiramo da je srednji broj ostalih čestica između \mathbf{r} i $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ jednak $\rho g(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Ako su interakcije među česticama sferno simetrične i sustav je u plinovitoj ili tekućoj fazi tada $g(\mathbf{r})$ ovisi samo o udaljenosti među česticama $r = |\mathbf{r}|$. Uvjet normiranja za $g(r)$ je

$$\rho \int g(r)d\mathbf{r} = N - 1 \approx N, \quad (3.54)$$

gdje je volumni element $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr (d=3)$, $2\pi r dr (d=2)$ i $2dr (d=1)$. Za idealni plin, gdje nema korelacija među česticama, uvjet normiranja (3.54) implicira da je $g(r) = 1$ za sve r . U slučaju interakcija koje imaju jako odbojni potencijal na malim udaljenostima, poput Lennard-Jones interakcije, očekujemo da $g(r) \rightarrow 0$ kad $r \rightarrow 0$, jer se u toj granici odbojne sile među

česticama brzo povećavaju. Također, očekujemo da $g(r) \rightarrow 1$ kad $r \rightarrow \infty$, jer se korelacije dane čestice s drugim česticama smanjuju kako se njihov razmak povećava.

Iz $g(r)$ možemo dobiti nekoliko termodinamičkih osobina. Budući da se $\rho g(r)$ može interpretirati kao lokalna gustoća čestica oko dane čestice, potencijalna energija odabrane čestice s ostalim česticama između r i $r + dr$ je $u(r)\rho g(r)dr$, pod pretpostavkom da su prisutne samo dvočestične sile. Ukupnu potencijalnu energiju dobivamo integracijom po cijelom prostoru i množenjem sa $N/2$. Faktor N je potreban jer smo mogli izabrati bilo koju česticu za česticu u ishodištu, dok $1/2$ osigurava da se svaka dvočestična interakcija broji samo jednom. Kao rezultat srednja potencijalna energija po čestici može se izraziti kao

$$\frac{U}{N} = \frac{\rho}{2} \int g(r)u(r)d\mathbf{r}. \quad (3.55)$$

Iraz za srednji tlak

$$\frac{PV}{NKT} - 1 = \frac{1}{dNkT} \sum_{i < j} \langle \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \rangle \quad (3.56)$$

može se također napisati preko $g(r)$ pa virijalna jednadžba stanja postaje

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta\rho}{2d} \int g(r)r \frac{du(r)}{dr} d\mathbf{r}, \quad (3.57)$$

gdje smo silu napisali kao negativni gradijent potencijalne energije. U sljedećem koraku potrebno je odabratи model interakcije. Ovdje ćemo razmotritи dva često korištena modela.

Interakcije s tvrdom jezgrom

Model tvrdih jezgara dan je izrazom

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases}$$

Intenzivno je proučavan u jednoj dimenziji (tvrdi štapovi), dvije dimenzije (tvrdi diskovi) i tri dimenzije (tvrdi sfere). Sustavi tvrdih sfera jedni su od prvih koje su proučavali Metropolis i suradnici.

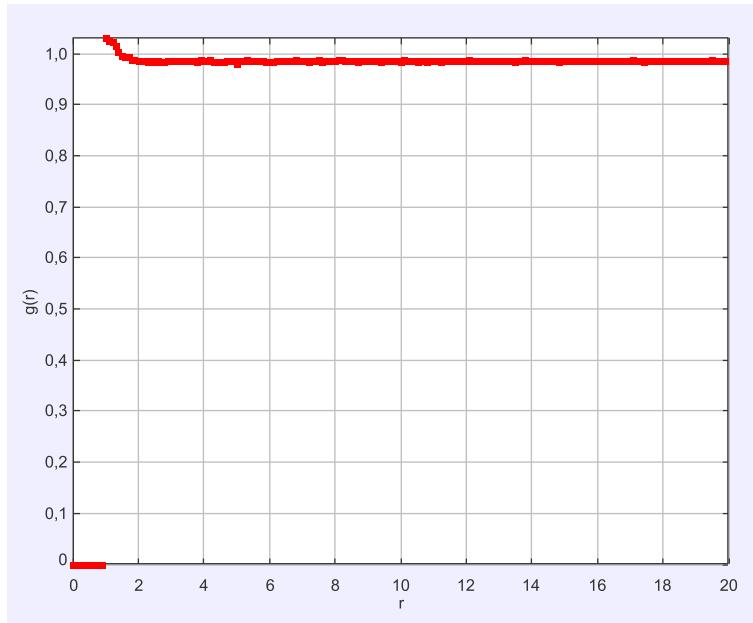
S obzirom da u modelu nema privlačne interakcije, nema prijelaza iz plina u tekućinu. Ono što nas zanima je postoji li prijelaz između fluidne faze za male gustoće u krutu fazu za velike. Također, cilj je utvrditi može li se krutina formirati u odsustvu privlačne interakcije.

Srednja potencijalna energija nije nam više fizikalno relevantna veličina jer je uvijek nula. Najvažnija nam je $g(r)$ koja daje informacije o korelacijama među česticama i o jednadžbi

stanja. Može se pokazati da se jednadžba stanja (3.57) u modelu tvrdih jezgara svodi na

$$\begin{aligned}\frac{\beta P}{\rho} &= 1 + \frac{2\pi}{3}\rho\sigma^3 g(\sigma) \quad (d = 3) \\ &= 1 + \frac{\pi}{2}\rho\sigma^2 g(\sigma) \quad (d = 2) \\ &= 1 + \rho\sigma g(\sigma) \quad (d = 1)\end{aligned}\tag{3.58}$$

Stoga je važno odrediti $g(r)$ za različite vrijednosti od r te ekstrapolirati dobivene rezultate u $r = \sigma$. Kratko ćemo prodiskutirati simulaciju u 2D koja će se razviti kao zadatak.

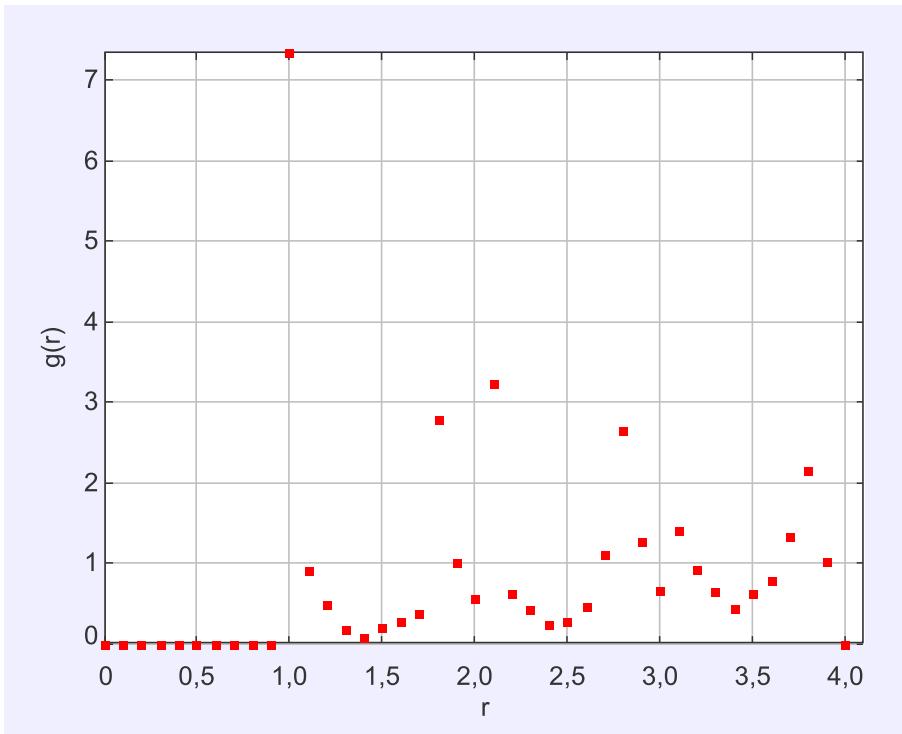


Crtež 3.19: Radijalna funkcija razdiobe tvrdih diskova za gustoću 0.04. Korištene su 64 čestice te više od 150000 koraka u java simulaciji na OSP [7]

Za početak je važno razmjestiti diskove tako da se ne preklapaju. U slučaju malih gustoća to nije problem postići slučajnim razmještanjem diskova u kutiju, pri čemu se u slučaju preklapanja generira novi slučajni broj i disk ponovo pokuša smjestiti. Za veće gustoće najefikasnije je postaviti diskove u položaje na rešetki što je veće moguće gustoće tako da se ne preklapaju.

Nakon odabira početne konfiguracije na slučajan se način bira disk koji će se pokušati pomaknuti. Neka je δ maksimalni pomak. Tada je probni položaj odabranog diska dan sa $x_{proba} = x + (2rand() - 1)\delta$, $y_{proba} = y + (2rand() - 1)\delta$. Ukoliko se novi položaj preklapa sa starim, odbacuje se i ostavlja se stara konfiguracija; u suprotnom se prihvaca. Optimalnu vrijednost parametra δ potrebno je odrediti ovisno o gustoći. Kao razuman odabir u literaturi se za ovu simulaciju navodi iznos koji vodi na 20% prihvaćanja probnih pomaka, međutim navedeno je potrebno testirati.

Nakon postizanja ravnotežne razdiobe pristupa se proračunu fizikalno zanimljivih veličina, posebno $g(r)$. Pritom treba voditi računa o periodičnim rubnim uvjetima, što znači da je maksimalna udaljenost bilo koje dvije čestice u x i y smjeru $L_x/2$ i $L_y/2$, gdje su L_x i L_y dimenzije



Crtež 3.20: Radijalna funkcija razdiobe tvrdih diskova za gustoću 1.0577. Korištene su 64 čestice te postepeno smanjivanje veličine kutije u java simulaciji na OSP [7]

kutije u x , odnosno y smjeru. Stoga se $g(r)$ može odrediti samo za $r \leq \frac{1}{2}\min(L_x, L_y)$.

U cilju stjecanja kompetencija razvoja računalnih simulacija preporuča se izrada vlastitog računalnog programa. Za istraživanje mogućih faza i parametara simulacije, dostupna je međutim, u okviru Open Source Physics projekta [7] i gotova simulacija tvrdih diskova. U simulaciji se uzima $\sigma = 1$. Na crtežima su prikazani rezultati za gustoću 0.04 (Crt. 3.19) koja odgovara fluidu, odnosno 0.2 (Crt. 3.20) za koju primjećujemo naznake formiranja krute faze. Budući da je simulacija provedena samo sa 64 čestice ovaj rezultat nije dovoljan za zaključak, već bi trebalo provesti simulacije za veći broj čestica te teorijsku analizu rezultata u ovisnosti o broju čestica.

U navedenoj java simulaciji koristi se kvadratna kutija. Međutim, opaža se formiranje trokutaste rešetke. Za postizanje maksimalne gustoće pakiranja potrebno je odabratи pravokutan oblik rešetke $L_x, L_y = \sqrt{3}L_x/2$.

Kontinuirani potencijali

Simulacija modela tvrdih jezgara sugerira postojanje faznog prijelaza iz fluida na malim gustoćama u krutinu na velikim. Navedeni zaključak u skladu je sa simulacijama molekularne dinamike i Monte Carlo simulacijama većih sustava.

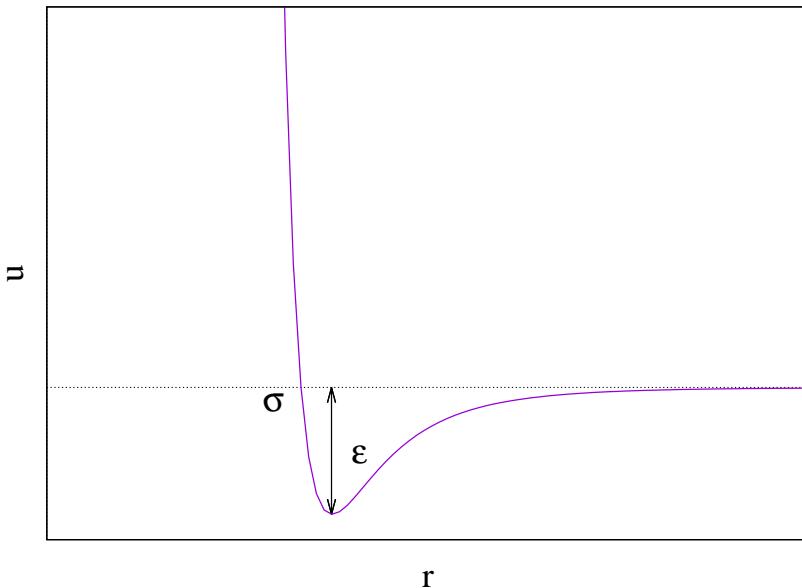
Postojanje prijelaza implicira da je on određen odbojnim dijelom potencijala. Sada ćemo promotriti sustav koji ima privlačni i odbojni doprinos. Naš je glavni cilj odrediti utjecaj privlačnog dijela potencijala na strukturu tekućine.

Oblik potencijala električno neutralnih molekula može se konstruirati iz kvantno-mehaničkog računa. Takvi su proračuni vrlo zahtjevni te je najčešće dovoljno izabrati jednostavan fenomenološki oblik za $u(r)$. Najvažnije osobine od $u(r)$ su jako odbijanje za male r te slabo privlačenje za velike r . Odbijanje za male udaljenosti među česticama posljedica je Paulijevog principa isključenja. Odnosno, valna funkcija elektrona dvije molekule mora promijeniti oblik kako bi izbjegla preklapanje, što uzrokuje da su neki od elektrona u različitim kvantnim stanjima, što na kraju vodi na efektivnu odboju interakciju. Dominantna privlačna interakcija na velikim udaljenostima nastaje zbog međusobne polarizacije atoma, a rezultantni privlačni potencijal naziva se van der Waalsova interakcija.

Za daljnja razmatranja odabrat ćemo stoga često korišteni fenomeloški model interakcije, Lennard-Jones potencijal:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (3.59)$$

Oblik potencijala prikazan je na Crt. 3.21. Odboji dio potencijala ima r^{-12} ovisnost, dok privlačni ponašanje oblika r^{-6} za velike udaljenosti r odgovara van der Waals interakciji. Dva parametra karakteriziraju model, duljina σ i energija ϵ . Primijetimo da je $u(r) = 0$ za $r = \sigma$ te da je potencijal blizu nuli za $r > 2.5\sigma$. Parametar ϵ označava dubinu potencijala u minimumu $u(r)$, koji se postiže za $r = 2^{1/6}\sigma$. Kao što je uobičajeno, prikladno je izabrati jedinice tako



Crtež 3.21: Lennard-Jones potencijal $u(r)$. Karakteriziraju ga dva parametra, duljina σ i energija ϵ .

da veličine koje računamo nisu ni premale ni prevelike. Vrijednosti udaljenosti i energije u tipičnim tekućinama za koje je prikladno koristiti Lennard-Jones model interakcije vrlo su male u SI jedinicama. Stoga se najčešće biraju σ i ϵ kao jedinice za udaljenost i energiju. Također se bira za jedinicu mase masa jednog atoma m i zatim se sve druge veličine izražavaju preko σ , ϵ i m . Primjerice, za argon je $\sigma = 3.4 \times 10^{-10}$ m, $\epsilon = 1.65 \times 10^{-21}$ J i $m = 6.69 \times 10^{-26}$ kg.

Za simulaciju Lennard-Jones sustava pri fiksnim T , N i V prikladno je koristiti Metropolisov algoritam koji nam omogućava biranje konfiguracija sukladno Boltzmannovoj razdiobi $P_s = e^{-\beta E_s} / Z$, gdje E_s predstavlja potencijalnu energiju sustava. Ključni koraci algoritma su:

Primjena Metropolisovog algoritma

1. Odaberemo početnu konfiguraciju. Budući da su brzine irelevantne, samo razmatramo položaje čestica. Početna energija nije važna, međutim dobro je da su sve čestice na početku udaljene barem za σ .
2. Odaberemo na slučajan način česticu i napravimo probni pomak u njenom položaju.
3. Izračunamo ΔE , promjenu potencijalne energije sustava zbog probnog pomaka.
4. Ako je $\Delta E \leq 0$ nova konfiguracija se prihvata i odlazi se na 8. korak
5. Ako je $\Delta E > 0$, računamo $w = e^{-\beta \Delta E}$.
6. Generiramo iz jedolike raspodjele slučajni broj r u segmentu $[0, 1]$.
7. Ako je $r \leq w$, prihvaćamo probni pomak; u suprotnom zadržavamo prethodno mikrostanje.
8. Određujemo željene fizikalne veličine.
9. Ponavljamo korake (2) do (8) kako bismo dobili dovoljan broj mikrostanja.
10. Sakupljamo podatke koji su nam potrebni za prosjeke traženih veličina.

Navedeni su koraci dovoljan temelj za izradu samostalnog programa. Također, dostupna je i gotova simulacija pomoću koje je moguće riješiti zadatke koji slijede, a koji se odnose na Lennard-Jones model u dvije dimenzije [7]. Navedena simulacija omogućava biranje broja čestica, dimenzija kutije i veličine probnog pomaka δ . Prikazuje svakih 100 koraka snimku konfiguracije, trenutnu vrijednost $g(r)$ i PA/NkT , a na kraju i vrijednost toplinskog kapaciteta i srednje potencijalne energije po čestici. Navedeno omogućava istraživanje cijelog faznog dijagrama.

Zadatak 3.7.

1. Odredite omjer PA/NkT za nekoliko gustoća krećući od $L = 24$ i $N = 64$. Kolika je vrijednost ovog omjera u slučaju idealnog plina? Kako se omjer mijenja povećanjem gustoće?
2. Odredite ovisnost srednje potencijalne energije o temperaturi i toplinskog kapaciteta.
3. Opišite kvalitativnu ovisnost radikalne funkcije razdiobe $g(r)$.

4. Korištenjem parametra danih u simulaciji izvršite simulaciju dok sustav ne postigne ravnotežu. Zatim postepeno smanjujte temperaturu. Postoje li dokazi o faznom prijelazu između plina i tekućine? Ako povećate broj čestica i smanjite linearne dimezije sustava te izaberete različite vrijednosti temperature, moći ćete vidjeti konfiguraciju za koju koegzistiraju dvije faze. Možete li razlikovati tekućinu i plin?

Widomova metoda umetanja

Unutar kanonske Monte Carlo simulacije možemo računati i kemijski potencijal korištenjem Widomove metode umetanja. Iz termodinamike znamo

$$\mu = \left(\frac{\delta F}{\delta N} \right)_{V,T} = -kT \ln \frac{Z_{N+1}}{Z_N} \quad (3.60)$$

u granici $N \rightarrow \infty$, gdje je F slobodna energija, a Z_N particijska funkcija za N čestica. Za klasični sustav particijska funkcija sadrži integrale koji su vezani uz impulse i koordinate čestica. Integrali preko impulsa daju doprinos idealnog plina kemijskom potencijalu, a integral preko koordinata daje dodatni kemijski potencijal μ^* . Stoga je ukupni kemijski potencijal dan kao $\mu = \mu_{idealni} + \mu^*$. Za dovoljno velike N omjer Z_{N+1}/Z_N je prosjek od $e^{-\beta\Delta E}$ preko svih mogućih stanja dodane čestice s dodanom energijom ΔE . Ideja metode je izračunati promjenu energije ΔE koja bi se dogodila kad bi se zamišljena čestica dodala u sustav tijekom simulacije i uzeti prosjek preko mnogo takvih slučajnih dodavanja čestice duha. Važno je naime naglasiti da se za vrijeme simulacije zaista ne dodaje nikakva čestica, već se računa prosjek

$$\mu^* = -kT \ln \langle e^{-\beta\Delta E} \rangle \quad (3.61)$$

preko svih konfiguracija koje se generiraju Metropolis algoritmom.

Algoritam je dan sa:

Primjena Metropolisovog algoritma

1. Korištenjem Metropolisovog algoritma simuliramo sustav čestica na fiksnoj temperaturi, s fiksnim volumenom i brojem čestica. Kao primjer odaberimo Lennard-Jones model u dvije dimenzije.
2. Periodički (nakon svakog MC koraka) dodajemo česticu "duha" na slučajnom odabranom položaju unutar kutije i računamo promjenu energije ΔE koja bi nastale zbog tog dodavanja.
3. Izračunamo prosjek od $e^{-\beta\Delta E}$ i procijenimo $\mu^* = -kT \ln \langle e^{-\beta\Delta E} \rangle$.

Java simulacija s navedenim algoritmom dostupna je također u OSP STP paketu [7]. Pro-

gram pokazuje položaje čestica u svakom MC koraku po čestici i prikazuje srednji dodatni kemijski potencijal kao funkciju broja koraka. Dodatno prikazuje i česticu "duha" zelenom bojom. Po zaustavljanju simulacije program daje gustoću čestica, srednju potencijalnu energiju, toplinski kapacitet, razliku prosječnog tlaka i tlaka idealnog plina, srednji dodatni kemijski potencijal i postotak prihvaćanja.

Zadatak 3.8.

1. Izvršite simulaciju korištenjem danih parametara. Nakon što prosječna vrijednost dodatnog kemijskog potencijala dostigne ono što se doima kao ravnotežna vrijednost, resestirajte podatke te ponovo nastavite simulaciju sve dok μ^* ne postigne približno konstantnu vrijednost s malim fluktuacijama. Je li dobivena vrijednost pozitivna ili negativna? Objasnite dobiveni predznak.
2. Ponovite simulacije za različite temperature. Povećava li se ili smanjuje kemijski potencijal s temperaturom? Mijenja li se predznak? Usporedite ovisnost μ^* o temperaturi s ovisnosti potencijalne energije o temperaturi.
3. Ponovite simulacije za $T=1$, ali za različite gustoće. Primjerice probajte ponoviti račun sa 30×30 i 20×20 kutijama. Kako μ^* ovisi o gustoći? Usporedite tu ovisnost s ovisnost potencijalne energije o gustoći. U kojem smislu nam kemijski potencijal mjeri koliko je lako dodati česticu u sustav?

3.6 Drugi ansambl

Do sad smo razmatrali mikrokanonski ansambl (konstantni N , V i E) i kanonski ansambl (konstantni N , V i T). Zbog velike fleksibilnosti Monte Carlo metode mogu se prilagoditi računanju prosječnih vrijednosti u bilo kojem ansamblu. Dva druga osobito važna ansambla su NPT ansambl (konstantni N , P i T) i velikokanonski ansambl (konstantni μ , V i T). Glavna razlika u Monte Carlo metodi je postojanje dodatnih koraka koji odgovaraju promjeni volumena ili promjeni broja čestica.

3.6.1 NPT ansambl

Ansambl s konstantnim tlakom osobito je važan u proučavanju faznih prijelaza prvog reda jer se fazni prijelaz odvija pri konstantnom tlaku. U simulaciji s konstantnim volumenom sustav prolazi kroz područje koegzistencije dvije faze, prije nego potpuno promijeni fazu s promjenom volumena. U NPT ansamblu, vjerojatnost mikrostanja je proporcionalna sa $e^{-(E+PV)}$. Za klasičan sustav, srednja vrijednost fizikalne veličine A koja ovisi o položajima čestica može se

izraziti kao

$$\langle A \rangle_{NPT} = \frac{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N A(\{\mathbf{r}\}) e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})}}{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\{\mathbf{r}\})}}. \quad (3.62)$$

Potencijalna energija $U(\{\mathbf{r}\})$ ovisi o skupu koordinata ($\{\mathbf{r}\}$). Za simuliranje NPT ansambla, trebamo uzorkovati koordinate $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ čestica i volumen sustava V . Radi jednostavnosti, pretpostavljamo da je centralna kutija kvadrat ili kocka tako da je $V = L^d$. Prikladno je skalirati koordinate, odnosno koristiti skup skaliranih koordinata ($\{\mathbf{s}\}$), gdje se \mathbf{s}_i definira kao

$$\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L}. \quad (3.63)$$

Nakon supstitucije u (3.62), za $\langle A \rangle_{NPT}$ dobivamo

$$\langle A \rangle_{NPT} = \frac{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} V^N \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 \dots d\mathbf{s}_N A(\{\mathbf{s}\}) e^{-\beta U(\{\mathbf{s}\})}}{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} V^N \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 \dots d\mathbf{s}_N e^{-\beta U(\{\mathbf{s}\})}}, \quad (3.64)$$

gdje integral po ($\{\mathbf{s}\}$) ide po jediničnom kvadratu ili kocki, ovisno o dimenziji problema. Faktor V^N pojavljuje se zbog zamjene varijabli $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{s}$. Ako napišemo $V^N = e^{\ln V^N} = e^{N \ln V}$, vidimo da dobivamo veličinu koja je analogna Boltzmannovom faktoru

$$e^{-W} = e^{-\beta PV - \beta U(\{\mathbf{s}\}) + N \ln V}. \quad (3.65)$$

S obzirom da je tlak fiksni, probna konfiguracija može se generirati iz trenutne konfiguracije ili slučajnim pomakom čestice ili slučajnom promjenom volumena, primjerice $V \rightarrow V + \delta(2r-1)$, gdje je r slučajno izabran iz jednolike funkcije razdiobe na jediničnom intervalu, a δ je maksimalna promjena volumena. Probna konfiguracija se prihvata ukoliko je $\Delta W \leq 0$ i s vjerojatnosti $e^{-\Delta W}$ ukoliko je $\Delta W > 0$. Nije ni nužno, ni efikasno mijenjati volumen nakon svakog Monte Carlo koraka po čestici.

3.6.2 μVT ansambl

Za neke sustave treba nam informacija o prosječnom broju čestica kao funkcija vanjskih uvjeta. Primjerice, u problemima adsorpcije želimo znati koliko se plina adorbira kao funkcija tlaka i temperature rezervoara s kojim je taj materijal (adsorbat) u kontaktu. Prikladan ansambl za izučavanje takvih problema upravo velikokanonski ansambl u kojem su kemijski potencijal, temperatura i volumen fiksni, a broj čestica fluktuiru. Slično, u eksperimentu je adsorbirani plin u termalnoj ravnoteži s rezervoarom. Ravnotežni uvjeti znače da kemijski potencijal i temperatura plina unutar i izvan adsorbata moraju biti jednaki, a to je upravo ono što odgovara postavljenim uvjetima simulacije u μVT ansamblu.

Prosjek bilo koje funkcije položaja čestica može se u tri dimenzije napisati kao

$$\langle A \rangle_{\mu VT} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (1/N!) \lambda^{-3N} e^{\beta \mu N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N A(\{\mathbf{r}\}) e^{-\beta U_N(\{\mathbf{r}\})}}{\sum_{N=0}^{\infty} (1/N!) \lambda^{-3N} e^{\beta \mu N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N(\{\mathbf{r}\})}}, \quad (3.66)$$

gdje je $\lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$. Ovisnost potencijalne energije o broju čestica eksplicitno je prikazana. Odgovarajuća gustoća vjerojatnosti pojedine konfiguracije dana je kao

$$P(\{\mathbf{r}\}, N) = (1/N!) \lambda^{-3N} e^{\beta \mu N - \beta U_N(\{\mathbf{r}\})}. \quad (3.67)$$

Probne konfiguracije sada generiramo na dva načina.

- Pomičemo izabranu česticu; takav pomak se prihvata ili odbija u skladu s uobičajenim pravilima, primjerice u kanonskoj MC simulaciji, odnosno vjerojatnost prihvatanja dana je kao

$$\alpha(\{\mathbf{r}\} \rightarrow \{\mathbf{r}'\}) = \min [1, e^{-\beta(U_N(\{\mathbf{r}'\}) - U_N(\{\mathbf{r}\}))}] \quad (3.68)$$

- Odabiremo, s jednakom vjerojatnosti, hoćemo li u sustav pokušati dodati česticu na slučajno odabrano mjesto u centralnoj kutiji ili hoćemo li pokušati ukloniti jednu od postojećih čestica sustava. Promjena se prihvata u skladu sa

$$\alpha(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{1}{(N+1)\lambda^3} e^{\beta(\mu^* - (U_{N+1} - U_N))} \right] \quad (3.69)$$

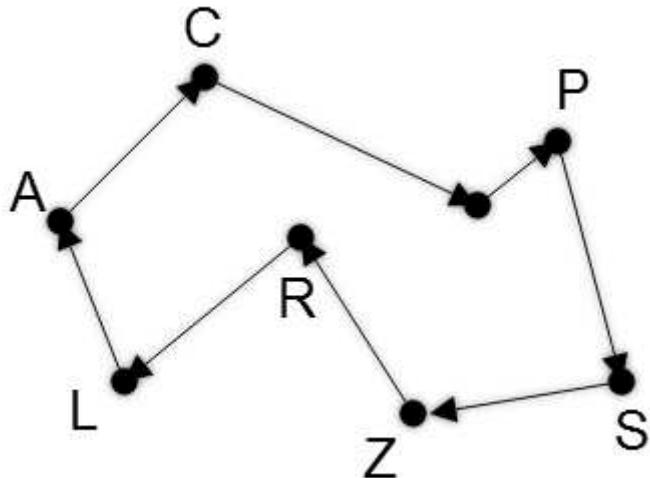
$$\alpha(N \rightarrow N-1) = \min \left[1, N\lambda^3 e^{-\beta(\mu^* + (U_{N-1} - U_N))} \right] \quad (3.70)$$

3.7 Druge primjene Monte Carlo metoda

Monte Carlo metode su moćne, fleksibilne i primjenjive na vrlo raznolike sustave. Pregled primjena Monte Carlo kodova, alata i algoritama na molekularne simulacije dan je primjerice u posebno broju časopisa Molecular Simulation [9]. Isingov model jedan je od mnogih modela magnetizma. Heisenbergov, Pottsov i xy -model predstavljaju druge modele magnetskih materijala. Monte Carlo simulacije tih i drugih modela važne su u razumijevanju faznih prijelaza magnetskih i nemagnetskih materijala.

U ovom ćemo dijelu promotriti primjenu metoda na probleme optimizacije. Odnosno, zanima nas kako pronaći globalni minimum funkcije koja ovisi o velikom broju parametara. Problemi ovog tipa pojavljuju se u područjima raspodjeljivanja vremena, ali i u fizici, biologiji i kemiji. Prirodu problema možemo opisati na primjeru *problema trgovačkog putnika*.

Prepostavite da trgovački putnik želi posjetiti N gradova tako da svaki grad posjeti samo jednom i da kraj putovanja bude isti kao i početak. Uz navedena ograničenja problem je pronaći optimalnu rutu tako da ukupna udaljenost bude minimalna. Primjer sa $N = 8$ gradova i mogućom rutmom prikazan je na Crt. 3.22. Poznate egzaktne metode za određivanje optimalne rute zahtijevaju računalno vrijeme koje se skalira sa N kao e^N pa se u praksi egzaktno rješenje može pronaći samo za mali broj gradova. Ovaj problem stoga pripada klasi problema koji se nazivaju NP-potpuni. NP (nedeterminističko polinomni) problemi ne mogu se izvršiti u vremenu koje ovisi polinomno o veličini uzlaznih podataka (ovdje broj gradova N) na standardnim računalima.



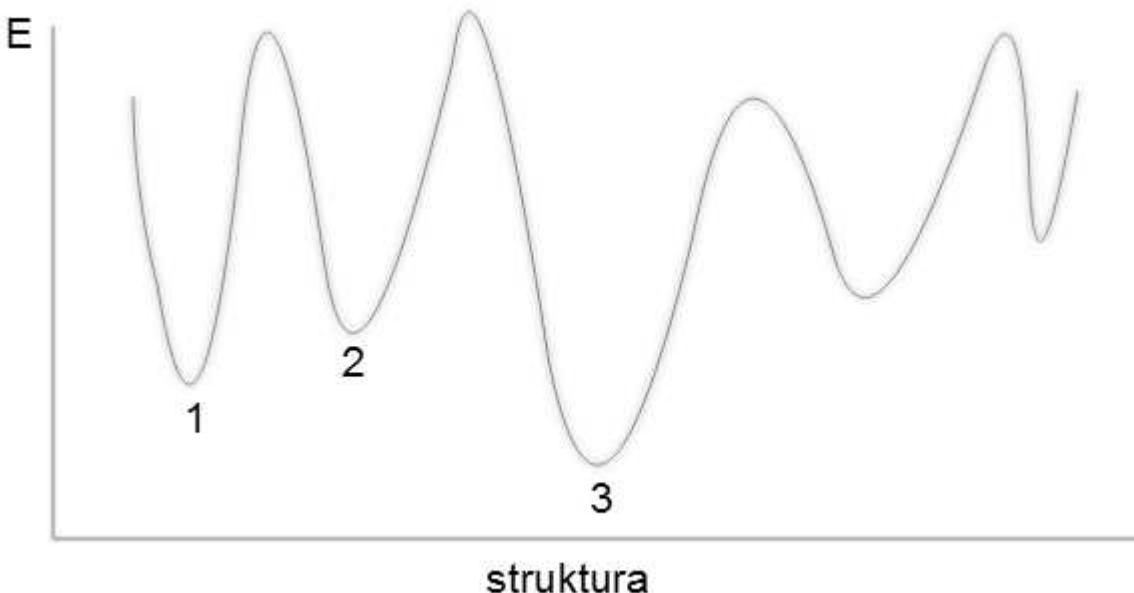
Crtež 3.22: Prikazano je osam gradova i jedna od mogućih ruta koje počinju i završavaju u gradu A.

Kako bismo shvatili različite pristupe ovom problemu promotrimo Crt. 3.23 koji prikazuje neku funkciju "energije" $E(a)$. U problemu trgovačkog putnika energiju možemo vezati uz duljinu rute, a a interpretirati kao parametar koji predstavlja redoslijed posjećivanja gradova. Ako $E(a)$ ima nekoliko lokalnih minimuma, koja je dobra strategija za određivanje globalnog minimuma? Jedan od načina svakako je sistematsko mijenjanje a i pronalaženje vrijednosti od E za sve a . To je međutim nemoguće zadatko ukoliko je broj gradova velik. Drugi način je korištenje heurističke metode, tj. približne metode pronalaženja rute koja je blizu absolutnog minimuma. Odmah vidimo da će ovaj problem biti svojstven i mnogim drugim područjima. Promotrit ćemo dvije metode rješavanja, simulirano kaljenje i paralelno temperiranje.

3.7.1 Simulirano kaljenje

Jedna od strategija rješavanja problema pronalaženja globalnog minimuma je izabrati vrijednost od a , generirati malu slučajnu promjenu δa i prihvati tu promjenu ukoliko je $E(a + \delta a)$ manje ili jednako $E(a)$. Ova iterativna strategija poboljšavanja odgovara traženju koraka koji nas vode nizbrdo. Ona uglavnom vodi na pronalaženje lokalnog, a ne globalnog minimuma pa je stoga korisno krenuti od nekoliko izbora početnog a i zadržati najbolji rezultat. Potreban nam je praktičan algoritam koji će primijeniti navedenu strategiju.

Kao motivaciju za algoritam simuliranog kaljenja (simulated annealing), promotrit ćemo i jedan naoko nepovezan problem. Prepostavimo da želimo napraviti savršen kristal. Možda znate da u tom slučaju trebamo početi s materijalom na relativno visokoj temperaturi na kojoj je materijal rastaljen i zatim je postepeno snižavati. Ako temperaturu naglo smanjimo (brz "quench"), kristal koji ćemo dobiti imat će mnoštvo defekata ili uopće neće postati kristal. Postepeno smanjivanje temperature naziva se kaljenje.



Crtež 3.23: Skica energijskog krajobraza.

Metoda kaljenja može se koristiti za procjenu minimuma od $E(a)$. Izaberemo vrijednost od a , generiramo malu slučajnu promjenu δa i izračunamo $E(a + \delta a)$. Ukoliko je $E(a + \delta a) \leq E(a)$ prihvatimo promjenu. Ako je međutim $\Delta E = E(a + \delta a) - E(a) > 0$ tada prihvaćamo promjenu s vjerojatnosti $p = e^{-\Delta E/T}$, gdje je T efektivna temperatura. Prepoznamo Metropolisov algoritam u kojem temperatura igra ulogu kontrolnog parametra. U procesu simuliranog kaljenja trebamo prvo izabrati temperaturu koja je dovoljno visoka da su svi koraci prihvaćeni i zatim je postepeno smanjivati. Na svakoj temperaturi simulacija treba trajati dovoljno dugo da bi sustav postigao kvazi-ravnotežu. Raspored kaljenja, odnosno brzina snižavanja temperature, određuje kvalitetu rješenja.

Na ovaj način dozvoljeni su koraci koji vode na lošija rješenja od trenutnog (pomaci uzbrdo) s ciljem bjega iz lokalnog minimuma. Vjerojatnost takvih koraka smanjuje se tijekom simulacije. Što se sporije temperatura smanjuje, to je veća šansa pronalaženja optimalnog rješenja, ali je duže trajanje simulacije. Svakako, optimalna strategija ovisi o prirodi energijskog krajobraza, gdje veličina koju minimiziramo može ovisiti i o velikom broju parametara.

3.7.2 Paralelno kaljenje (Parallel tempering)

Metoda paralelnog kaljenja slična je prethodnoj, a razvijena je s ciljem postizanja dobrog uzorkovanja sustava čija slobodna energija ima veliki broj lokalnih minimuma.

Razmatramo n sustava. U svakom od sustava provodimo simulaciju u NVT ansamblu, ali je svaki od sustava u različitom termodinamičkom stanju. Obično, iako nije nužno, sustavi su na različitim temperaturama. U nastavku ćemo pretpostaviti da su temperature različite. Sustavi na visokim temperaturama prelaze lokalne maksimume energijskog krajobraza, dok oni na niskim

temperaturama uglavnom uzorkuju mikrostanja blizu minimuma. Ideja metode je uključivanje MC probnih pomaka koji pokušavaju "zamijeniti" sustave koji pripadaju različitim termodinamičkim stanjima. Primjerice, pokuša se izvršiti zamjena sustava na visokim temperaturama sa sustavom na niskim. Pokazat ćemo da je vjerojatnost zamjene vrlo mala u slučaju kad je razlika temperatura dva sustava velika. To je vrlo slično situaciji u običnim MC simulacijama kad pokušamo micati čestice s velikim maksimalnim pomakom. Tada pomaci imaju vrlo malu vjerojatnost prihvaćanja. Rješenje je korištenje mnogo malih pomaka. U paralelnom kaljenju među-temperature se koriste na isti način. Umjesto da se pokušava izvršiti zamjena sustava s velikom razlikom u temperaturi, pokuša se izvršiti više zamjena sustava s malom razlikom u temperaturi.

Neka je temperatura sustava i dana sa T_i . Poredajmo sustave prema rastućoj temperaturi $T_1 < T_2 < \dots < T_n$. Definiramo prošireni ansambl koji je kombinacija svih n podsustava. Particijska funkcija proširenog ansambla je umnožak partijskih funkcija svih n ansambala NVT_i .

$$Z_{\text{pros}} = \prod_{i=1}^n Z_{NVT_i} = \prod_{i=1}^n \frac{1}{\lambda_i^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_i^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}_i^N)), \quad (3.71)$$

gdje \mathbf{r}_i^N označava položaje N čestica u sustavu i . Za kanonski ansambl ovisnost λ o temperaturi nije važna jer se broj čestica u pojedinom sustavu ne mijenja. Za uzorkovanje ovog proširenog ansambla u principu je dovoljno izvršiti kanonske simulacije pojedinih sustava. No, kao što smo najavili, moguće je uvesti i MC korak koji se sastoji u zamjeni dva ansambla. Pritom pravila prihvaćanja slijede iz uvjeta detaljne ravnoteže

$$\begin{aligned} P(\mathbf{i}, \beta_i)P(\mathbf{j}, \beta_j) \times Tr [(\mathbf{i}, \beta_i), (\mathbf{j}, \beta_j) \rightarrow (\mathbf{i}, \beta_j), (\mathbf{j}, \beta_i)] &= \\ P(\mathbf{i}, \beta_j)P(\mathbf{j}, \beta_i) \times Tr [(\mathbf{i}, \beta_j), (\mathbf{j}, \beta_i) \rightarrow (\mathbf{i}, \beta_i), (\mathbf{j}, \beta_j)] & \end{aligned} \quad (3.72)$$

Vjerojatnost prijelaza Tr dana je obično kao umnožak vjerojatnosti predlaganja pomaka i vjerojatnosti prihvaćanja pomaka. Ako odaberemo da je vjerojatnost predlaganja pomaka jednaka za sve konfiguracije, tada je omjer vjerojatnosti prihvaćanja pomaka α jednak omjeru vjerojatnosti prijelaza pa iz (3.73) slijedi

$$\begin{aligned} \frac{T [(\mathbf{i}, \beta_i), (\mathbf{j}, \beta_j) \rightarrow (\mathbf{i}, \beta_j), (\mathbf{j}, \beta_i)]}{T [(\mathbf{i}, \beta_j), (\mathbf{j}, \beta_i) \rightarrow (\mathbf{i}, \beta_i), (\mathbf{j}, \beta_j)]} &= \frac{\exp [-\beta_i U(\mathbf{j}) - \beta_j U(\mathbf{i})]}{\exp [-\beta_i U(\mathbf{i}) - \beta_j U(\mathbf{j})]} \\ &= \exp [(\beta_j - \beta_i)(U(\mathbf{j}) - U(\mathbf{i}))] \end{aligned} \quad (3.73)$$

U računalnom kodu, prethodna se vjerojatnost prihvaćanja realizira slično prihvaćanju pomaka, odnosno kao

$$\alpha [(\mathbf{i}, \beta_i), (\mathbf{j}, \beta_j) \rightarrow (\mathbf{i}, \beta_j), (\mathbf{j}, \beta_i)] = \min \{1, \exp[(\beta_j - \beta_i)(U(\mathbf{j}) - U(\mathbf{i}))]\}. \quad (3.74)$$

Pritom se najčešće mijenjaju dvije susjedne temperature. S obzirom da su nam već poznate

ukupne energije pojedinih konfiguracija njihove zamjene računalno nisu 'skupe' jer ne zahtjevaju dodatne proračune.

Također, pomaci zamjene konfiguracije ne remete Bolzmannovu razdiobu pojedinog ansambla. Stoga se mogu određivati projeci po ansamblu kao što bi se radilo o u običnim Monte Carlo simulacijama. To je važno poboljšanje u odnosu na simulirano kaljenje jer u simuliranom kaljenju projeci po ansamblu nisu definirani. Stoga je paralelno kaljenje ravnotežna MC simulacija.

Paralelno kaljenje moguće je proširiti i na druge ansamble, situacije u kojima ima više od jedne kontrolne varijable (primjerice temperatura i kemijski potencijal), sustave koje karakteriziraju razlike u parametri međumolekularnog potencijala i slično.

Primjene paralelnog kaljenja vrlo su raznolike te uključuju polimere, biološke sustave, osobito proteine, neorganske kristale poput zeolita, spinska stakla i mnoge druge.

4

KVANTNE MONTE CARLO METODE

Pri teorijskom proučavanju sustava od N_a jedinki (čestica), nužno je koristiti kvantnu teoriju ako su izraženi kvantni efekti poput tuneliranja, nultog gibanja, kvantizacije... Energije vezanje i strukturna svojstva kvantrnih sustava procjenjujemo rješavajući Schrödingerovu jednadžbu za N_a -čestični sustav čiji je Hamiltonijan

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \equiv -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \equiv -\sum_{i=1}^{N_a} D_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j=1}^{N_a} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_a} V_p(\vec{r}_i) \quad (4.1)$$

gdje su \mathcal{T} i \mathcal{V} redom operatori kinetičke i potencijalne energije (skraćeno: potencijala). Uređeni niz položaja $\vec{r}_i = x_i \hat{i} + y_i \hat{j} + z_i \hat{k}$, svih $i = 1, \dots, N_a$ čestica promatranog sustava, dan je $3N_a$ -dimenzionalnim vektorom $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_a})$. Prema MC terminologiji \vec{R} nazivamo šetač (*walker*) jer MC algoritmi obično opisuju hod koordinata kombinacijom slučajnih i determinističkih pomaka. Ako istodobno promatramo više šetača, njihove redne brojeve označavamo *italik indeksom* w . Slično označavamo veličine izračunate za w -ti šetač \vec{R}_w , npr. $F_w = F(\vec{R}_w)$. Za razliku od toga, veličine svojstvene pojmu šetač označavamo normalno napisanim indeksom w , npr. ukupan broj šetača označavamo N_w . Analognе oznake koristimo i za ostale veličine. Uvedena je pokrata $D_{\vec{R}}$ koja u članovima, koji se odnose na česticu \vec{r}_i , poprima vrijednost $D_i = \hbar^2/(2m_i)$. Laplasijan sustava u članu kinetičke energije dan je sumom po svim česticama $\nabla_{\vec{R}}^2 = \sum_{i=1}^{N_a} \nabla_i^2$. Dakle, $D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 = \sum_{i=1}^{N_a} D_i \nabla_i^2$. Pri modeliranju potencijala ovdje, radi jednostavnosti, uzimamo u obzir jednočestične doprinose zbog interakcije jedinke s okolinom i dvočestične doprinose interakcije svakog para jedinki koje tvore sustav. Tako potencijal interakcije $V_{ij}(r_{ij})$ opisuje međudjelovanje para čestica koje su na položajima \vec{r}_i i \vec{r}_j , dakle udaljene $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$. Potencijalom $V_p(\vec{r}_i)$ opisani su vanjski utjecaju na česticu u točki \vec{r}_i . U teorijskim istraživanjima svakako je cilj interakcije opisati što jednostavnijim matematičkim modelom koji istodobno mora biti što realističniji tako da daje kvalitativnu i po mogućnosti kvantitativnu sliku stvarnog ponašanja sustava u prirodnom ograničenju. Stoga je konstrukcija potencijala još uvijek vrlo aktualna tema među istraživačima.

Kvantne Monte Carlo (QMC) metode pokazale su se pouzdanim u rješavanju višečestične Schrödingerove jednadžbe i određivanju stacionarnih svojstava atoma, molekula, tekućina, kru-

tina i različitih modela sustava. Radi se o stohastičkim metodama, koje se temelje na upotrebi slučajnih (nekoreliranih) brojeva, a prilagođene su određivanju ravnotežnih svojstava raznih kvantnih sustava u osnovnom i pobuđenim stanjima. Nekoliko se metoda najčešće naziva ovim imenom, varijacijski Monte Carlo (VMC), difuzijski Monte Carlo (DMC), Monte Carlo Greenovih funkcija (GFMC), Monte Carlo integrala po stazama (PIMC) i Monte Carlo integrala po stazama osnovnog stanja (PIGS). Dobar pregled navedenih metoda dan je u knjigama [12, 13, 14] te preglednim radovima [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Sve prethodno navedene metode osim PIMC-a odnose se na $T = 0$.

U sljedećim ćemo poglavljima promotriti VMC i DMC metode. Njihovom je kombinacijom moguće egzaktno (do na statističku grešku) odrediti svojstva osnovnog stanja bozonskih sustava ako je model potencijalne energije točan. Stoga se primjerice intenzivno koriste u fizici kvantnih fluida. Između ostalog omogućuje istraživanje atomskih kvantnih klastera (dodatak B), kako onih u slobodnom 3D prostoru, tako i u ograničenjima nametnutima nekim vanjskim utjecajima poput adsorpcije (dodatak B) i sl. U slučaju fermionskih sustava uz aproksimaciju fiksnih čvorova, koju ćemo kasnije objasniti, također se tipično postiže vrlo kvalitetni rezultati, a postoje i metode koje uz nepovoljno skaliranje računalnog vremena postiže egzaktne rezultate. Metode koje ćemo opisati u nastavku u svojoj su prirodi paralelne što ih čini vrlo prikladnim za iskorištavanje napretka u razvoju masivnih paralelnih sustava. Napredak u metodama omogućio je također i vrlo precizne proračune elektronske strukture velikih molekula, kao i krutina pa su tako ostvarene primjene na molekularnim sustavima s 300 elektrona, a uz periodične rubne uvjete i do 1000 elektrona.

Porastom računalne snage teorijski proračuni ovog tipa omogućavaju preciznije procjene od eksperimenata. Međutim ta dva pristupa se međusobno nadopunjaju. Iako su teorijske procjene ostvarive na često precizniji i jednostavniji način, točnost njihovih predviđanja ovisi o modelu potencijalne energije čiju kvalitetu mogu ocijeniti samo eksperimentalna opažanja.

4.1 Varijacijski Monte Carlo

VMC metoda proračunava očekivane vrijednosti fizikalnih veličina stohastičkom integracijom višedimenzionalnih integrala s probnom valnom funkcijom. Temelji se na varijacijskom teoremu (dodatak C) prema kojem bilo koja normirana probna valna funkcija $\psi(\vec{R})$ daje gornju granicu energije osnovnog stanja

$$E_0 \leq \int \psi^*(\vec{R}) \mathcal{H} \psi(\vec{R}) d\vec{R}. \quad (4.2)$$

Cilj je prilagođavanjem probne valne funkcije doći što bliže valnoj funkciji osnovnog stanja. Probnu valnu funkciju možemo definirati u ovisnosti o brojnim varijacijskim parametrima pa VMC pruža vrlo učinkovit način optimizacije valne funkcije. U nekim je slučajevima optimizacija probne valne funkcije toliko dobra da VMC nivo proračuna srušta energiju osnovnog

stanja čak ispod¹ 90% prave vrijednosti.

Pošto konstrukcija valnih funkcija i potencijali interakcije ovise o promatranom sustavu, opisat ćemo ih prilikom davanja primjera.

4.1.1 Primjena Metropolisovog algoritma

Transformacijom, odnosno množenjem i dijeljenjem integranda iz (4.2) sa ψ

$$E_{\text{VMC}}[\psi] = \int \psi^*(\vec{R}) \mathcal{H} \psi(\vec{R}) \frac{\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} d\vec{R} \quad (4.3)$$

dobiva se oblik

$$\begin{aligned} E_{\text{VMC}}[\psi] &= \int \psi^*(\vec{R}) \psi(\vec{R}) \left[\frac{\mathcal{H}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \right] d\vec{R} \\ &\equiv \int \psi^*(\vec{R}) \psi(\vec{R}) [E_L(\vec{R})] d\vec{R} \end{aligned} \quad (4.4)$$

pogodan za primjenu MA-a (poglavlje 2.7.4). Srednja energija E_{VMC} određuje se usrednjavanjem lokalnih energija

$$E_L(\vec{R}_i) = \frac{\mathcal{H}\psi(\vec{R}_i)}{\psi(\vec{R}_i)} \quad (4.5)$$

izračunatih u točkama \vec{R}_i koje su uzorkovane tako da pomaci šetača u prostoru mogućih stanja slijede gustoću vjerojatnosti $|\psi(\vec{R})|^2$. Stohastička realizacija takvih pomaka prikazana je sljedećim algoritmom.

VMC algoritam

Na početku simulacije, odnosno u koraku $k = 0$:

- koristeći (2.116) šetače \vec{R} rasporedimo nasumično unutar područja gdje je gustoća vjerojatnosti $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$ značajna ili preuzmimo iz provedene slične simulacije;
- postavimo maksimalne duljine koordinatnog koraka $\vec{d} = (d^x, d^y, d^z)$.

Zatim se svaki korak k simulacije realizira prema dijagramu MA-a kao na crt. 4.1:

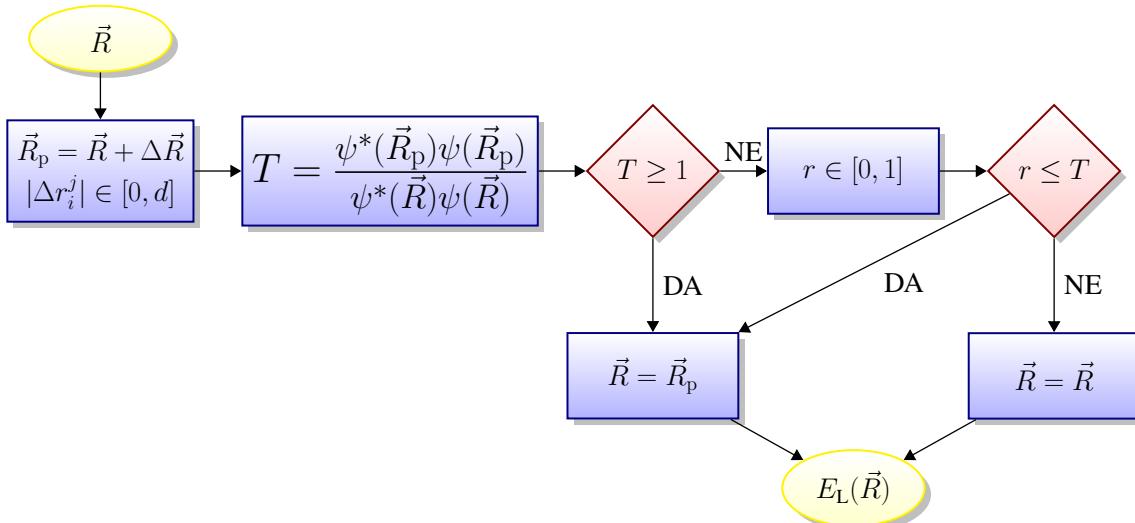
- \Rightarrow nasumično odabiremo koordinatne pomake $\Delta r_i^j \in [-d^j, d^j]$, $j = x, y, z$ za svaku jedinku $\vec{r}_i = (r_i^x, r_i^y, r_i^z)$;
- \Rightarrow odredimo probni položaj šetača $\vec{R}_p = \vec{R} + \Delta \vec{R}$;
- \Rightarrow izračunamo vjerojatnost realizacije prijelaza $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$

$$T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p) = \min \left\{ \frac{\psi^*(\vec{R}_p)\psi(\vec{R}_p)}{\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})}, 1 \right\}; \quad (4.6)$$

- \Rightarrow ako je $T \geq 1$, pomak $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$ prihvaćamo: $\vec{R} = \vec{R}_p$;

¹Energije vezanog sustava su negativne.

\Rightarrow ako je $T < 1$, pomak $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$ prihvaćamo s vjerojatnošću T što se realizira generiranjem slučajnog broja $0 \leq r = \text{ran2} \leq 1$ uniformne razdiobe: ako je $r \leq T$, prihvaćamo prijelaz, $\vec{R} = \vec{R}_p$; a u suprotnom slučaju odbacujemo, $\vec{R} = \vec{R}$;
 \Rightarrow izračunamo vrijednosti $E_L(\vec{R})$ i ostalih estimatora $F(\vec{R})$ od interesa.



Crtež 4.1: Dijagram tijeka Metropolisovog algoritma tijekom jednog koraka simulacije. Usporedbom generiranog jednolikog slučajnog broja r i vjerojatnosti prijelaza $T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p)$ odabire se prihvaćanje ili odbacivanje probnog položaja \vec{R}_p dobivenog nasumičnim odabirom koordinatnih $j \in \{x, y, z\}$ pomaka $|\Delta r_i^j| \in [0, d]$ za svaku česticu i . Nakon odluke računa se lokalna energije E_L ili druga veličina od interesa ovisna o \vec{R} .

Akumulaciju vrijednosti veličina od interesa najbolje je početi tek nakon dovoljno koraka kada se sustav počne ponašati prema $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$, a tada je zgodno i resetirati korake pa brojati od $k = 1$. Dakle, srednju energiju (4.4) računamo statistički

$$E_{\text{VMC}}[\psi] = \lim_{N_{\text{uk}} \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N_{\text{uk}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{uk}}} E_L(\vec{R}_i) \right] \quad (4.7)$$

gdje je su \vec{R}_i položaji čestica uzorkovani MA-om u i -tom koraku prema $|\psi(\vec{R})|^2$. Naravno, do konvergencije dolazi za konačan ukupan broj koraka N_{uk} gdje indeks „uk” označava da se radi o ukupnom broju koraka.

Efikasnije je paralelno promatrati više nezavisnih sustava (šetača). Na taj način malo brže postižemo ravnotežno stanje jer tada prostor mogućih stanja obilazimo po potpuno nezavisnim putanjama. Međutim, pri pisanju koordinata, u ovom su poglavljju radi jednostavnosti ispušteni indeksi koji označavaju šetače. Ako se koristi više šetača, usrednjavanje izračunatih veličina mora biti napravljeni i po svim šetačima.

MA, koji je inače pogodan za računanje višedimenzionalnih integrala, u ovom je slučaju posebno koristan jer nije potrebno normirati valnu funkciju. Naime, norma nema utjecaj na

vrijednost lokalne energije E_L zbog njene definicije (4.4) prema kojoj bi se norme u brojniku i nazivniku pokratile. Iz istog razloga norma nije bitna ni za vjerojatnost prijelaza (4.6).

Analitički izraz za lokalnu energiju (4.5) naravno ovisi o sustavu koji promatramo, odnosno probnoj valnoj funkciji $\psi(\vec{R})$ koja ga opisuje i njegovom Hamiltonijanu \mathcal{H} . Kako je dio VMC koda, koji računa $E_L(\vec{R})$, najčešće vremenski najzahtjevniji, cilj je u svrhu vremenske optimizacije izraz za $E_L(\vec{R})$ zapisati sa što manje funkcija i operatora. Također, u svrhu izbjegavanja dodatnih numeričkih problema biraju se mjerne jedinice koje izraz čine što jednostavnijim. Pojednostavljenje izraza $E_L(\vec{R})$ demonstrirat ćemo u primjeru 4.1. za osnovno stanje vodikovog atoma.

Primjer 4.1.

Promotrite osnovno stanje vodikova atoma (proton + elektron). Odaberite zgodan oblik probne valne funkcije ovisan o parametru β te za odabrani oblik napišite izraz za lokalnu energiju E_L . ◀ Ovaj je primjer odabran u edukativne svrhe jer je poznat analitički izraz za valnu funkciju vodikovog atoma Υ_{nlm} . Sustav se sastoji od protona mase m_p i elektrona mase m_e pa možemo promatrati gibanja fiktivne čestice reducirane mase

$$\mu = \frac{m_p \cdot m_e}{m_p + m_e} \approx m_e \quad (4.8)$$

u Coulombovom potencijalu $V(r)$ gdje je r relativna udaljenost spomenutih čestica. Zbog sferne simetrije, odnosno ovisnosti potencijala samo o r zgodno je valnu funkciju Υ_{nlm} zapisati kao produkt radijalne valne funkcije i kugline funkcije

$$\Upsilon_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (4.9)$$

gdje su korištene standardne oznake: n za glavni, l za orbitalni i m za magnetski kvantni broj. Za osnovno stanje taj je produkt zgodno izraziti

$$\Upsilon_{nlm}(\vec{r}) = 2a_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (4.10)$$

koristeći Bohrov radijus

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (4.11)$$

izražen preko fizikalnih konstanti čije su najtočnije vrijednosti dane u NIST bazi [21]. U edukativne svrhe zapisat ćemo probnu valnu funkciju u obliku (4.10) za koji znamo što trebamo dobiti, dakle uzimamo

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = A \exp\left(-\beta \frac{r}{a_0}\right) \quad (4.12)$$

gdje je A konstanta normiranja, a_0 Bohrov radijus te β varijacijski parametar. Konstanta normiranja, zbog računanja omjera gustoće vjerojatnosti (4.6) i lokalne energije (4.5), nema nikavog efekta u Metropolis algoritmu pa ćemo koristit probnu valnu funkciju bez A , dakle uzimamo

$A = 1$. Odabrani je varijacijski parametar β bezdimenzionalan.

Probna valna funkcija ne ovisi o ϑ i φ , a sustav se sastoji od protona mase m_p i elektona mase m_e pa je Hamiltonian gibanja fiktivne čestice reducirane mase $\mu \approx m_e$ u Coulombovom potencijalu

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.13)$$

Za dani oblik lokalna je energija

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{\mathcal{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{\hbar^2\beta}{2m_e a_0^2} \left[\frac{2a_0}{r} - \beta \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= \frac{\hbar^2\beta}{m_e a_0^2} \left[\frac{a_0}{r} - \frac{\beta}{2} \right] - \frac{\hbar^2}{m_e a_0 r}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Mjerne jedinice biramo proizvoljno kako bi E_L bilo što lakše iskodirati program te kako bi se izbjegla numerička prelijevanja.

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \left[2\beta \frac{a_0}{r} - \beta^2 \right] - 2 \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{a_0}{r} \quad (4.15)$$

pa je najjednostavnije: energiju E_L izraziti preko Rydbergove konstante

$$R_y = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = 13.60569253(30) \text{ eV} \quad (4.16)$$

a udaljenosti r u Bohrovim radijusima a_0 . Prema tome lokalnu energiju u kodu E unosimo kao

$$E = \frac{E_L}{R_y} = \frac{2}{r_p} (\beta - 1) - \beta^2 \quad (4.17)$$

gdje je r_p probna udaljenost izražena u a_0 , odnosno $r_p = r/a_0$.

4.2 Probne valne funkcije

Monte Carlo metode zahtijevaju kompaktne valne funkcije koje možemo brzo izvrijedniti. Pritom moramo također uvažiti i permutacijsku simetriju ukupne valne funkcije, ovisno o tome jesu li čestice koje promatramo bozoni ili fermioni. U problemima s fermionima, najjednostavnija valna funkcija može se napisati u obliku Slaterove determinante

$$D(\mathbf{X}) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \psi_2(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1) & \psi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (4.18)$$

Pritom je $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ pokrata za sve koordinate fermiona, prostorne i spinske $\mathbf{x}_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$. Najčešće su jednočestične orbitale ψ_i dane kao umnožak prostornih i spinskih funkcija. U većini problema potrebno je uzeti u obzir korelacije među česticama pa se valne funkcije pišu u takozvanoj Slater-Jastrowljevoj formi

$$\psi(\mathbf{X}) = e^{J(\mathbf{X})} D(\mathbf{X}) = \psi_J \psi_A, \quad (4.19)$$

gdje Jastrowljev faktor uključuje najčešće samo dvočestične korelacije među česticama

$$J(\mathbf{X}) = \sum_{i < j} u(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j). \quad (4.20)$$

U QMC simulacijama uobičajeno je ukloniti spinske varijable iz Slater-Jastrowljeve valne funkcije i determinantu (4.18) zamijeniti s produktom spin-gore i spin-dolje determinanti orbitala

$$\psi_A = \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(\vec{r}_1) & \psi_1^\alpha(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1^\alpha(\vec{r}_N) \\ \psi_2^\alpha(\vec{r}_1) & \psi_2^\alpha(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2^\alpha(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N^\alpha(\vec{r}_1) & \psi_N^\alpha(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^\alpha(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_1^\beta(\vec{r}_1) & \psi_1^\beta(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1^\beta(\vec{r}_N) \\ \psi_2^\beta(\vec{r}_1) & \psi_2^\beta(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2^\beta(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N^\beta(\vec{r}_1) & \psi_N^\beta(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N^\beta(\vec{r}_N) \end{vmatrix} = D^\alpha D^\beta \quad (4.21)$$

Prethodna valna funkcija nije antisimetrična na zamjenu čestica različitog spina i stoga se razlikuje od Slaterove determinante (4.18). Pokazano je međutim da u QMC simulaciju daje iste očekivane vrijednosti za bilo koji operator koji nije ovisan o spinu. Ovisno o problemu, koristi se i linearna kombinacija produkata determinanti

$$\psi_A = \sum_k c_k D_k^\alpha D_k^\beta. \quad (4.22)$$

Kvaliteta jednočestičnih orbitala vrlo je važna i bira se ovisno o prirodi sustava. U elektronskim problemima ponekad se orbitale dobivaju iz Hartree-Fock proračuna ili teorije funkcionala gustoće. Također, nedavno su uvedene i orbitale parova čestica koje su poznate u fizici kondenzirane materije kao Bardeen-Cooper-Scrieffler (BCS) valna funkcija, dana sa:

$$\psi_A = \psi_{\text{BCS}} = \det |\phi_\nu(\vec{r}_i, \vec{r}_j)|, \quad (4.23)$$

gdje je ϕ_ν singlet orbitala para za sustav s ukupnim spinom nula.

Jastrowljev faktor je simetričan na zamjenu identičnih čestica i stoga ne utječe na čvornu površinu probne valne funkcije. On međutim uvodi korelacije jer čini da valna funkcija eksplicitno ovisi o udaljenosti među česticama. Optimalni Jastrowljev faktor je malen kad su čestice s odbojnim interakcijama, kao na primjer dva elektorna, blizu, a velik kad su čestice s privlačnim interakcijama blizu.

Može se također iskoristiti i za osiguravanje takozvanih *cusp uvjeta*. Naime, kad udaljenost dviju čestica teži u nulu, tada potencijal interakcije tipično teži u beskonačnost (npr. Coulombov potencijal za dva elektrona). Zbog toga je potrebna kompenzirajuća divergencija u kinetičkoj energiji koja osigurava da ukupna energija ostane konačna. Te se divergencije manifestiraju u mnogočestičnoj valnoj funkciji kao diskontinuiteti u derivaciji valne funkcije u točkama dodira čestica. Navedeno je vidljivo na primjeru valne funkcije atoma vodika (crt. 4.8), gdje u ishodištu valna funkcija ima izraženi vrh (*cusp*).

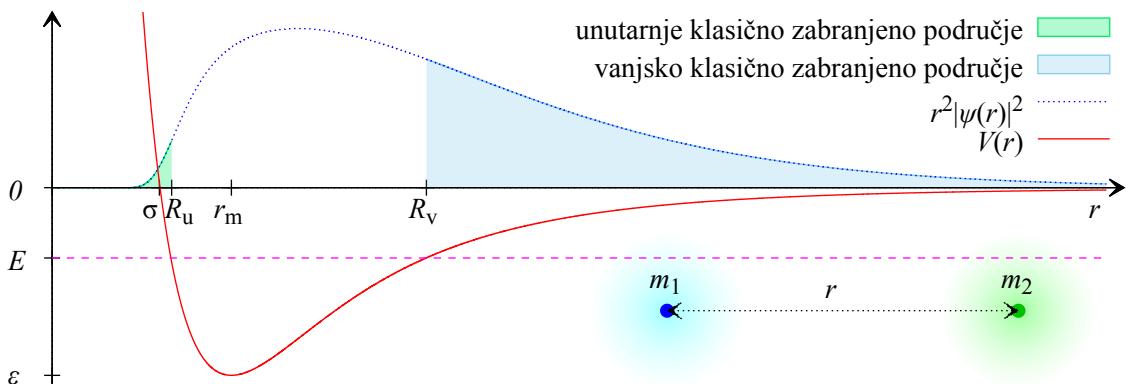
Primjer 4.2.

Odaberite prikladne oblike probnih valnih funkcija za opis osnovnog stanja klastera od N atoma helija i M atoma spin-polariziranog tricija, ${}^4\text{He}_N(\text{T}\downarrow)_M$, ukupno $N_a = N + M$ atoma. ◀

Kinetičke energije nultog gibanja helijevih atoma iznose približno 15 K što je zanemarivo u usporedbi s minimalnim elektronskim pobuđenjima od 20 eV^a. Stoga možemo zanemariti unutarnju strukturu atoma He i aproksimirati ih materijalnim točkama što neće utjecati na fizičke zaključke. Štoviše, potencijal interakcije helijevih atoma možemo promatrati kao radijalan i spin-neovisan te ga modelirati sumom dvočestičnih interakcija po svim parovima.

Također možemo zanemariti unutarnju strukturu atoma izotopa $\text{H}\downarrow$ i promatrati ih kao materijalne točke. Izotopi $\text{H}\downarrow$ imaju veću kinetičku energiju nultog gibanja nego ${}^4\text{He}$, ali je ona opet zanemariva u odnosu na minimalno elektronsko pobuđenje od 10.2 eV. Stoga zanemarivanje unutarnje strukture ne bi smjelo utjecati na zaključke o stabilnosti proučavanih klastera.

Unutar Born-Oppenheimerove aproksimacije tricijeve jezgre u spin-polariziranom elektronskom stanju ponašaju se kao efektivni bozoni [22] pa ${}^4\text{He}_N(\text{T}\downarrow)_M$ možemo promatrati kao bozonski sustav atoma aproksimiranih materijalnim točkama čije interakcije možemo opisati sumiranjem radijalno ovisnih potencijala $V_{ij}(r_{ij})$ po svim parovima $i - j$.



Crtež 4.2: Skicirane su veličine karakteristične za dimer prikazan u donjem desnom kutu. Čestice su aproksimirane točkastim masama m_1 i m_2 udaljenim r . Povećavanjem r potencijal interakcije (puna linija) $V(r)$ postaje privlačan nakon udaljenosti σ , pri razmaku r_m doseže minimum ϵ nakon čega privlačenje slabije. Klasične točke okreta, unutarna R_u i vanjska R_v označavaju udaljenosti u kojima iščezava kinetička energija, $E = V(r)$. Osjenčena je vjerojatnost nalaženja čestice u klasično zabranjenom području $E < V(r)$, definirana preko pripadne radikalne valne funkcije $\psi(r)$.

Dakle,

$$V(\vec{R}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V_{\text{HeHe}}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M V_{\text{HeT}}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M V_{\text{TT}}(r_{ij}) . \quad (4.24)$$

gdje za He-He potencijal (V_{HeHe}) možemo uzeti HFDB model [2], koji je sličan Lennard-Jonesovom potencijalu, ali puno detaljniji. Analogno za $\text{T}\downarrow\text{T}\downarrow$ interakciju (V_{TT}) možemo koristit JDW [23] potencijal, a za He-T (V_{HeT}) npr. MFmod [24] ili DWW [25] potencijal. Izgled spomenutih realističnih potencijala interakcije skiciran je na crt. 4.2.

Za klaster ${}^4\text{He}_N(\text{T}\downarrow)_M$ u slobodnom 3D prostoru Hamiltonian je dan izrazom (4.1) bez vanjskog potencijala, $V_p = 0$. Pošto su u (4.24) zanemarene sve osim dvočestičnih interakcija, varijacijsku probnu valnu funkciju klastera ${}^4\text{He}_N(\text{T}\downarrow)_M$ možemo konstruirati kao produkt Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija po svim parovima

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{N_a} f_{ij}(r_{ij}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N f_{\text{HeHe}}(r_{ij}) \prod_{\substack{i,j=N+1 \\ i < j}}^{N+M} f_{\text{TT}}(r_{ij}) \prod_{i=1}^N \prod_{j=N+1}^{N+M} f_{\text{HeT}}(r_{ij}) \quad (4.25)$$

gdje f_{HeHe} opisuje dvočestične korelacije parova ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$, f_{TT} parova $\text{T}\downarrow-\text{T}\downarrow$ te f_{HeT} parova ${}^4\text{He}-\text{T}\downarrow$. Dvočestične korelacijske funkcije f možemo napisati u obliku umnoška kratko-dosežnih i dugodosežnih parametarski variabilnih korelacija. Kako bismo ispitali koji je oblik pogodniji za koji klaster odnosno koji atomski par, možemo kombinirati različite oblike ovisne o udaljenosti r čestica,

$$f_1(r) = \exp \left[- (b/r)^5 - sr \right] , \quad (4.26)$$

$$f_2(r) = \exp \left[- (\alpha/r)^\gamma - s_1 r \right] / r , \quad (4.27)$$

$$f_3(r) = \exp \left[-b_1 \exp(-b_2 r) - s_2 r \right] \quad (4.28)$$

s varijacijskim parametrima b , s , α , γ , s_1 , b_1 , b_2 i s_2 . Izgled funkcije $f(r)$ sličan je ponašanju radikalne valne funkcije čije se ponašanje nazire iz veličina skiciranih na crt. 4.2.

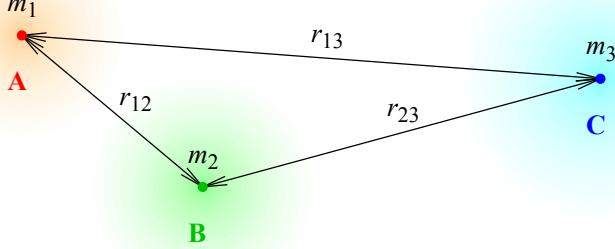
^aBoltzmannova konstanta iznosi [21] : $k_B = 8.6173324(78) \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1} = 1.3806488(13) \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Primjer 4.3.

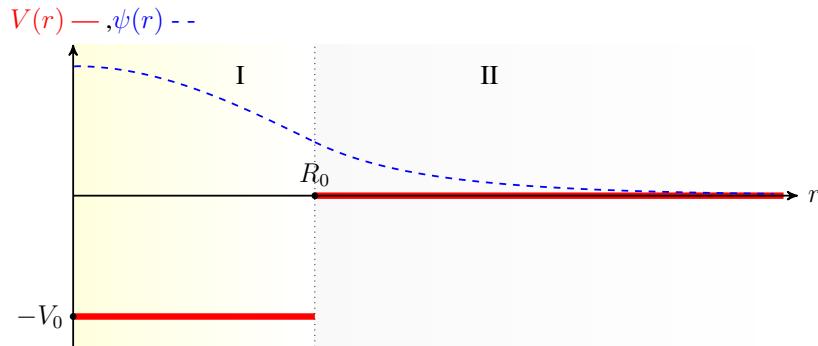
Odaberite prikladan oblik probne valne funkcije za opis osnovnog stanja trimera ABC, skiciranog na crt. 4.3, čije atome aproksimiramo materijalnim točkama, a potencijalnu energiju pojedinog para sferno-simetričnom pravokutnom potencijalom (RoVo)

$$V(r) = \begin{cases} 0 & ; \quad r \in \text{II} = \{ r > R_0 \} \\ -V_0 & ; \quad r \in \text{I} = \{ r \leq R_0 \} \end{cases} \quad (4.29)$$

koja je skicirana zajedno s valnom funkcijom osnovnog stanja jednog slobodnog para na crt.4.4.◀



Crtanje 4.3: Trimer ABC aproksimiran točkastim masama $m_{1,2,3}$ možemo promatrati kao skup koreliranih dvočestičnih podsustava materijalnih točaka m_i i m_j udaljenih r_{ij} .



Crtanje 4.4: Pravokutna potencijalna jama RoVo (4.29) (puna linija) širine R_0 i dubine V_0 prikazana je s pripadnom valnom funkcijom osnovnog stanja (dodatak D) $\psi(r)$ (isprekidana linija) u područjima I i II koje razdvaja granica $r = R_0$.

Zanemarene su sve osim dvočestičnih interakcija pa varijacijsku probnu valnu funkciju konstruiramo, analogno kao u primjeru 4.2., kao produkt

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{i < j=1}^3 f_{ij}(r_{ij}) = f_{12}(r_{12})f_{13}(r_{13})f_{23}(r_{23}) \quad (4.30)$$

Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija $f_{ij}(r_{ij})$ po svim parovima. Oblici korelacijskih valnih funkcija iz primjera 4.2. nisu dobri za RoVo modele interakcije u kojima ne postoji odbojni dio potencijala. Prikladnije je odabrati

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} \frac{\sin(k_{ij}r)}{r} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ \frac{\sin(k_{ij}R_{ij})}{r} \exp\left[\frac{k_{ij}(r-R_{ij})}{\tan(k_{ij}R_{ij})}\right] & ; \quad r > R_{ij} \end{cases} \quad (4.31)$$

koja oblikom nalikuje na radikalnu valnu funkciju (dodatak D) za česticu u RoVo potencijalu, skiciranu na crt. 4.4. Razlike su jedino u tome što smo konstante k' i R_0 zamijenili varijacijskim parametrima k_{ij} i R_{ij} koji redom omogućavaju promjenu nagiba funkcije i položaja točke infleksije.

4.2.1 Optimizacija prihvaćanja

U početku simulacije odabiremo maksimalne duljine koordinatnih pomaka $\vec{d} = (d^x, d^y, d^z)$. Biramo ih ovisno o prirodi proučavanog sustava. Primjerice, u slučaju adsorpcije na površini koju poistovjećujemo s xy ravninom, često se mogu uzeti jednaki maksimalni pomaci u x i y smjeru, a različiti od njih u z smjeru, $d^x = d^y \neq d^z$; dok u slobodnom 3D prostoru može biti $d^x = d^y = d^z$. Postotak prihvaćenih pomaka ovisi o maksimalnoj duljini koraka:

- ako je d^j prevelik, mali udio probnih koraka biva prihvaćen pa je uzorkovanje neefikasno;
- ako je d^j premalen, velik udio probnih koraka biva prihvaćen pa je uzorkovanje neefikasno.

Stoga tijekom simulacije neekvivalentne maksimalne duljine koraka podešavamo odvojeno, a ekvivalentne zajedno. Prihvaćanje oko 50% probnih položaja možemo realizirati na način opisan sljedećim algoritmom.

Optimizacija prihvaćanja

- U početku odaberemo maksimalni koordinatni pomak d^j .
- Izračunamo prihvaćenost probnih pomaka tijekom svakih N_k koraka:
 - za prihvaćenost veću od 50% povećamo maksimalnu duljinu koraka za 5%;
 - za prihvaćenost manju od 50% smanjimo maksimalnu duljinu koraka za 5%.

Na kraju svakako provjerimo ukupan postotak prihvaćenih probnih položaja i konačnu maksimalnu duljinu koordinantih koraka.

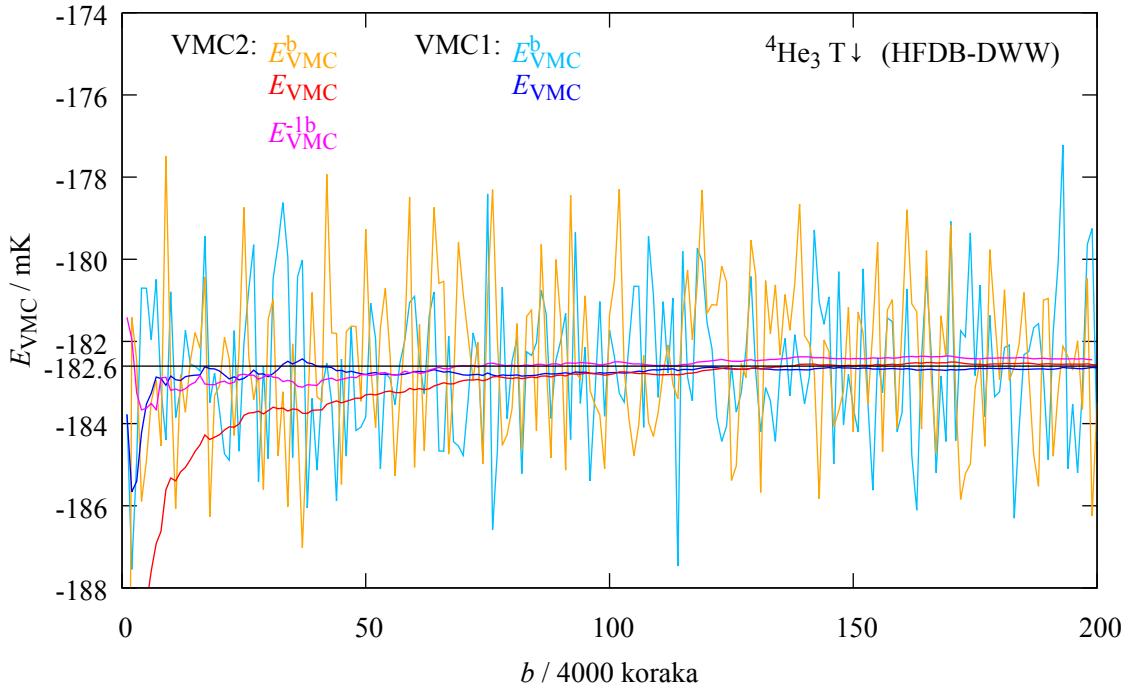
4.2.2 Pohrana rezultata i minimizacija energije

Zgodno je sukcesivne nepreklapajuće nizove duljine N_k koraka k grupirati u N_b blokova b

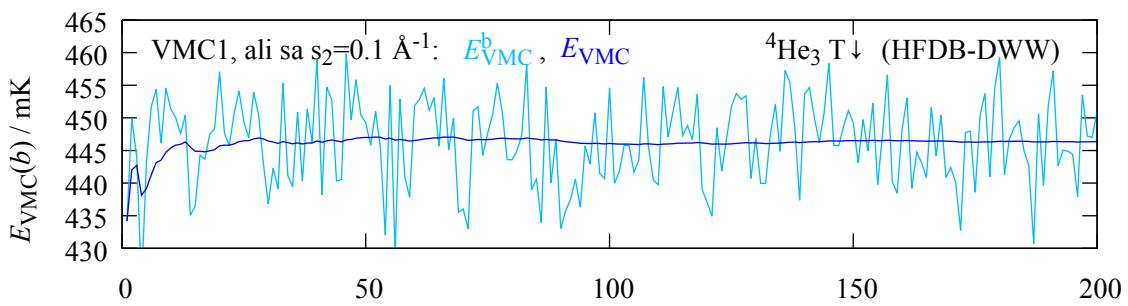
$$\underbrace{k=1 | k=2 | \cdots | k=N_k}_{b=1} \underbrace{k=N_k+1 | \cdots | k=(N_b-1)N_k+1}_{b=2} \cdots \underbrace{k=N_b N_k}_{b=N_b} \quad (4.32)$$

kako bismo mogli na jednostavan način potvrditi uspostavu ravnotežnog stanja prije konačne procjene energije. Nakon svakog bloka b pohranu se energije koje su dobivene računanjem prosjeka E_{VMC} i E_{VMC}^b . $E_{\text{VMC}}(b)$ označava usrednjenu energiju izračunatu od početka simulacije, odnosno tijekom bN_k koraka, a $E_{\text{VMC}}^b(b)$ je prosjek energija dobivenih unutar bloka b , odnosno tijekom N_k prethodnih koraka. Kada je postignuto uzorkovanje prema $|\psi(\vec{R})|^2$, energija E_{VMC} postaje približno ravna linija, a energija E_{VMC}^b oscilira oko te linije. Ako promjena parametra dovodi do spuštanja energije E_{VMC} popraćenog smanjivanjem amplituda spomenutih oscilacija, obično promijenjeni parametri poboljšavaju valnu funkciju. S druge strane, pojava izrazito odstupajućih šiljaka upućuje na nefizikalne pojave u modelu. Stoga je efikasno energije E_{VMC} i E_{VMC}^b promatrati u ovisnosti o vremenu (blokovima) kao na crt. 4.5. Na taj način lako možemo utvrditi je li postignuta ravnotežna gustoća stanja $|\psi(\vec{R})|^2$ neovisna o početnom rasporedu čestica. Na prikazanom primjeru različite početne postavke nazvane VMC1 i VMC2

dale su iste konačne rezultate. S postavkama VMC1 nije bilo potrebno odbacivati početne blokove jer nije primijećen dug monoton trend energije E_{VMC} kao u simulaciji s postavkama VMC2. Energija E_{VMC} brže se je stabilizirala njenom zamjenom s E_{VMC}^{-1b} (eksponent -1b označava da je pri usrednjavanju odbačen 1 blok duljine 4000 koraka). Nakon odbacivanja prvih 4000 koraka, i VMC2 simulacija vidno uzorkuje stanja sustava prema željenoj gustoći vjerojatnosti. Stoga je, radi brže i preciznije procjene osobina nekog kvantnog sustava, uvijek potrebno procijeniti koliko početnih položaja \vec{R} treba odbaciti, odnosno nakon kojeg je bloka postignuto ravnotežno uzorkovanje.



Crtež 4.5: VMC energije E_{VMC} i E_{VMC}^b tijekom prvih 200 blokova dobivene su korištenjem 400 šetača za klaster ${}^4\text{He}_3 T \downarrow$ modeliran potencijalima HFDB [2] i DWW [25]. E_{VMC}^{-1b} označava E_{VMC} dobivenu odbacivanjem 1. bloka. U VMC1 slučaju u početku su koordinate šetača raspoređene nasumično unutar intervala $[-10, 10]$ Å i postavljene maksimalne duljine $d^j = 5.0$ Å, a u VMC2 slučaju $[-5, 5]$ Å i $d^j = 2.5$ Å. U oba je slučaja prihvaćeno približno 50% probnih pomaka, a optimalni maksimalni korak podešen na $d^j = 5.2$ Å.



Crtež 4.6: VMC energije E_{VMC} i E_{VMC}^b tijekom prvih 200 blokova b dobivene korištenjem VMC1 postavki kao na crt. 4.5 uz promijenjeni parametar $s_2 = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ u (4.28).

Varijacijske parametre probne valne funkcije, koja opisuje osnovno stanje, potrebno je

optimizirati posebno za svaki promatrani sustav i model potencijala kojim su opisane interakcije njegovih sastavnica. Kao optimalne parametre odabiremo one koji minimiziraju energiju (4.7) i pripadnu joj standardnu devijaciju. Oba se procesa minimizacije uglavnom prate kao što možemo vidjeti i na izdvojenom primjeru na crt. 4.6. U primjeru su korištene VMC1 postavke kao na crt. 4.5, ali sa 100 puta većim varijacijskim parametrom s_2 koji opisuje dugodosežni dio dvočestične korelacije ${}^4\text{He}-\text{T}\downarrow$ dan sa (4.28). Dobivene su više energije i devijacije nego za optimizirani slučaj prikazan na crt. 4.5. U slučaju bliskih najnižih energija, bolje je uzeti kao optimalne one s nižim devijacijama [12, 26].

Pri minimizaciji treba voditi računa i o mogućem upadanju u okolinu lokalnog minimuma. Čak i kad se postigne globalni minimum energije to nam ne garantira otkrivanje prave valne funkcije osnovnog stanja. Međutim, dobivamo parametre koji probni oblik valne funkcije dovode najbliže stvarnome. Koliko dobivena energija odgovara stvarnoj, pokazuju rezultati DMC metode. Ako se valne funkcije pokažu prelošima zbog ogromnih DMC popravki VMC energiji, dobro ih je dodatno optimizirati i na DMC nivou kako bi se isključila moguća ortogonalnost probne valne funkcije $\psi(\vec{R})$ na valnu funkciju osnovnog stanja $\Upsilon_0(\vec{R})$ u svim točkama gdje je $\Upsilon_0(\vec{R}) \not\equiv 0$.

Primjer 4.4.

Koristeći varijacijski Monte Carlo s probnom valnom funkcijom iz primjera 4.1., odredite parametar β koji predviđa najnižu energiju za osnovno stanje vodikovog atom.◀

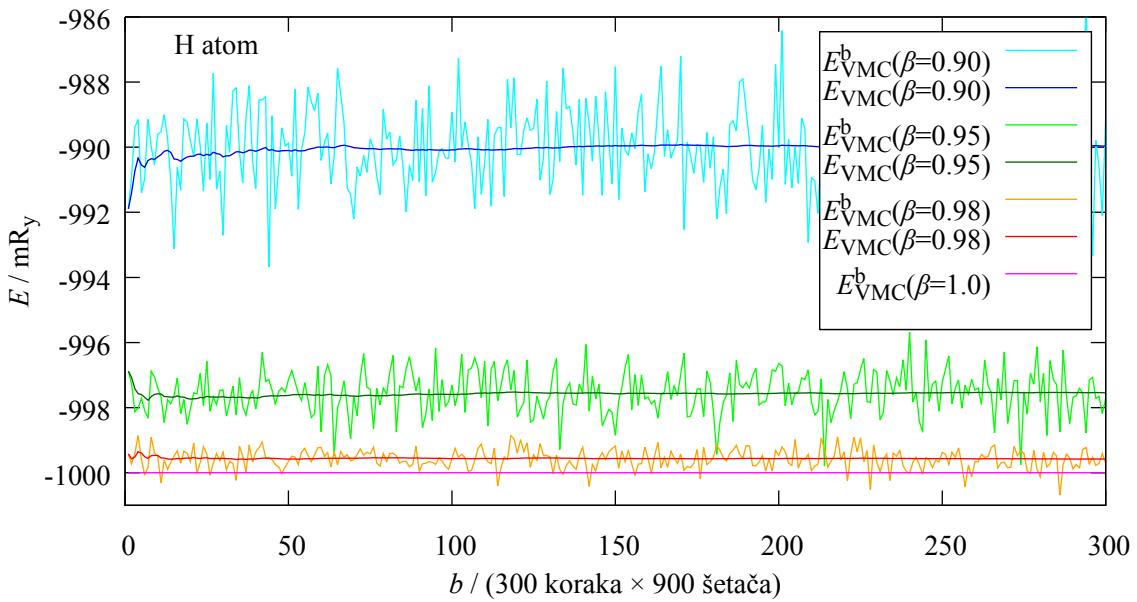
Koristeći VMC kod dan u dodatku E, za niz različitih vrijednosti parametra β izračunate su E_{VMC} prema (4.7) gdje je E_L dan sa (4.17). Procijenjene energije E_{VMC} , maksimalne duljine koraka d i udio prihvaćenih probnih pomaka dobiveni za 900 šetača, čiji su položaji uzorkovani kroz 300 blokova po 300 koraka, prikazani su u tablici 4.1 za nekoliko grubih varijacija od β .

β	$E_{\text{VMC}}/\text{R}_y$	d/a_0	prihvaćanje probnih pomaka
0.05	-0.09765 ± 0.00011	94.25	51%
0.1	-0.1899 ± 0.0003	4.23	51%
0.5	-0.7497 ± 0.0002	2.10	49%
1.5	-0.7505 ± 0.0007	1.15	50%
2.0	$+0.004 \pm 0.002$	1.04	50%
2.5	$+1.256 \pm 0.004$	0.52	50%
3.0	$+2.990 \pm 0.009$	0.70	49%
8.0	$+15.01 \pm 0.03$	0.14	49%

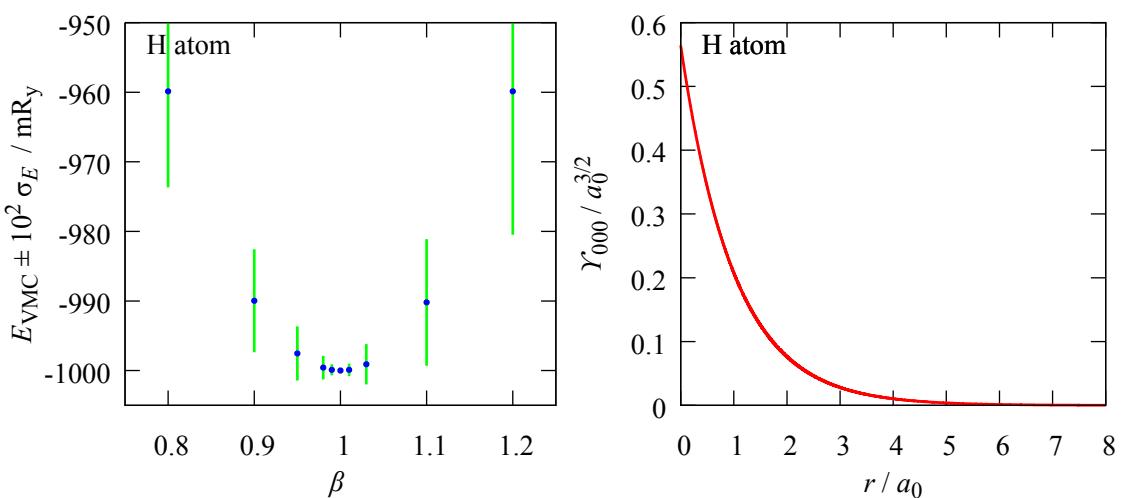
Tablica 4.1: Rezultati VMC simlacija za vodikov atom opisan sa (4.12): energija E_{VMC} za probni parametar β i konačna maksimalna duljina koordinatnog koraka d .

Iz dobivene ovisnosti energije E_{VMC} i njene devijacije o β , jasno se vidi da preciznije treba ispitati ponašanje u okolini od $\beta = 1$. Na crt. 4.7 i 4.8 izdvojeni su neki rezultati dodatnih

proračuna. Stabilizacija uzorkovanja za pojedini β jasno je vidljiva iz ponašanje srednje vrijednosti energije od početka simulacije E_{VMC} koja postaje konstantna dok energijski prosjeci u pojedinim blokovima E_{VMC}^b osciliraju oko te vrijednosti. Kako se parametar β približava pravoj vrijednosti, tako amplitude tih oscilacija postaju sve manje te potpuno utrnu za $\beta = 1$ (standardna devijacija iščezava) što nam svjedoči o pronalaženju prave valne funkcije osnovnog stanja vodikovog atoma, a koja je prikazana na crt. 4.8 desno. Primjer završavamo paradoksalnim pitanjem koje bi vas trebalo potaknuti na dublje promišljanje o promatranom sustavu: Coulombov potencijal $V(r \rightarrow 0) \rightarrow -\infty$, $\Upsilon_{000}(r \rightarrow 0)$ konačan je, realan i pozitivan. Mogu li se proton i elektron naći u istoj točki prostora ($r \rightarrow 0$)?



Crt. 4.7: Rezultati VMC simulacije za različite paramtere β probne valne fukcije (4.12) za vodikov atomu tijekom 300 blokova b .



Crt. 4.8: Za atom H: (lijevo) srednja energija E_{VMC} prikazana sa 100 puta većim devijacijama σ_E za različite paramtere β probne valne fukcije (4.12); (desno) valna funkcija osnovnog stanja.

4.2.3 Zadaci

Zadatak 4.1.

Promotrite česticu mase m koja se giba u linearном potencijalu

$$V(x) = \begin{cases} kx & ; x \geq 0 \\ \infty & ; x < 0 \end{cases} .$$

Probnu valnu funkciju prepostavite u obliku

$$\psi(x) = \begin{cases} Ax \exp(-\alpha x^2) & ; x \geq 0 \\ 0 & ; x < 0 \end{cases}$$

gdje je A konstanta normiranja te α varijacijski parametar. Koristeći varijacijski Monte Carlo, odredite približno energiju osnovnog stanja. Prikažite grafički dobivenu normiranu valnu funkciju osnovnog stanja i usporedite ekivalentnu veličinu s distribucijom položaja šetača. Testirajte ovisnost dobivenih rezultata o proizvoljno postavljenim parametrima simulacije.

Zadatak 4.2.

Koristeći varijacijski Monte Carlo s probnom valnom funkcijom

$$\psi(x) = N \cdot e^{-\alpha x^2}$$

gdje je N konstanta normiranja, a α varijacijski parametar, aproksimirajte energiju osnovnog stanja za česticu mase $10 m_u$ koja se nalazi u 1D potencijalu

$$V(x) = \lambda x^4 , \quad \lambda = 1 \text{ K \AA}^{-4}$$

gdje je x udaljenost izražena u angstromima (\text{\AA}). Usporedite dobivenu vrijednost energije s eksaktnim rješenjem

$$E_0 = 2.2837 \cdot 10^{-1/3} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{\hbar}{2mk_B}\right)^2 \lambda} \approx 1.06 \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{\hbar}{2mk_B}\right)^2 \lambda} .$$

Vodite računa o udjelu prihvaćenih pomaka. Prikažite grafički dobivenu normiranu valnu funkciju osnovnog stanja i usporedite ekvivalentnu veličinu s distribucijom položaja šetača. Testirajte ovisnost dobivenih rezultata o proizvoljno postavljenim parametrima simulacije. Za fizikalne konstante uzmite: $\hbar = 1.054571726 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $k_B = 1.3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $m_u = 1.660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Zadatak 4.3.

Promotrite česticu mase m koja se giba u standardnoj beskonačnoj potencijalnoj jami

$$V_{\infty}(x) = \begin{cases} +\infty & ; |x - L/2| \geq L/2 \\ 0 & ; |x - L/2| < L/2 \end{cases}$$

modificiranoj smetnjom

$$V_s(x) = \frac{V_0}{L}x$$

Probnu valnu funkciju prepostavite u obliku

$$\psi(x, \alpha) = \begin{cases} 0 & ; |x - L/2| \geq L/2 \\ Ax(x - L)e^{-ax} & ; |x - L/2| < L/2 \end{cases}$$

gdje je A konstanta normiranja te α varijacijski parametar. koristeći varijacijski Monte Carlo, odredite približno energiju osnovnog stanja. Prikažite grafički dobivenu normiranu funkciju osnovnog stanja i usporedite razdiobu položaja šetača s njenim odgovarajućim egzaktnim rješenjem. Testirajte ovisnost dobivenih rezultata o proizvoljno postavljenim parametrima simulacije.

Zadatak 4.4.

Promotrite česticu mase m koja se giba u potencijalu

$$V(x) = \frac{\lambda x^4}{4} + \frac{\lambda a x^3}{4} - \frac{\lambda a^2 x^2}{8}$$

Odredite klasične točke stabilne ravnoteže te konstruirajte probnu valnu funkciju

$$\psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{\alpha}{2}(x - x_0)^2\right)$$

gdje je x_0 prethodno izračunati globalni minimum potencijala, A konstanta normiranja te α varijacijski parametar. Koristeći varijacijski Monte Carlo, odredite približno energiju osnovnog stanja za izbor

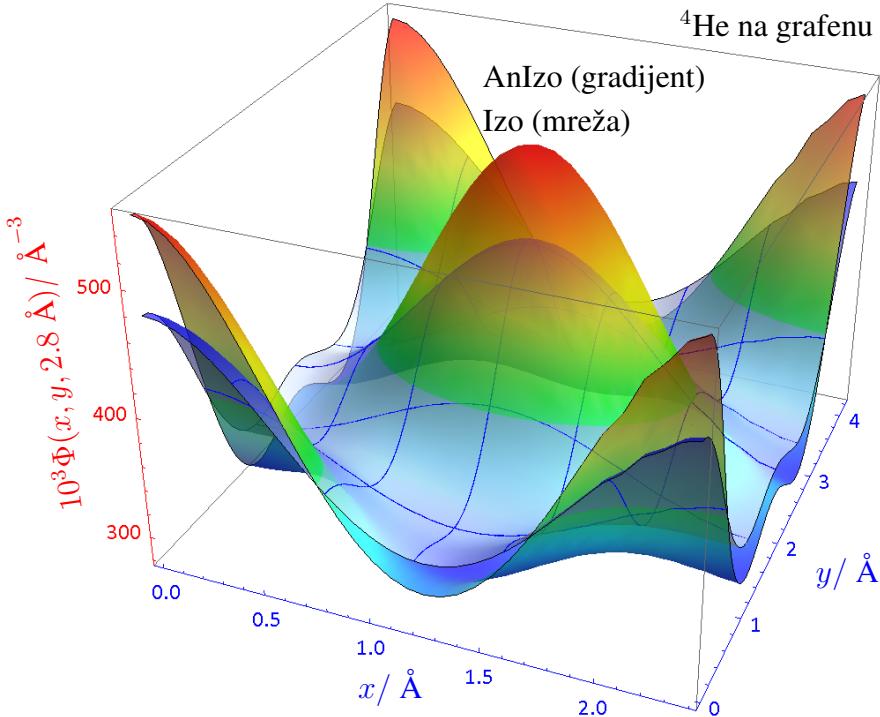
$$\lambda = \frac{\hbar^2}{ma^6}$$

Prikažite grafički dobivenu valnu funkciju osnovnog stanja i usporedite ekivalentnu većinu s distribucijom položaja šetača. Testirajte ovisnost dobivenih rezultata o proizvoljno postavljenim parametrima simulacije.

Zadatak 4.5.

Promotrite adsorpciju klastera ${}^4\text{He}_n$ na grafenu. Grafen, alotropska modifikacija ugljika (C) debljine svega jednog atoma, primjer je 2D supstrata. Čine ga atomi C posloženi u pravilnoj struk-

turi pčelinjeg saća. Dakle, svaki atom C vezan je s tri druga C vezama duljine $c = 1.42 \text{ \AA}$ koje zatvaraju kutove od 120° . Stoga ih ovdje aproksimiramo materijalnim točkama posloženima u xy ravnini u čvorištima pravilne strukture dobivene takvim slaganjem pravilnih šesterokuta da susjedni imaju zajedničku stranicu. Dio takve strukture prikazan je u donjem desnom kutu crt. 4.13. Za period ravnine grafena možemo proizvoljno odabrat položaj pravokutnika $a_G \times b_G$ čije duljine stranica odgovaraju udaljenosti paralelnih osnovica šesterokuta $a_G = \sqrt{3}c$ i trostrukoj duljini osnovice $b_G = 3c$.



Crtež 4.9: Valna funkcija osnovnog stanja ${}^4\text{He}$, adsorbiranog na grafenu, $\Phi(x, y, z)$, prikazana je na udaljenosti $z = 2.8 \text{ \AA}$ iznad periodičnog dijela grafena. Atomi ugljika grafenove mreže nalaze se ispod minimuma. Rezultati modela He-grafen interakcije Izo (ploha s mrežom) uspoređeni su s rezultatima modela AnIzo (gradijentna ploha) [27].

Propagacijom diskretizirane trodimenzionalne valne funkcije u imaginarnom vremenu možemo numerički odredit valnu funkciju osnovnog stanja $\Phi(x, y, z)$ atoma ${}^4\text{He}$ u vanjskom potencijalu He-grafen. Izdvojeni periodični dijelovi rješenja za 2 različita korugirana modela He-grafen interakcije [27], anizotropni (AnIzo) i izotropni (Izo), prikazani su na crt. 4.9, odnosno na udaljenosti $z = 2.8 \text{ \AA}$ od pravokutnog periodičnog dijela xy -ravnine (grafena). Rješenje za AnIzo model ima niže minimume koji se nalaze točno iznad 6 ugljikovih atoma. Također ima izražajniji i drugi ekstrem, odnosno viši maksimum i to u središtu spomenutog šesterokuta. Valna funkcija ne iščezava ni u jednom slučaju unutar prikazanog područja, ali zato iščezava u oba slučaja izvan područja

$$1.5 \text{ \AA} \leq z \leq 6.0 \text{ \AA}. \quad (4.33)$$

- a) Možete li iz danih podataka zaključiti koji model He-grafen interakcije predviđa jaču adsorpciju klastera ${}^4\text{He}_n$ na grafenu?

- b) Ako je potencijal interakcije He-C dan Lennard-Jonesovim 6-12 oblikom prikazanim na crt. 3.21, kako biste izračunali potencijalnu energiju $V_p(\vec{r})$ za atom ${}^4\text{He}$ adsorbiran na grafenu? Dodatno, pretpostavljajući da su atomi ugljika razmazani jednoliko po površini grafena, odredite potencijal He-grafen ovisan samo o udaljenosti atoma He od ravnine grafena, dakle o z . Komentirajte formirane modele. Koje su prednosti, a koji nedostaci pojedinih?
- c) Na koji način treba modificirati probnu valnu funkciju korištenu u primjeru 4.2. kako bi opisivala adsorpciju klastera ${}^4\text{He}_n$ na grafenu čije ponašanje nalikuje tekućini? Kako biste je modificirali da opisuje klaster ${}^4\text{He}_{37}$ čija struktura liči krutini, odnosno kako biste atome ${}^4\text{He}$ vezali uz He-čvorišta označena na crt. 4.13?
- d) Očekujete li jaču ili slabiju adsorpciju pri zamjeni grafena s grafitom ili cezijem?
- e) Usporedite vaša razmišljanja s modelima dostupnima u literaturi [27, 28, 29, 30, 31].

Zadatak 4.6.

Promotrite dimer ${}^4\text{He}_2$ i trimer ${}^4\text{He}_3$ u slobodnom 3D prostoru. Prilagodite probne valne funkcija iz primjera 4.2. i 4.3. za dva modela u kojima su He-He interakcije opisane: (A) realističnim HFDB [2, 27] potencijalom; (B) pravokutnom potencijalnom jamom, širine 7.537 Å i dubine 565.44 mK, a koja ima isti efektivni doseg i duljinu raspršenja kao HFDB.

- a) HFDB procjene energije osnovnog stanja dimera i trimera ${}^4\text{He}$ redom iznose: $-1.69(2)$ mK i $-133.24(17)$ mK. Što predviđate koji će model, A ili B, na VMC razini dati rezultat bliži danim vrijednostima?
- b) Varijacijskim Monte Carlom odredite parametre koji predviđaju najnižu energiju? Koji je model bliži danim vrijednostima?
- c) Usporedite svoja razmišljanja i rezultate s modelima dostupnima u literaturi [27, 32].

Zadatak 4.7.

Promotrite klastera ${}^4\text{He}_N {}^3\text{He}_M$ u slobodnom 3D prostoru. Za razliku od ${}^4\text{He}$ koji je bozon, atom ${}^3\text{He}$ ima dodatni stupanj slobode povezan s njegovim nuklearnim spinom što mu daje fermionski karakter. Ipak, zbog iste elektronske konfiguracije, interakcija između istovrsnih i raznovrsnih izotopa He opisana je istim potencijalom ovisnim samo o He-He udaljenosti.

- a) Prilagodite probnu valnu funkciju korištenu u primjeru 4.2. za $M \leq 2$. Mogu li se koristiti isti varijacijski parametri za sve parove?
- b) Je li potrebno promijeniti $\psi(\vec{R})$ (formiran u prethodnom dijelu zadatka) kada je $M > 2$?
- c) Kako bi $\psi(\vec{R})$ izgledao u slobodnom 2D prostoru?
- d) Bi li samovezanje klastera trebalo biti jače u 2D ili 3D ili pri adsorpciji?
- e) Usporedite svoja razmišljanja s modelima dostupnima u literaturi [30, 33, 34, 35].

Zadatak 4.8.

Promotrite klastere $(T\downarrow)_N$ i tekućinu (*bulk*) spin polariziranog tricija $T\downarrow$. Prilagodite probnu valnu funkciju korištenu u primjeru 4.2..

- a) Mogu li se koristiti isti oblici i varijacijski parametri za oba sustava i za sve parove?
- b) Bi li sustav bio stabilniji ako bismo $T\downarrow$ zamijenili sa $H\downarrow$?
- c) Mogu li se isti oblici valnih funkcija koristi i za osnovno stanje čistih klastera $H\downarrow$ i miješanih klastera $T\downarrow$ - $D\downarrow$?
- d) Bi li se probna valna funkcija značajno mijenjala kada bismo $T\downarrow$ zamijenila s Al ili Ar.
- e) Usporedite svoja razmišljanja s modelima iz literature [33, 34, 36, 37, 35, 38, 39, 40, 41].

4.3 Difuzijski Monte Carlo

DMC metoda omogućuje procjenu, do na statističku grešku, egzaktnog rješenja Schrödingerove jednadžbe koju možemo u imaginarnom vremenu

$$it/\hbar \rightarrow \tau \quad (4.34)$$

zapisati kao

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \mathcal{H}\Psi(\vec{R}, \tau). \quad (4.35)$$

Hamiltonian \mathcal{H} dan izrazom (4.1) ima vlastite funkcije Υ_i ,

$$\mathcal{H}\Upsilon_i(\vec{R}) = E_i \Upsilon_i(\vec{R}), \quad (4.36)$$

čije indekse označavamo tako za svojstvene vrijednosti (energije) vrijedi $E_0 < E_1 < \dots$. Formalno rješenje jednadžbe (4.35) možemo zapisati u obliku

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = e^{-\mathcal{H}\tau} \Psi(\vec{R}, 0). \quad (4.37)$$

Valnu funkciju, zbog potpunosti baze, možemo razviti po vlastitim funkcijama $\Upsilon_i(\vec{R})$ Hamiltoniana \mathcal{H} ,

$$\Psi(\vec{R}, 0) = \sum_i c_i \Upsilon_i(\vec{R}). \quad (4.38)$$

Tada je iz (4.37) i (4.38)

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = \sum_i c_i e^{-E_i \tau} \Upsilon_i(\vec{R}) \quad (4.39)$$

gdje suma ide po svim vlastitim stanjima. Prema tome, u imaginarnom vremenu sva stanja s $E_i > 0$ trnu eksponencijalno, dok osnovno stanje energije $E_0 \leq E_i$ ima najsporiju stopu trnjenja u slučaju nevezanog stanja $E_0 > 0$, odnosno najveću stopu rasta u slučaju vezanog stanja $E_0 < 0$. Kombinacija rastućih i padajućih doprinosa utječe na simulacijsku efikasnost pa evoluciju stabiliziramo uvođenjem referentne energije na način da ju oduzmemo od Hamiltonijana \mathcal{H} ,

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = (\mathcal{H} - E_R)\Psi(\vec{R}, \tau), \quad (4.40)$$

odnosno od svih energija E_i . Tada (4.39) postaje

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = e^{-(\mathcal{H} - E_R)\tau}\Psi(\vec{R}, 0) = \sum_i c_i e^{-(E_i - E_R)\tau} \Upsilon_i(\vec{R}) \quad (4.41)$$

što, u limesu beskonačno dugog simulacijskog vremena ($\tau \rightarrow \infty$), osigurava brže nestajanje komponenti pobuđenih stanja s $E_i > E_R$, dok komponente $E_i < E_R$ rastu u imaginarnom vremenu. Ako je referentna energija dobro odabrana, $E_R \approx E_0$, čak i nakon kratkog konačnog imaginarnog vremena τ , opstaje samo stanje najniže energije $\Upsilon_0(\vec{R})$. Znači, možemo započeti proračun s bilo kojim stanjem $\Psi(\vec{R}, 0)$, a ono će, ako nije ortogonalno na osnovno stanje $\Upsilon_0(\vec{R})$, evoluirati u osnovno stanje.

Podešavanje referentne energije, algoritamski se može ostvariti povremenim mijenjanjem E_R tako što se je izjednačava sa srednjom energijom simuliranog sustava. Time postaje sve bliže i bliže energiji osnovnog stanja E_0 .

Ovime je pokazano da je teorijski moguća evolucija sustava iz $\Psi(\vec{R}, 0)$. Međutim, nepoznate su vlastite vrijednosti E_i pa je potrebna praktična metoda izvođenja evolucije (4.41). Operator, odgovoran za evoluciju u imaginarnom vremenu, jest Greenova funkcija

$$\mathcal{G} = e^{-(\mathcal{H} - E_R)\tau} \quad (4.42)$$

dana operatorskom jednadžbom

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \tau} = -(\mathcal{H} - E_R)\mathcal{G}. \quad (4.43)$$

Njena je koordinatna reprezentacija matrica s elementima

$$G(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-(\mathcal{H} - E_R)\tau} \right| \vec{R} \right\rangle \quad (4.44)$$

pa je Greenova funkcija, za višečestični Hamiltonijan (4.1), rješenje jednadžbe

$$-\frac{\partial G(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left(-D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) - E_R \right) G(\vec{R}', \vec{R}, \tau). \quad (4.45)$$

4.3.1 Aproksimacija kratkog vremena

Jednadžba (4.42) ne izgleda jednostavnija od jednadžbe (4.35), ali aproksimacijom kratkih vremenskih intervala postaje približno rješiva. Vremenski interval τ dijelimo na N_{uk} dijelova s malim vremenskim korakom $\Delta\tau = \tau/N_{\text{uk}}$

$$\exp(-\tau(\mathcal{H} - E_R)) = \prod_{k=1}^{N_{\text{uk}}} \exp(-\Delta\tau(\mathcal{H} - E_R)). \quad (4.46)$$

Prema Trotterovom teoremu [42] može se tijekom vrlo kratkog trenutka zanemariti općenita nekomutativnost

$$\mathcal{T}\mathcal{V} \neq \mathcal{V}\mathcal{T} \Rightarrow \nabla_{\vec{R}}^2 V(\vec{R}) \neq V(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (4.47)$$

kinetičkog \mathcal{T} i potencijalnog \mathcal{V} dijela Hamiltonijana \mathcal{H} . Stoga se prvo odredi tijek evolucije za vrijeme kratkog imaginarnog vremenskog intervala $\Delta\tau$ kada se može pretpostaviti

$$\mathcal{T}\mathcal{V} = \mathcal{V}\mathcal{T} \Rightarrow \nabla_{\vec{R}}^2 V(\vec{R}) = V(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (4.48)$$

što omogućava pronalaženje Greenove funkcije koja odvojeno izvodi kinetičku i potencijalnu evoluciju. Do na $\Delta\tau^2$, vrijedi

$$\mathcal{G} \stackrel{(4.42)}{=} e^{-(\mathcal{H}-E_R)\Delta\tau} \approx e^{-\mathcal{T}\Delta\tau} e^{-(\mathcal{V}-E_R)\Delta\tau} \stackrel{\Delta\tau \rightarrow 0}{\equiv} \mathcal{G}_T \mathcal{G}_V. \quad (4.49)$$

Računanje s veličinama, koje ne komutiraju, omogućava Baker-Campbell-Hausdorffova (BCH) formula [43]

$$\exp(\mathcal{A}) \exp(\mathcal{B}) = \exp\left(\mathcal{A} + \mathcal{B} + \frac{1}{2}[\mathcal{A}, \mathcal{B}] + \frac{1}{12}[\mathcal{A} - \mathcal{B}, [\mathcal{A}, \mathcal{B}]] + \dots\right). \quad (4.50)$$

To znači da postoje načini procjene efekta aproksimacije (4.49). Npr. prva korekcija bi bila²

$$\mathcal{G} - \mathcal{G}_T \mathcal{G}_V = \frac{1}{2}[\mathcal{V}, \mathcal{T}] \Delta\tau^2 + \mathcal{O}(\Delta\tau^3). \quad (4.51)$$

Operator \mathcal{V} , pošto je dijagonalan, ostavlja stanje na koje djeluje netaknutim

$$\langle \vec{R}' | \mathcal{V} | \vec{R} \rangle = V(\vec{R}) \delta(\vec{R}' - \vec{R}). \quad (4.52)$$

Njegova je Greenova funkcija [14]

$$G_V(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = e^{-(V(\vec{R}) - E_R)\Delta\tau} \delta(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (4.53)$$

² $\exp(x) = 1 + x/1! + x^2/2! + x^3/3! + \dots$

rješenje jednadžbe rasta ili raspada

$$\frac{\partial G_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = - \left(V(\vec{R}) - E_R \right) G_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \quad (4.54)$$

ovisno o predznaku izraza u zagradama. Može se simulirati procesom grananja gdje broj šetača raste ili opada ovisno o predznaku faktora $E_R - V(\vec{R})$ na desnoj strani.

Kinetički dio evolucije (4.49) nije dijagonalan jer operator $\nabla_{\vec{R}}^2$ utječe na stanje. Greenova funkcija kinetičkog dijela odgovara rješenju difuzijske jednadžbe

$$\frac{\partial G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \equiv \mathcal{T} G_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \quad (4.55)$$

pa su njeni matrični elementi [14]

$$G_T(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\mathcal{T}\Delta\tau} \right| \vec{R} \right\rangle = (4\pi D_{\vec{R}} \Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}} \Delta\tau}\right). \quad (4.56)$$

Prema tome G_T je ekvivalentna $3N_a$ -dimenzionalnom Gaussijanu koji se širi u imaginarnom vremenu τ .

Ubacivanjem (4.53) i (4.56) u (4.49) dobivamo ukupnu Greenovu funkciju

$$\begin{aligned} G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) &= (4\pi D_{\vec{R}} \Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}} \Delta\tau}\right) \\ &\times \exp\left(-\left(V(\vec{R}) - E_R\right) \Delta\tau\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2) \end{aligned} \quad (4.57)$$

za kratki vremenski korak $\Delta\tau$ koja daje energije s linearном ovisnošću o $\Delta\tau$.

U simulaciji je stanje $\Psi(\vec{R}, 0)$ predstavljeno ansamblom od N_w konfiguracija (šetača). U svakoj konfiguraciji imamo N_a čestica smještenih na položajima \vec{R}_w , $w = 1, \dots, N_w$. Greenova funkcija (4.57) evoluira sustav kroz 2 procesa [14]:

- Grnanje: računa se $V(\vec{R})$ za svaku konfiguraciju i u ovisnosti o predznaku faktora $e^{-(V(\vec{R}) - E_R)\Delta\tau}$ šetači bivaju multiplicirani ili uništeni, a ne pomiču se zbog $\delta(\vec{R}' - \vec{R})$.
- Difuzija: difuzni pomak $\vec{R} \rightarrow \vec{R}'$, odnosno $\vec{r}_i' = \vec{r}_i + \Delta\vec{r}_i$ za 3D Gausijanovu varijablu $\Delta\vec{r}_i$ s očekivanom vrijednošću 0 i varijancom $\sigma_i^2 = 2D_i\Delta\tau$.

U praksi se ovaj algoritam ne koristi zbog neefikasnosti i velikih numeričkih problema. Potencijal obično nije ograničen i šetači mogu lako zaći u područja gdje potencijal praktički „eksplodira”. Stoga bismo u jednom koraku morali uništiti/stvoriti puno konfiguracija pa bi njihov ukupni broj „divlje” oscilirao.

4.3.2 Značajni odabir

Cilj je smanjiti statističke fluktuacije i numerički postupak učinili stabilnijim, odnosno spriječiti šetače da zalaze duboko u područja gdje je potencijal „divlje” odbojan i usredotočiti napore u „umjerena” područja potencijala $V(\vec{R})$. Stoga se u stohastičko rješavanje uvodi značajni odabir konstrukcijom nove distribucije

$$\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R}) \cdot \Psi(\vec{R}, \tau) \quad (4.58)$$

gdje je $\psi(\vec{R})$ VMC metodom optimizirana probna valna funkcija. Ovime Schrödingerova jednadžba u imaginarnom vremenu (4.35) postaje

$$-\frac{\partial \Phi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}, \tau) + D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}} \cdot [\vec{F}(\vec{R}) \Phi(\vec{R}, \tau)] + [E_L(\vec{R}) - E_R] \Phi(\vec{R}, \tau) \quad (4.59)$$

gdje je uvedena pokrata za tzv. driftnu (kvantnu) silu

$$\vec{F}(\vec{R}) \equiv \nabla_{\vec{R}}^2 \ln |\psi(\vec{R})|^2 = 2 \frac{\nabla_{\vec{R}} \psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \quad (4.60)$$

koja igra ulogu vanjske sile u difuzijskom procesu. Izrazi za kvantnu silu i lokalnu energiju ovise o odabranoj probnoj valnoj funkciji pa se mogu, prije samog simuliranja, primjenom matematičkih operacija lako prevesti u jednostavan analitički oblik. Driftna sila vodi difuzijski proces u područja gdje je $\psi(\vec{R})$ značajna, odnosno u smjeru gradijenta. Slično izrazu (4.57), Greenovu funkciju, koja odgovara jednadžbi (4.59), možemo zapisati u obliku

$$G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = (4\pi D \Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}' - \vec{F}(\vec{R}) D \Delta\tau)^2}{4D \Delta\tau}\right) \times \exp\left(-\left(E_L(\vec{R}) - E_R\right) \Delta\tau\right) \delta\left(\vec{R}' - \vec{R}\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2). \quad (4.61)$$

Takav je zapis jedno moguće nejedinstveno rješenje. Name, pitanje je hoćemo li voditi šetače prije ili iza difuzije, odnosno računamo li $\vec{F}(\vec{R})$ ili $\vec{F}(\vec{R}')$? Opet imamo komutacijski problem jer drift i difuzija ne komutiraju. U literaturi se često koristi $[\vec{F}(\vec{R}) + \vec{F}(\vec{R}')]/2$ i za lokalnu energiju $[E_L(\vec{R}) + E_L(\vec{R}')]/2$. Važno je da (4.61) ne ovisi eksplisitno o $V(\vec{R})$. Sada probna valna funkcija vodi šetače u konfiguracije niskih vrijednosti $E_L(\vec{R})$ čime se dobiva stabilniji DMC algoritam.

4.3.3 Algoritam drugog reda

DMC algoritam prvog je reda ako je greška ukupne energije linearna u vremenskom koraku

$$E'_{\text{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + k_E \Delta\tau \quad (4.62)$$

Poželjna je konstrukcija algoritma drugog reda

$$E_{\text{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + a_E \Delta\tau^2 \quad (4.63)$$

jer omogućava korištenje većih vremenskih koraka pri kojima u nekim slučajevima nije potrebna ni ekstrapolacija energije u $\Delta\tau = 0$, $E_{\text{DMC}}(0) = E_0(0)$. Energija $E_0(0)$ može ovisiti i o drugim parametrima simulacije pa smo s argumentom (0) uz E_0 označili da je ekstrapolacijom u $\Delta\tau = 0$ uklonjena samo ovisnost o vremenskoj koraku $\Delta\tau$. Ako simulacija daje ciljano uzorkovanje prema gustoći vjerojatnosti $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$, odnosno ako je uklonjena ovisnost i o ostalim parametrima simulacije, tada je $E_0(0) = E_0$. Indeksom DMC uz simbole energija, označili smo da se radi o energiji dobivenoj DMC algoritmom drugog reda. Energiji dobivenoj algoritmom prvog reda, kako bismo ih razlikovali, dopisali smo još ′.

Prema BCH formuli (4.50) egzaktnu Greenovu funkciju (4.49) možemo aproksimirati izrazom [44]

$$\mathcal{G} \approx e^{-(\mathcal{H}' - E_R)\Delta\tau} \quad (4.64)$$

u kojem je

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} - \frac{1}{2}\Delta\tau[\mathcal{H}, \mathcal{V}] + \frac{1}{12}\Delta\tau^2[\mathcal{H} - 2\mathcal{V}, [\mathcal{H}, \mathcal{V}]] + \dots \quad (4.65)$$

egzaktni Hamiltonijan \mathcal{H} s malom smetnjom pa se formalno mogu dobiti DMC rezultati. Zadržavanjem samo prvih dvaju članova, izraz bi se sveo na popravku (4.51). Prvi član smetnje $\mathcal{H}' - \mathcal{H}$ iščezava između vlastitih stanja

$$\langle \Upsilon_i | [\mathcal{H}, \mathcal{V}] | \Upsilon_i \rangle = 0 \quad (4.66)$$

pa aproksimirana energija osnovnog stanja, odnosno najniža svojstvena vrijednost Hamiltonijana \mathcal{H}' ,

$$E'_0 = E_0 + \Delta\tau \langle \Upsilon_0 | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Upsilon_0 \rangle \dots = E_0 - \frac{1}{6}\Delta\tau^2 \langle \Upsilon_0 | [\mathcal{V}, [\mathcal{H}, \mathcal{V}]] | \Upsilon_0 \rangle + \dots , \quad (4.67)$$

odstupa od prave vrijednosti s kvadratom vremenskog pomaka $\Delta\tau$. Osnovno stanje $|\Upsilon'_0\rangle$ Hamiltonijana \mathcal{H}' može se procijeniti računom smetnje

$$\left. \begin{aligned} |\Upsilon'_0\rangle &\equiv |\Upsilon_0\rangle + \Delta\tau |\Upsilon_0^1\rangle + \Delta\tau^2 |\Upsilon_0^2\rangle + \dots \\ \mathcal{H}' |\Upsilon'_0\rangle &= E'_0 |\Upsilon'_0\rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow |\Upsilon'_0\rangle = |\Upsilon_0\rangle + \frac{1}{2}\Delta\tau \mathcal{V} |\Upsilon_0\rangle + \dots . \quad (4.68)$$

Znači, bez značajnog odabira primitivna aproksimacija Greenove funkcije već je kvadratno ovisna o $\Delta\tau$ iako su vlastita stanja prvog reda u $\Delta\tau$.

Međutim, DMC procjena energije E'_0 ne pokazuje kvadratnu ovisnost primjenom značajnog odabira. Uvođenjem valne funkcije $\psi(\vec{R})$ ne uzorkuje se $|\Upsilon_0(\vec{R})|^2$, nego $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Stoga $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ predstavlja funkciju gustoće vjerojatnosti populacijskog ansambla, odnosno određuje vjerojatnost prema kojoj šetači obilaze konfiguracijski prostor. Energiju, pri značaj-

nom odabiru, dobivamo [44] usrednjavanjem lokalne energije po distribuciji $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$,

$$E'_{\text{DMC}} = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \Upsilon_0 \rangle}{\langle \psi | \Upsilon_0 \rangle} \stackrel{(4.65)}{=} E_0 + \frac{1}{2} \Delta\tau \frac{\langle \psi | [\mathcal{H}, \mathcal{V}] | \Upsilon_0 \rangle}{\langle \psi | \Upsilon_0 \rangle} + \dots \quad (4.69)$$

što daje linearnu ovisnost o $\Delta\tau$.

Kvadratnu E'_{DMC} možemo dobiti uzastopnim primjenama BCH formule (4.50). Neželjeni član 1. reda može se ukloniti dekompozicijom produktnog operatora (4.49) na polovice vremenskog koraka. Takvu dekompoziciju možemo simetrizirati prebacivanjem zadnjeg operatora na prvo mjesto [44]

$$\mathcal{G}'' = e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} = e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} e^{-\Delta\tau\mathcal{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\mathcal{V}} \quad (4.70)$$

što aproksimira Hamiltonian

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'' &= \mathcal{H} + \frac{1}{24} \Delta\tau^2 [(2\mathcal{H} - \mathcal{V}), [\mathcal{H}, \mathcal{V}]] + \dots \\ &\equiv \mathcal{H} + \frac{1}{24} \Delta\tau^2 \Delta\mathcal{H} + \dots \end{aligned} \quad (4.71)$$

s uvedenom pokratom $\Delta\mathcal{H}$. Njegova najniža svojstvena vrijednost E''_0 pokazuje kvadratnu ovisnost o $\Delta\tau$, slično kao E'_0 (4.67). Ali, sada se i odgovarajuća energija dobivena u postupku sa značajnim odabirom [44]

$$E_{\text{DMC}} \equiv E''_{\text{DMC}} = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \Upsilon_0 \rangle}{\langle \psi | \Upsilon_0 \rangle} \stackrel{(4.71)}{=} E_0 + \frac{1}{24} \Delta\tau^2 \left[\langle \Upsilon_0 | \Delta\mathcal{H} | \Upsilon_0 \rangle - \frac{\langle \psi | \Delta\mathcal{H} | \Upsilon_0 \rangle}{\langle \psi | \Upsilon_0 \rangle} \right] + \dots \quad (4.72)$$

ponaša kao (4.63). Time je pronađena aproksimirana Greenova funkcija (4.70) koja daje kvadratnu ovisnost DMC energije o $\Delta\tau$. Međutim, implementacija algoritma, koji određuje nejedinstvenu dekompoziciju operatora kao u (4.70), pri rješavanju jednadžbe (4.59), može algoritam drugog reda pretvoriti u algoritam prvog reda. Način kombiniranja determinističke driftne (vučne) sile i stohastičkog Gaussovog pomaka nije jedinstven. Nesimetričan način kombiniranja lako može dati [44] ovisnost DMC algoritma u prvom redu. Stoga ćemo u sljedećem poglavlju detaljno promotriti algoritam koji daje kvadratnu ovisnost.

Na prvi pogled se čini da je razvoj kodova za DMC višeg reda jednostavno ostvariv. Međutim, Suzuki [45] je pokazao kako se u razvoju

$$e^{(\mathcal{T}+\mathcal{V})\Delta\tau} = \prod_{i=1}^N e^{a_i \mathcal{T} \Delta\tau} e^{b_i \mathcal{V} \Delta\tau} \quad (4.73)$$

može ići samo do 2. reda ako želimo izbjegći negativnost koeficijenata a_i i b_i . Negativni a_i značio bi difuziju unatrag u vremenu što je simulacijski vrlo nezgodno. Suzukijev *ne-ide* teorem znači samo da se algoritam, reda višeg od 2., mora temeljiti na drugačijem tipu operatora od onih u

jednadžbi (4.73).

Ekspanzija Greenove funkcije nije samo MC zadatak. Nedavno su Auer, Krotschek i Chin [46] objavili primjenu algoritma 4. s greškom $\mathcal{O}(\Delta\tau^4)$ pri rješavanju netrivijalnih 3D Schrödingerovih jednadžbi.

4.3.4 Tri operatora

Tri člana na desnoj strani jednadžbe (4.59) odgovaraju djelovanju triju operatora na funkciju $\Phi(\vec{R}, \tau)$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \Phi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} &= -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}, \tau) + D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}} \cdot [\vec{F}(\vec{R}) \Phi(\vec{R}, \tau)] + [E_L(\vec{R}) - E_R] \Phi(\vec{R}, \tau) \\ &\equiv [\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3] \Phi(\vec{R}, \tau) \equiv \mathcal{A} \Phi(\vec{R}, \tau), \end{aligned} \quad (4.74)$$

a njihovo djelovanje možemo interpretirati koristeći analogone klasičnih diferencijalnih jednadžbi [15]. Operator \mathcal{A}_1 opisuje slobodnu difuziju s difuzijskom konstantom $D_{\vec{R}}$, \mathcal{A}_2 opisuje djelovanje driftne sile kao posljedice postojanja vanjskog potencijala, dok \mathcal{A}_3 opisuje stvaranje i poništavanje šetača. DMC sa značajnim odabirom temelji se na simuliranju jednadžbe (4.59). Međutim, pokazalo se jednostavnijim simulirati integralni analogon

$$\Phi(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = \int G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) \Phi(\vec{R}, \tau) d\vec{R} \quad (4.75)$$

definiran Greenovom funkcijom koja predstavlja vjerojatnost prijelaza $\vec{R} \rightarrow \vec{R}'$ tijekom vremenskog intervala $\Delta\tau$, a čiji je matrični element

$$G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\mathcal{A}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle \quad (4.76)$$

ovdje zapisan u koordinatnoj reprezentaciji. Znači, u DMC algoritmima računa se aproksimativna vrijednost Greenove funkcije $G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)$ za kratki vremenski interval $\Delta\tau$. Sukcesivnim iteracijama, nakon dovoljno dugog vremena, postiže se asymptotsko ponašanje $\Phi(\vec{R}', \tau \rightarrow \infty)$ kojim efektivno uzorkujemo ponašanje osnovnog stanja.

U prvim primjenama DMC metode, korištene su primitivne aproksimacije kao u (4.61) koje za posljedicu imaju linearu ovisnost energije o vremenskom koraku $\Delta\tau$. Razvojem eksponenata operatora u više redove po $\Delta\tau$ dobiva se značajno bolje ponašanje, ali to značajno usporava simulaciju zbog složenijih algoritama. Dobar kompromis algoritamske kompleksnosti i efikasnosti dobije se korištenjem kvadratnog DMC-a kojeg ovdje prezentiramo. Greenovu

funkciju $G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)$ aproksimiramo analogno (4.70), ali sada koristeći 3 operatora [15]

$$\begin{aligned} \exp(-\mathcal{A}\Delta\tau) &= \exp\left(-\mathcal{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp\left(-\mathcal{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp(-\mathcal{A}_1\Delta\tau) \\ &\times \exp\left(-\mathcal{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right)\exp\left(-\mathcal{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^3). \end{aligned} \quad (4.77)$$

Napominjemo kako je (4.77) jedna od više mogućih dekompozicija, a na njenu nejedinstvenost ukazali su Rothstein *et al.* [47] i Chin [44]. Prethodno navedena dekompozicija integralni oblik Schrödingerove jednadžbe (4.75) prevodi u oblik

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) &= \int \left[G_3\left(\vec{R}', \vec{R}_1, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_2\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_1\left(\vec{R}_2, \vec{R}_3, \Delta\tau\right) \right. \\ &\times \left. G_2\left(\vec{R}_3, \vec{R}_4, \frac{\Delta\tau}{2}\right) G_3\left(\vec{R}_4, \vec{R}, \frac{\Delta\tau}{2}\right) \right] \Phi(\vec{R}, \tau) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 d\vec{R}_4 d\vec{R} \end{aligned} \quad (4.78)$$

u kojem svaka produktna Greenova funkcija G_i predstavlja djelovanje jednog operatora \mathcal{A}_i .

Djelovanje operatora \mathcal{A}_1 opisuje G_1 čije je rješenje prema (4.56)

$$\begin{aligned} G_1(\vec{R}', \vec{R}, \tau) &= (4\pi D_{\vec{R}}\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\tau}\right) \\ &= \prod_{i=1}^{N_a} (4\pi D_i\tau)^{-3/2} \exp\left(-\frac{(\vec{r}_i - \vec{r}'_i)^2}{4D_i\tau}\right) \end{aligned} \quad (4.79)$$

ekvivalentno $3N_a$ -dimenzionalnom Gaussijanu koji se širi tijekom vremena τ . U DMC simulaciji realizira se sa N_a izotropnih pomaka Gaussove razdiobe s varijancom $\sqrt{2D_i\Delta\tau}$. Najčešće se ostvaruje pozivanjem generatora *gasdev* [1] posebno za svaki Gaussov koordinatni pomak. Kako bi varijance bile usklađene, generirani broj množi se sa $\sqrt{2D_i\Delta\tau}$. Ovaj dio algoritma neovisan je o probnoj valnoj funkciji pa može odvesti čestice u bilo koji dio prostora, čak i tamo gdje je $\psi(\vec{R})$ zanemariv i gdje se potencijali ponašaju divlje odbojno što može dovesti do nestabilnosti algoritma. Međutim, ovakve nestabilnosti mogu biti i poželjne jer upozoravaju na korištenje prevelikih vremenskih koraka $\Delta\tau$ za koje ne vrijede temeljne prepostavke DMC metode uvedene u prethodnim poglavljima.

Pomicanje, koje je posljedica pojavljivanja driftne sile u \mathcal{A}_2 , opisuje Greenova funkcija

$$G_2(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \delta\left(\vec{R}' - \vec{R}(\tau)\right) \quad (4.80)$$

gdje je $\vec{R}(\tau)$ rješenje jednadžbe

$$\frac{d\vec{R}(\tau)}{d\tau} = D\vec{F}(\vec{R}(\tau)) \quad (4.81)$$

koje zadovoljava početni uvjet $\vec{R}(0) = \vec{R}$. Kako bi se zadržala kvadratna ovisnost u vremenskom koraku, prethodnu diferencijalnu jednadžbu moramo riješiti integracijskom metodom 2.

reda. Driftna sila (4.60), koja djeluje u smjeru gradijenta $\psi(\vec{R})$, odvlači difuzijski proces u područja gdje je $\psi(\vec{R})$ značajan. Međutim, zbog njenog divergentog karaktera u područjima gdje je $\psi(\vec{R})$ zanemariv, može uzrokovati nestabilnost proračuna ako nerealno „razbací” šetače. Npr. može premjestiti dio čestica predaleko tako da je potreban ogroman broj vremenskih koraka kako bi se ponovno uspostavilo ravnotežno uzorkovanje.

Treća Greenova funkcija

$$G_3(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \exp\left(-(E_L(\vec{R}) - E_R)\tau\right) \delta\left(\vec{R}' - \vec{R}\right), \quad (4.82)$$

koja je ključni član DMC metode, analogno (4.53) opisuje proces stvaranja ili uništavanja šetača, ovisno o razlici referentne energije E_R i lokalne energije E_L pojedinog šetača. Na taj način svakom šetaču pridružuje statističku težinu $W(\vec{R})$. Ovisno o $W(\vec{R})$, svaki se šetač \vec{R}_w multiplicira ili eliminira s populacijske liste $\{\vec{R}_w\}$. Šetači lokalne energije $E_L(\vec{R}_w)$, niže od referentne E_R , multipliciraju se n_w puta, a oni energijski nepovoljniji imaju veću vjerojatnost poništavanja. Za fiksni $W = 1$, DMC bi uzorkovao populaciju šetača prema $|\psi(\vec{R})|^2$ pa bi u tom slučaju simulacija dala iste rezultate kao VMC proračun.

Ako se pod djelovanjem operatora \mathcal{A}_1 i \mathcal{A}_2 stvori kritičan broj spomenutih nepoželjnih pomaka, dolazi djelovanjem \mathcal{A}_3 do poništavanja i stvaranja ogromnog broja konfiguracija i velikih fluktuacija ukupnog broja šetača; proračun postaje nestabilan i može doći do nestabilnosti simulacije, npr. zbog prelijevanja polja korištenih u kodu. To nam onda ukazuje na preveliku vrijednost vremenskog koraka.

Optimiziramo proračun lokalne kinetičke energije $E_L^k(\vec{R})$, dijela lokalne energije (4.5)

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\mathcal{H}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} = E_L^k(\vec{R}) + E_L^p(\vec{R}) = \sum_i^{N_a} E_{L,i}^k(\vec{r}_i) + V(\vec{R}). \quad (4.83)$$

Lokalni kinetički doprinos atoma i

$$E_{L,i}^k(\vec{r}_i) = -D_i \frac{\nabla_i^2 \psi(\vec{r}_i)}{\psi(\vec{r}_i)} \quad (4.84)$$

transformacijom

$$\frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} = \frac{\nabla_i(\nabla_i \psi)}{\psi} = \frac{\nabla_i \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{2\nabla_i \psi}{\psi} \psi \right)}{\psi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nabla_i (\vec{F}_i \psi)}{\psi} \quad (4.85)$$

postaje odrediv iz rezultata dobivenih za kvantnu silu (4.60)

$$E_{L,i}^k(\vec{r}_i) = -D_i \left(\frac{1}{2} \cdot \nabla_i \vec{F}_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{4} \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \right). \quad (4.86)$$

Primjer 4.5.

Izrazite lokalnu energiju (4.83) za sustav iz primjera 4.2. računajući lokalni kinetički doprinos na optimizirani način (4.86) za neki opći oblik dvočestičnih korelacijskih funkcija $f_{ij}(r_{ij})$. ◀

Lokalni kinetički doprinos atoma i odrediv je prema (4.86) iz kvantne sile (4.60), odnosno njene polovice

$$\frac{1}{2} \vec{F}_i = \frac{\nabla_i \psi}{\psi} \stackrel{(4.25)}{=} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{\nabla_i f_{ji}}{f_{ji}} + \sum_{j=i+1}^{N_a} \frac{\nabla_i f_{ij}}{f_{ij}} . \quad (4.87)$$

Definiramo li udaljenost između atoma i i j sa

$$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i| = [(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2]^{\frac{1}{2}} , \quad (4.88)$$

tada vrijedi

$$-\frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial \vec{r}_{ij}}{\partial x_j} = \frac{x_j - x_i}{r_{ij}} \equiv \frac{\Delta x_{ij}}{r_{ij}} , \quad (4.89a)$$

$$-\frac{\partial f_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial f_{ij}}{\partial x_j} \quad (4.89b)$$

te analogno za ostale komponente. Prema tome suprotne članove kvantne sile (4.87) možemo zapisati istim izrazom

$$-\frac{\nabla_i f_{ij}(r_{ij})}{f_{ij}(r_{ij})} = \frac{\nabla_j f_{ij}(r_{ij})}{f_{ij}(r_{ij})} = f_{ij}^{\text{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \quad (4.90)$$

u kojem je uvedena funkcija

$$f^{\text{dr}}(r) \equiv \frac{\frac{df(r)}{dr}}{f(r) \cdot r} \quad (4.91)$$

radi jednostavnije prilagodbe izraza različitim oblicima korelacijskih funkcija f . Dakle, kvantna sila na atom \vec{r}_i iznosi

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_a} f_{ij}^{\text{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} . \quad (4.92)$$

Za lokalni kinetički doprinos (4.86) atoma i potrebna je i divergencija kvantne sile

$$\nabla_i \vec{F}_i(\vec{R}) = 2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_a} f_{ij}^{\text{ddr}}(r_{ij}) , \quad (4.93)$$

gdje je radi jednostavnije implementacije u algoritmu uvedena funkcija

$$f^{\text{ddr}}(r) \equiv \frac{df^{\text{dr}}(r)}{dr} \cdot r + 3 \cdot f^{\text{dr}}(r) . \quad (4.94)$$

Dakle, lokalnu energiju vezanja (4.83) klastera ${}^4\text{He}_N(\text{T}\downarrow)_M$ dobivamo sumiranjem lokalne po-

tencijalne energije (4.24) i lokalne kinetičke energije

$$E_L^k(\vec{R}) = - \sum_{i=1}^{N_a} D_i \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_a} f_{ij}^{\text{ddr}}(r_{ij}) + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_a} f_{ij}^{\text{dr}}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \right)^2 \right] \quad (4.95)$$

dobivene sumiranjem doprinosa pojedinih atoma (4.86) definiranih preko kvantne sile (4.92) i njene divergencije (4.93).

Primjer 4.6.

Odredite konačan izraz prilagođen za kodiranje za lokalnu energiju (4.83) trimera ABC iz primjera 4.3. računajući lokalni kinetički doprinos na optimizirani način (4.86). ◀

Lokalna kinetička energija opisana je ponovno relacijom (4.95) za $N_a = 3$

$$\begin{aligned} E_L^k(\vec{R}) = & -D_1 \left[f_{12}^{\text{ddr}} + f_{13}^{\text{ddr}} + (f_{12}^{\text{dr}} \vec{r}_{12} + f_{13}^{\text{dr}} \vec{r}_{13})^2 \right] - D_2 \left[f_{21}^{\text{ddr}} + f_{23}^{\text{ddr}} + (f_{21}^{\text{dr}} \vec{r}_{21} + f_{23}^{\text{dr}} \vec{r}_{23})^2 \right] \\ & - D_3 \left[f_{31}^{\text{ddr}} + f_{32}^{\text{ddr}} + (f_{31}^{\text{dr}} \vec{r}_{31} + f_{32}^{\text{dr}} \vec{r}_{32})^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.96)$$

Prema (4.96) lokalna kinetička energija u RoVo modelima opisana je izrazima

$$f_{ij}^{\text{dr}}(r) \stackrel{(4.91)}{=} \begin{cases} [k_{ij}r \tan^{-1}(k_{ij}r) - 1] r^{-2} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ [k_{ij}r \tan^{-1}(k_{ij}R_{ij}) - 1] r^{-2} & ; \quad r > R_{ij} \end{cases}, \quad (4.97a)$$

$$f_{ij}^{\text{ddr}}(r) \stackrel{(4.94)}{=} \begin{cases} \{k_{ij}r [2 \tan^{-1}(k_{ij}r) - k_{ij}r \sin^{-2}(k_{ij}r)] - 1\} r^{-2} & ; \quad r \leq R_{ij} \\ [2k_{ij}r \tan^{-1}(k_{ij}R_{ij}) - 1] r^{-2} & ; \quad r > R_{ij} \end{cases}, \quad (4.97b)$$

gdje su k_{ij} i R_{ij} vrijacijski parametri.

Gustoća vjerojatnosti $\Phi(\vec{R}, \tau)$ stohastički je predviđena skupom N_w šetača \vec{R}_w . Svaki se šetač, pod djelovanjem triju mehanizama G_i u imaginarnom vremenu, pomiče kroz konfiguracijski prostor. Ako je ispunjeno:

- (U0) preklop $\Psi(\vec{R}, 0)$ i $\Upsilon_0(\vec{R})$ različit je od nule;
- (U1) za svaki \vec{R} za koji je $\Upsilon_0(\vec{R}) \neq 0$, također je i $\psi(\vec{R}) \neq 0$;
- (U2) ansambl šetača je dovoljno velik kako bi se moglo uzorkovati $\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$;
- (U3) vremenski korak $\Delta\tau$ dovoljno je mali kako bi vrijedila dekompozicija (4.78);
- (U4) vrijeme τ dovoljno je veliko da utrnu komponente pobuđenih stanja $\Psi(\vec{R}, \tau) \rightarrow \Upsilon_0(\vec{R})$; tada populacija šetača odgovara gustoći vjerojatnosti

$$\Phi(\vec{R}, \tau \rightarrow \infty) = \psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R}). \quad (4.98)$$

Dakle, sustav prelazi u osnovno stanje čije se karakteristike tada mogu početi određivati analizom dovoljnog broja konfiguracija uzorkovanih prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$.

DMC algoritam određuje evoluciju ansambla šetača

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \rightarrow \left\{ \vec{R}'_{i+j} = \vec{R}'_{p(w)} \mid i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\} \quad (4.99)$$

gdje indeks $p(w)$ označava da se radi o potomcima w -tog šetača koji su isti, a ukupno ih ima n_w . U zapisu su položaji \vec{R}_w , odnosno $\vec{R}'_{p(w)}$ poistovjećeni s onima u kojima se računaju lokalna energija i ostale veličine od interesa. Međutim, šetač iz \vec{R}_w u $\vec{R}'_{p(w)}$ dolazi kroz niz međustanja (međupoložaja), odnosno sukcesivnim međukoracima. Kako međukoraci nisu konačni položaji, u zapisu algoritma, eksponentom m označavamo da se radi o međukoracima \vec{R}_i^m . U algoritmu drugog reda [48] ti su međukoraci definirani dekompozicijom (4.78). Za predviđanje evolucije šetača, dovoljno je iz prethodnog koraka poznavati njegov položaj \vec{R}_w ili neki od njegovih međupoložaja $\vec{R}_{w,i}^m$, a efikasnije je pamtitи i lokalnu energiju iz prethodnog koraka $E_L(\vec{R}_w)$. Algoritamski je jednostavnije izvedivo, ako umjesto \vec{R}_w , iz prethodnog koraka pamtimо međukorak \vec{R}_w^m i lokalnu energiju izračunatu u \vec{R}_w . Optimalno je uzeti \vec{R}_w^m koji odgovara oznaci \vec{R}_3 u dekompoziciji (4.78). Ostali međukoraci služe nam kao privremene varijable pri određivanju međustanja do sljedećeg $\vec{R}_{p(w)}^m$. Prema tome, za njihovu su pohranu dovoljna dva polja, \vec{R}_a^m i \vec{R}_b^m , koja ne moraju sadržavati informacije o prethodnom šetaču ili koraku. Dakle, ansamblu šetača u algoritmu je pridružen ansambl identifikacijskih parova

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \rightarrow \left\{ (\vec{R}_w^m, E_L) \mid E_L = E_L(\vec{R}_w) \right\} \equiv S \quad (4.100)$$

kojim je definirano ponašanje ansambla šetača tijekom jednog koraka kada se određuje ansambl identifikacijskih parova S' potreban za sljedeći korak. U prvom koraku učitavamo S iz prethodno pohranjenih vrijednosti ili se mogu nasumično odrediti položaji u S i izračunati njihove energije. Na početku svakog koraka poništavamo $S' = \emptyset$ i određujemo ga tijekom koraka na osnovu S , a na kraju koraka radimo zamjenu $S = S'$. Tijekom jednog koraka k DMC simulacije, shematski možemo prikazati na koji način pojedini šetač \vec{R}_w , čiji je identifikacijski par (\vec{R}_w^m, E_L) određen u prethodnom koraku, optimizirano „pleše“ [15]:

DMC algoritam

- ⇒ Gaussov pomak: $\vec{R}_a^m = \vec{R}_w^m + \Delta \vec{R}$ gdje je $\Delta \vec{R}$ nasumično odabran iz $3N_a$ Gaussove razdiobe s eksponentom $-(\Delta \vec{R})^2 / (4D_{\vec{R}} \Delta \tau)$.
- ⇒ Računanje driftne sile: $\vec{F}_a = \vec{F}(\vec{R}_a^m)$.
- ⇒ Pomoćni driftni pomak: $\vec{R}_b^m = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta \tau}{2} \cdot \vec{F}_a$.
- ⇒ Računanje driftne sile: $\vec{F}_b = \vec{F}(\vec{R}_b^m)$.
- ⇒ Srednji driftni pomak: $\vec{R}'_{p(w)} = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta \tau}{2} \cdot \frac{\vec{F}_a + \vec{F}_b}{2}$, pohranimo u $\vec{R}_b^m = \vec{R}'_{p(w)}$.
- ⇒ Računanje driftne sile i lokalne nenergije: $\vec{F}' = \vec{F}(\vec{R}'_{p(w)})$, $E'_L = E_L(\vec{R}'_{p(w)})$.
- ⇒ Konačni driftni pomak: $\vec{R}_w^m = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \Delta \tau \cdot \vec{F}'$.

- ⇒ Određivanje statističke težine: $W(\vec{R}'_{p(w)}) = \exp(-[\frac{1}{2}(E_L + E'_L) - E_R] \Delta\tau)$.
- ⇒ Stohastička procjena broja potomaka: $n_w = \text{int}[W(\vec{R}'_{p(w)})] + \text{rand2}$.
- ⇒ Akumulacija lokalnih energija: $\sum E_{k,w} = \sum E_{k,w} + n_w E'_L$.
- ⇒ Kopiranje potomka $\vec{R}'_{p(w)}$, odnosno njihovih identifikacijskih parova u novi ansambl:

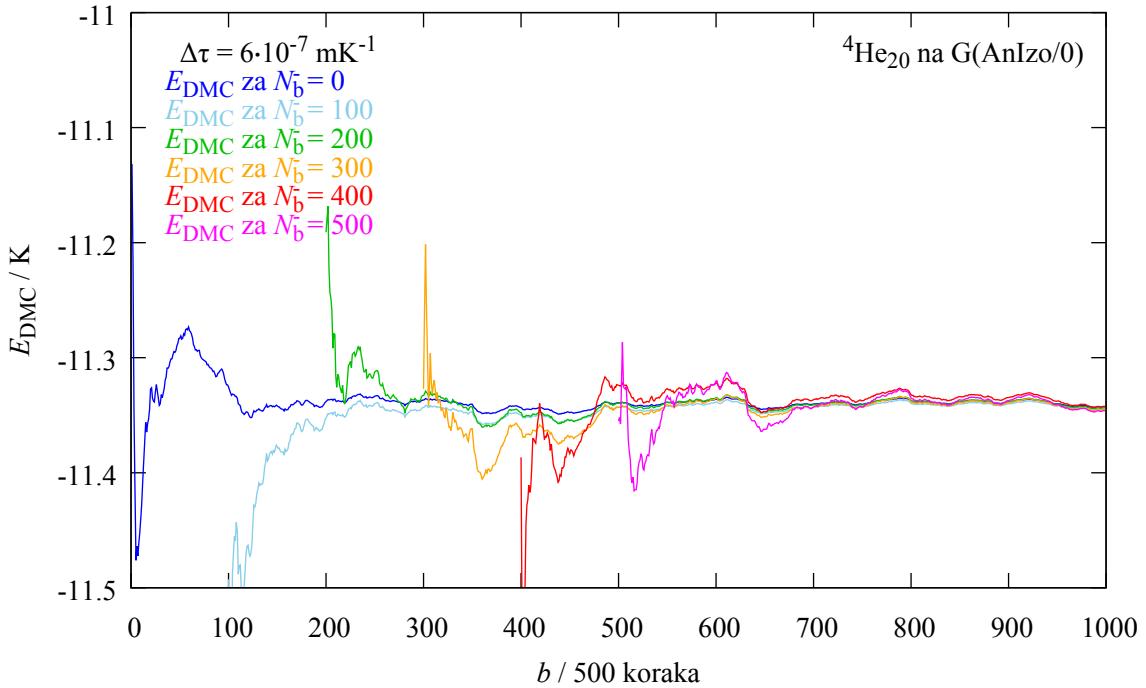
$$S' = S' \cup \left\{ (\vec{R}_{i+j}^m, E'_L) \mid i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\}. \quad (4.101)$$

U svakom dijelu simulacije možemo pohranjivati vrijednosti veličina od interesa ili usrednjene veličine. Analogno VMC metodi i ovdje simulaciju cijepamo na N_b dijelova koje zovemo blokovi kako bismo lakše kontrolirali što se događa s energijom ili estimatorima koji procjenjuju ostale veličine, a koji su objašnjeni u sljedećem poglavlju. Kao u (4.32), grupiramo sukcesivne nepreklapajuće nizove od N_k koraka k u N_b blokova b . Nakon svakog bloka pohranimo prosječne vrijednosti veličina. Kao što smo vidjeli u opisu VMC metode, prije početka prikupljanja podataka, obično se odbaci dio početnih blokova kako bismo procijenili početak ravnotežnog uzorkovanja prema $|\psi(\vec{R})|^2$. Procjene se vrše na temelju ponašanja energija E_{VMC} i E_{VMC}^b . Ovdje možemo na isti način definirati E_{DMC} i E_{DMC}^b kako bi smo na sličan način procijenili kada je u DMC postupku došlo do trnjenja pobuđenih komponenti, odnosno od kada je populacija šetača uzorkovana prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Dakle, potrebno je procijeniti kada biva ispunjen uvjet (U4) za (4.98). U tom je trenutku $N_b^- N_k \Delta\tau$ zgodno resetirati blokove ($b = 0$) te od tada prikupljati podatke. Odbacivanjem N_b^- blokova DMC simulacije od ukupno N_{ub} blokova ostane $N_b = N_{ub} - N_b^-$ blokova unutar kojih bi populacija šetača trebala biti uzorkovana prema $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$. Koristeći dobivene E_{DMC}^b , može se napraviti dodatna procjena tako da kao na crt. 4.10 odbacimo određeni postotak početnih blokova, a potom dobiveni niz blokova podijelimo na 2 jednakih dijela

$$\underbrace{\boxed{b = 1 - N_b^-} \dots \boxed{b = 0}}_{\text{odbačeno}} \underbrace{\boxed{b = 1} \dots \boxed{b = N_b/2}}_{E_{\text{DMC1}}} \underbrace{\boxed{b = N_b/2 + 1} \dots \boxed{b = N_b}}_{E_{\text{DMC2}}} \quad (4.102)$$

U svakom dijelu nezavisno izračunamo $E_{\text{DMC1,2}}$ i blokiranjem procijenimo pripadne im devijacije čije je računanje objašnjeno u poglavlju 2.7.1. Usporedbom jednakosti E_{DMC1} i E_{DMC2} do na devijacije, možemo procijeniti nakon kojeg bloka dolazi do ravnotežnog uzorkovanja.

U DMC simulacijama, čiji su rezultati prezentirani ovdje prilikom tumačenja metode, šetače nismo raspoređivali nasumično kao u prvim VMC simulacijama, već smo ih postavljali u završne položaje VMC simulacija koji su uzorkovani prema $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$. Na taj je način lakše zadovoljen uvjet (U0) za (4.98). Nakon jednom provedene odgovarajuće DMC simulacije, smještali smo ih u njene završne položaje koji su uzorkovani prema $\psi^*(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ jer u takvim



Crtanje 4.10: Energije samovezanja E_{DMC} za klaster ${}^4\text{He}_{20}$ adsorbiran na površini grafena (G). Za interakcije je korišten AnIzo/0 model (anizotropne interakcije bez McLachlanove [27]). Procjena je napravljena korištenjem referentnog broja od 3000 šetača čiji su početni položaji preuzeti iz prethodne DMC simulacije. Uzorci su skupljeni tijekom $1000 - N_b^-$ zadnjih blokova po 500 koraka.

slučajevima većinom nije potrebno odbacivati početne blokove što se vidi iz rezultata takve jedne simulacije prikazanih na crt. (4.10). Međutim, provjere je ipak najbolje napraviti za svaku provedenu simulaciju posebno.

Ako uvjet (U1) za (4.98) nije ispunjen, često uzrokuje nestabiliziran proračun i ogromne popravke VMC energija. Pri pojavi takvih efekata, koji se najčešće javljaju u jako ograničenim sustavima, potrebno je dodatno optimizirati valne funkcije i na DMC nivou kako bismo bili sigurni da je ispunjen uvjet (U1). Provjera uvjeta (U2) i (U3) objašnjena je u sljedećem poglavljju.

4.3.5 Aproksimacija fiksnih čvorova

Fermionska valna funkcija mora biti antisimetrična, što znači da za više od dvije čestice valna funkcija ψ mora mijenjati predznak. S druge strane $\Phi(\vec{R}, \tau)$, koja predstavlja gustoću vjerojatnosti, mora uvijek biti ≥ 0 . Ovo je moguće zadovoljiti samo ako Υ i ψ zajedno mijenjaju predznak i stoga imaju iste čvorove.

Za sustav od N fermiona u tri dimenzije čvorovi zauzimaju $3N-1$ dimenzionalne hiperpovršine i dijele prostor na čvorne volumene. Svi čvorni volumeni ekvivalentni su u osnovnom stanju. Međutim, egzaktna površina čvorova općenito nije poznata pa se problemu često pristupa tako da se fiksiraju čvorovi probne valne funkcije. Ovakav postupak je stabilan i varijacijski, tj. dobija se gornja granica energije [12].

Fiksiranje čvorova izvodi se kontrolom predznaka funkcije ψ . Odbacuju se pomaci za koje vrijedi $\psi(\vec{R}')/\psi(\vec{R}) < 0$, pri čemu su \vec{R} i \vec{R}' stara i nova "pozicija" šetača.

Ista se aproksimacija koristi i u slučaju pobuđenih stanja.

4.3.6 Otpuštanje čvorova

U principu je moguće korigirati ograničenje fiksnih čvorova, a tehnika kojom se to postiže naziva se otpuštanje čvorova (*released node - RN*). Šetačima se dozvoljava da prijeđu čvornu površinu koju im nameće probna valna funkcija ψ te prežive konačno vrijeme t .

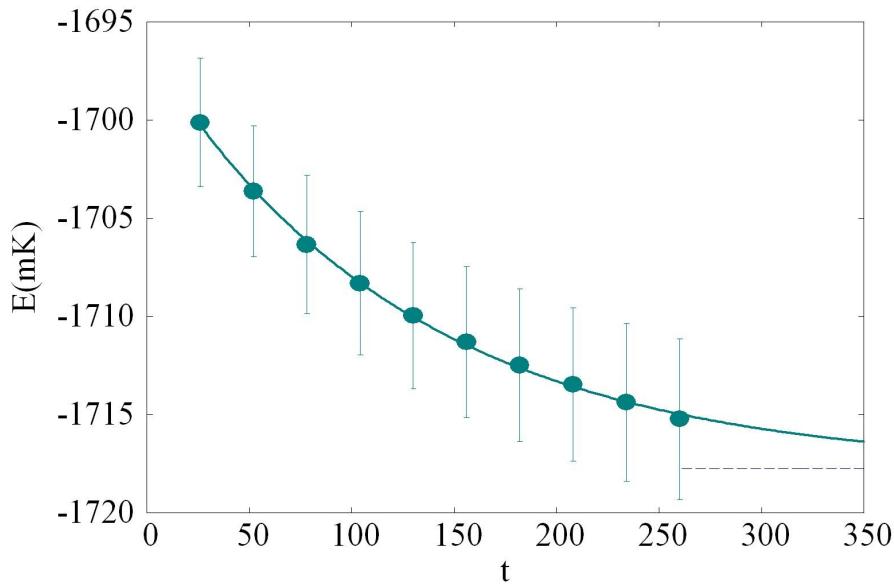
To se postiže uvođenjem pomoćne valne funkcije koja vodi proces $\psi_g(\vec{R})$, koja je svuda pozitivna, približava se $|\psi(\vec{R})|$ kad se udaljimo od čvorova, a različita je od nule u čvorovima. Funkcija

$$\psi_g(\vec{R}) = \psi_J(\vec{R})(\psi_A^2(\vec{R}) + a^2)^{1/2} \quad (4.103)$$

postiže navedeni cilj uz prikladan odabir parametra a . Energija fermionskog sustava E_r (ili energija pobuđenog stanja) procjenjuje se putem eksponencijalnog fita

$$E(t) = E_r + Ae^{-(t/\tau)}, \quad (4.104)$$

gdje je t vrijeme otpuštanja. Radi se često o malim popravkama, kao što je vidljivo na Crt. 4.11.



Crt. 4.11: RN energija kao funkcija vremena otpuštanja t za klaster ${}^3\text{He}_4{}^4\text{He}_4$ i vremenski korak $0.7 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1}$. Ekstrapolirana energija je u svim slučajevima unutar greške jednaka energiji za najveće razmotreno vrijeme t .

4.4 Estimatori

Eksperimentalnim mjeranjima određuju se srednje vrijednosti fizikalnih veličina, a u MC simulacijama koristimo estimatore koji vraćaju očekivane vrijednosti dobivene usrednjavanjem veličina definiranih preko uzorkovanih položaja. VMC uvjek daje vrijednosti estimatora za korištenu probnu valnu funkciju $\psi(\vec{R})$ pa su rezultati to bliži pravima što je optimizirana valna funkcija bliža $\Upsilon_0(\vec{R})$. Komponente pobuđenih stanja trnu u DMC-u pa je moguće eliminirati ovisnost o valnoj funkciji koja služi za značajni odabir.

Za određivanje stabilnosti promatranog kvantnog sustava i za stvaranje slike o njegovoj prirodi uz energiju, koju određujemo miješanim estimatorima definiranim u poglavlju 4.4.1, vrlo je važno precizno odrediti i druge relevantne fizikalne osobine, poput strukture, korištenjem takozvanih čistih estimatora definiranih u poglavlju 4.4.2. Prostornu sliku sustava možemo predočiti određivanjem srednje udaljenosti njegovih sastavnica, razdiobe međučestičnih udaljenosti i razdiobe udaljenosti čestica od centra mase. Na primjer, u slučaju jake adsorpcije na grafenu, zbog očekivane velike spljoštenosti klastera, ima smisla promatrati razdiobu udaljenosti projekcija čestica u ravnini grafena. Prostornu razdiobu adsorbiranih atoma zgodno je predočili crtanjem 3D distribucija u ovisnosti o udaljenosti čestica od supstrata i o udaljenosti projekcija čestica od projekcije centra mase na supstrat kako bismo lakše procijenili moguću pojavu rubnih stanja pojedinih komponenti miješanih sustava.

4.4.1 Miješani estimatori

DMC algoritam sa značajim odabirom uzorkuje populaciju šetača prema miješanoj raspodjeli $\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$. Ako su ispunjeni uvjeti (U1) – (U4), vrijedi (4.98) pa miješani estimator definiramo kao srednju vrijednost operatora \mathcal{F} [15]

$$\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \rangle_m = \frac{\langle \psi(\vec{R}) | \mathcal{F}(\vec{R}) | \Upsilon_0(\vec{R}) \rangle}{\langle \psi(\vec{R}) | \Upsilon_0(\vec{R}) \rangle} \quad (4.105)$$

iz čega se na prvi pogled vidi ovisnost o probnoj valnoj funkciji $\psi(\vec{R})$. Prema tome, općenito ne daje egzaktan rezultat jer je većinom $\psi(\vec{R}) \neq \Upsilon_0(\vec{R})$. Ipak, miješani estimator daje egzaktnu vrijednost [15] ako se radi o Hamiltonijanu sustava

$$\mathcal{F} = \mathcal{H} \quad (4.106)$$

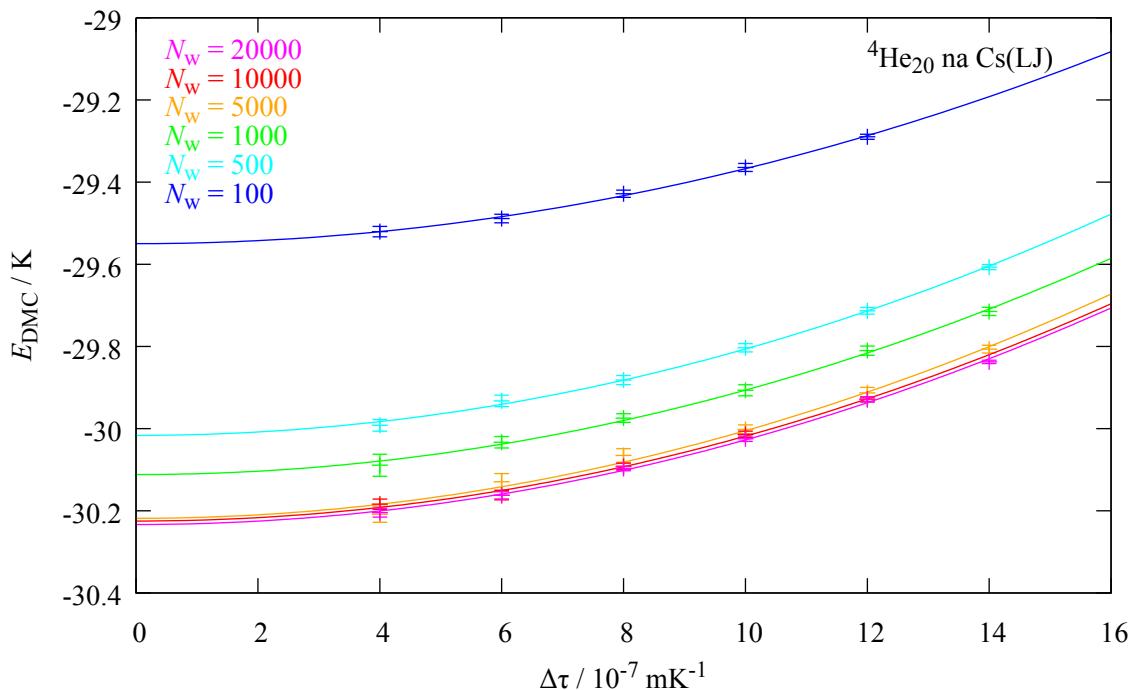
ili ako komutira s Hamiltonijanom

$$[\mathcal{F}, \mathcal{H}] = 0 . \quad (4.107)$$

Vrijednost bilo kojeg čistog estimatora u simulaciji procjenjujemo analognim postupkom kao lokalnu energiju. Direktnim usrednjavanjem vrijednosti energija dobivenih tijekom $N_b N_k$ ko-

raka može se procijeniti energija osnovnog stanja promatranog sustava. Iz energije osnovnog stanja možemo, između ostalog, izvući odgovore na pitanja o stabilnosti klastera u osnovnom stanju i utjecaju fizisorpcijskog potencijala na samovezanje. U slučaju 'bulk' sustava dobivamo jednadžbu stanja iz koje onda možemo odrediti ovisnost tlaka i brzine zvuka o gustoći.

Dobra procjena E_0 postiže se ispunjavanjem uvjeta (U1)-(U4) te eliminacijom ovisnosti energije o svim proizvoljno postavljenim parametrima simulacije poput srednjeg broja šetača N_w i vremenskog pomaka $\Delta\tau$ čiji se utjecaj ipak može smanjiti korištenjem algoritma 2. reda iz poglavlja 4.3.4. Za ovaj algoritam karakteristično odstupanje energije (4.63) ovisno o kvadratu vremenskog pomaka vidljivo je i iz rezultata prikazanih na crt. 2.3 i 4.12. Stoga je potrebno proračunati $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau)$ za različite veličine dovoljno malih vremenskih pomaka $\Delta\tau$. Zatim se, za dani broj šetača, koristeći (4.63) ekstrapolacijom u $E_{\text{DMC}}(0)$ može procijeniti energija osnovnog stanja koja odgovara nultom vremenskom pomaku $\Delta\tau = 0$. Na taj je način uklonjena ovisnost energije o korištenom vremenskom koraku. Primjer ekstrapolacije prikazan je na crt. 4.12 gdje se vidi i njena ovisnost o broju šetača. Povećavanjem referentnog broja šetača N_w dolazi do konvergencije energije te nakon dovoljno velikog broja šetača dobivena energija prestaje ovisiti o njima. Ako povećavamo N_w , a vrijednosti ne konvergiraju očekivano brzo, en-



Crtež 4.12: Ekstrapolacija DMC energija samovezanja E_N za ${}^4\text{He}_{20}$, adsorbiran na ceziju (Cs), za različit referentni broj šetača N_w naveden na crt. Korišteni su potencijali HFDB [2] i LJ [?]. Uzorci su skupljani tijekom $\max\{2 \cdot 10^6/N_w, 500\}$ blokova po 2000 koraka.

ergiju, koja odgovara beskonačnom broju šetača $E_0(\infty)$, možemo procijeniti ekstrapolacijom, odnosno fitanjem funkcije

$$E_{\text{DMC}}(N_w) = \gamma \cdot N_w^\beta + E_0(\infty) \quad (4.108)$$

s parametrima $\gamma, \beta < 0, E_0(\infty)$, na ekstrapolirane vrijednosti $E_{\text{DMC}}(N_w) = E_{\text{DMC}}(N_w, \Delta\tau =$

0), dobivene odvojeno za različite N_w .

U konačnici nam je bitna DMC procjena E_{DMC} energije osnovnog stanja E_0 . Obično se promatra u ovisnosti $E_{\text{DMC}}(x)$ gdje je x neki od parametara DMC simulacije. Kako bi jednostavnije zapisali razne oblike te energije specificirane nekim indeksom, ispuštamo indeks DMC u zapisu konačnih procjena

$$E \equiv E_{\text{DMC}}(\Delta\tau \rightarrow 0, N_w \rightarrow \infty) = E_0 \quad (4.109)$$

u kojima je eliminirana ovisnost o parametrima simulacije.

Primjerice, promotrimo klaster A_nB_m koji se sastoji od n atoma A i m atoma B. Neka je klaster adsorbiran na nekom supstratu. Tada njegova ukupna energija sadrži $N_a = n + m$ doprinosa adsorpcijskih energija E_1^a koje su zapravo jednočestično svojstvo koje ne utječe kvalitativno na svojstva koja nas ovdje zanimaju. Stoga definiramo energiju samovezanja klastera

$$E_{n,m} = E - nE_1^a(A) - (N_a - n)E_1^a(B) \quad (4.110)$$

s tim da u indeksu ispuštamo drugi dio $(, m)$ u slučaju $m = 0$. U slobodnom je prostoru $E_1^a = 0$, dakle, $E_{n,m} = E$.

Primjer procjene energije samovezanja $E_0(\infty)$ za ${}^4\text{He}_{30}$, adsorbiran na grafenu, prikazan je na crt. 4.13. $E_{\text{DMC}}(N_w)$ za različite srednje brojeve šetača N_w dobivene su koristeći (4.63) za ekstrapolaciju energija $E_{\text{DMC}}(N_w, \Delta\tau)$ u $E_{\text{DMC}}(N_w, 0) \equiv E_{\text{DMC}}(N_w)$. Nakon toga je funkcija (4.108) fitana na $E_{\text{DMC}}(N_w)$ te je dobiven $E_0(\infty)$.

Za operatore koji ne komutiraju s \mathcal{H} , DMC nam daje samo aproksimativnu vrijednost. Ako je probna valna funkcija blizu funkcije osnovnog stanja

$$|\Upsilon_0\rangle = |\psi\rangle + \delta |\psi\rangle , \quad (4.111)$$

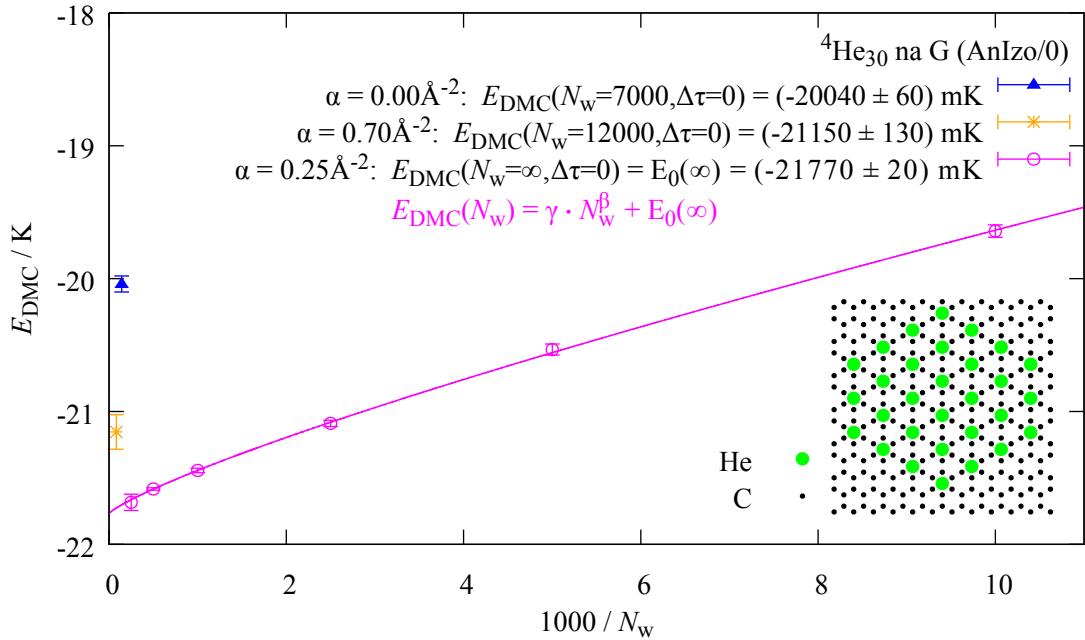
nešto bolja aproksimacija je ekstrapolirana očekivana vrijednost

$$\langle \mathcal{F}_{\text{ekstr}} \rangle \equiv 2 \langle \mathcal{F} \rangle_m - \langle \mathcal{F} \rangle_{\text{VMC}} , \quad (4.112)$$

koja se često naziva i vrijednošću u aproksimaciji drugog reda. Naime, vrijedi [12]

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{F} \rangle_0 &= 2 \langle \mathcal{F} \rangle_m - \langle \mathcal{F} \rangle_{\text{VMC}} + O(\delta^2) \\ &\equiv \langle \mathcal{F}_{\text{ekstr}} \rangle + O(\delta^2) , \end{aligned} \quad (4.113)$$

gdje je $\langle \mathcal{F} \rangle_0$ egzaktna vrijednost operatora \mathcal{F} . Ovu aproksimaciju ima smisla koristiti samo kad razlika između VMC i DMC simulacije nije velika.



Crtež 4.13: Za osnovno stanje klastera ${}^4\text{He}_{30}$, adsorbiranog na grafenu (G), prikazana je ovisnost ekstrapoliranih DMC energija samovezanja $E_{\text{DMC}}(N_w) = E_{\text{DMC}}(N_w, \Delta\tau = 0)$ o broju šetača N_w i ekstrapolacija na temelju (4.109) za beskonačan broj šetača $N_w^{-1} = 0$. Položaji krute strukture za model AnIzo/0 (anizotropne interakcije bez McLachlanovih [27]) nacrtani su širim krugovima u odnosu na one koji označavaju grafenove ugljike. Parametar α označava koliko su atomi He jako vezani uz čvorišta prikazane strukture.

4.4.2 Čisti estimatori

Ovisnost srednje vrijednosti proizvoljnog operatora koji ne komutira s Hamiltonijanom o problemnoj valnoj funkciji $\psi(\vec{R})$ može se eliminirati korištenjem čistih (*pure*) estimatora [15, 50]

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_p = \frac{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \left| \mathcal{F}(\vec{R}) \right| \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle}{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \left| \Upsilon_0(\vec{R}) \right\rangle} . \quad (4.114)$$

Za procjenu se može iskoristiti miješani uzorak ako se prethodni izraz transformira u

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_p = \frac{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \left| \mathcal{F}(\vec{R}) \frac{\Upsilon_0(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \right| \psi(\vec{R}) \right\rangle}{\left\langle \Upsilon_0(\vec{R}) \left| \frac{\Upsilon_0(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \right| \psi(\vec{R}) \right\rangle} \quad (4.115)$$

jer $\Upsilon_0(\vec{R})\psi^{-1}(\vec{R})$ možemo izračunati [51] brojeći potomke šetača \vec{R} , odnosno njegove množstvene nakon $\tau \rightarrow \infty$. Naime, svakom šetaču $\vec{R}_{w,i}$ prisutnom u koraku i možemo pridružiti statističku težinu

$$W_p(\vec{R}_{w,i}) = n_w(\vec{R}_{p(w),\infty}) \quad (4.116)$$

proporcionalnu broju njegovih budućih potomaka nakon ∞ koraka. Tada se čisti estimator (4.115) svodi na

$$\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \rangle_p = \frac{\sum_{w,i} \mathcal{F}(\vec{R}_{w,i}) W_p(\vec{R}_{w,i})}{\sum_{w,i} W_p(\vec{R}_{w,i})}, \quad (4.117)$$

gdje suma ide po svim vremenima, odnosno koracima i i svim potomcima $p(w)$ šetača w u asimptotskom režimu. Algoritamski se statistička težina šetača, koji postoji u nekom trenutku τ , određuje brojeći njegove potomke n_w u nekom budućem trenutku $\tau' \geq \tau + T_\tau$ gdje je $T_\tau = N_k \Delta \tau$ vremenski interval dovoljno dug da vrijedi aproksimacija

$$W_p(\vec{R}_{w,\tau/\Delta\tau}) \equiv W_p(\vec{R}_w(\tau)) \approx n_w(\vec{R}'_{p(w)}(\tau')). \quad (4.118)$$

Ovo je algoritamski ostvarivo uvođenjem označivača koji tijekom simulacije prate potomstvo pojedinog šetača, odnosno broje njegove multiplikacije tijekom intervala T_τ . U simulacijama vremenski interval T_τ određujemo grupiranjem sukcesivnih N_k koraka u odvojene blokove i procjenjujući, na osnovu konvergencije rezultata, dovoljno velik N_k potreban za dobivanje čistih estimatora. Algoritamski se može realizirati računanje težinskih faktora na sličan način kao u literaturi [15, 50]. Vrijednosti operatora \mathcal{F} računaju se nakon svakog pomaka šetača

$$\left\{ \vec{R}_w \right\} \rightarrow \left\{ \vec{R}'_{p(w)} \right\}, \quad (4.119)$$

odnosno u svakom koraku

$$\{ F_w \} \rightarrow \{ F'_{p(w)} \}. \quad (4.120)$$

Tijekom istog tog vremenskog intervala $\Delta\tau$, mijenja se referentni broj šetača kroz proces multipliciranja

$$N_w(\tau) \rightarrow N_w(\tau + \Delta\tau). \quad (4.121)$$

Kako bismo došli do čistih estimatora za \mathcal{F} , uvodimo pomoćnu varijablu P_w pridruženu svakom šetaču. Poništimo je na početku svakog bloka, a u svakom koraku unutar bloka akumuliramo

$$\{ P_w \} \rightarrow \{ P'_{p(w)} = P_w + F'_{p(w)} \} \quad (4.122)$$

tako da prethodno akumulirane vrijednosti $\{ P_w \}$ i $F'_{p(w)}$ pribajamo onoliko puta n_w koliko postoji potomaka $\vec{R}'_{p(w)}$ šetača \vec{R}_w . Nakon N_k koraka imamo $N_w(\tau + N_k \Delta\tau)$ vrijednosti $\{ P_w \}$ pa prema (4.117) možemo procijeniti vrijednost čistog estimatora

$$\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \rangle_p (\tau + N_k \Delta\tau) = \frac{1}{N_k \cdot N_w(\tau + N_k \Delta\tau)} \sum_{w=1}^{N_w(\tau + N_k \Delta\tau)} P_w \quad (4.123)$$

Vrijednosti $F'_{p(w)}(\tau)$ u trenutku njihovog računanja τ imaju težinski faktor 1. Kroz proces (4.122) opisanog dodavanja (akumulacije) tijekom hoda, ako se bilo koji šetač umnoži ili poništi,

isto se se zbiva s naslijedjenim vrijednostima $P_w(\tau)$ kao i njegovim vrijednostima $F'_{p(w)}(\tau + \Delta\tau)$. Kao rezultat, u $\left\{ P'_{p(w)}(\tau') \right\}$ pojavljuje se onoliko mnogo članova od P_w koliko ima potomaka od \vec{R}_w u trenutku τ' pa je njihov doprinos u jednadžbi (4.123) proporcionalan težinskom faktoru $W(\vec{R}_{p(w)}(\tau'))$.

Kako bi se osiguralo asimptotsko ponašanje (4.116), tijekom bloka b , obavlja se „revizija“ težinskih faktora za vrijednosti akumulirane tijekom bloka $b-1$. U tu se svrhu, na početku bloka prije poništavanja P_w , akumulirane usrednjene vrijednosti pohranjuju u novo pomoćno polje

$$\left\{ Q_w = \bar{P}_w = P_w/N_k \right\} . \quad (4.124)$$

Tijekom bloka b vrijednosti (4.124) u svakom se koraku kopiraju

$$\left\{ Q_w \right\} \rightarrow \left\{ Q'_{p(w)} = Q_w \right\} \quad (4.125)$$

slično kao šetači (4.119). Nakon tog bloka ispisuju se procijenjene asimptotske vrijednosti čistih estimatora. Slično smo napravili pri procjeni ovdje prezentiranih rezultata s tim da smo dodatno algoritamski optimizirali (4.125). Umjesto prepisivanja svih izračunatih vrijednosti estimatora (4.125), pratili smo množenje indeksa šetača

$$\left\{ I_w \right\} \rightarrow I'_w = \left\{ I'_{p(w)} = I_w \right\} \quad (4.126)$$

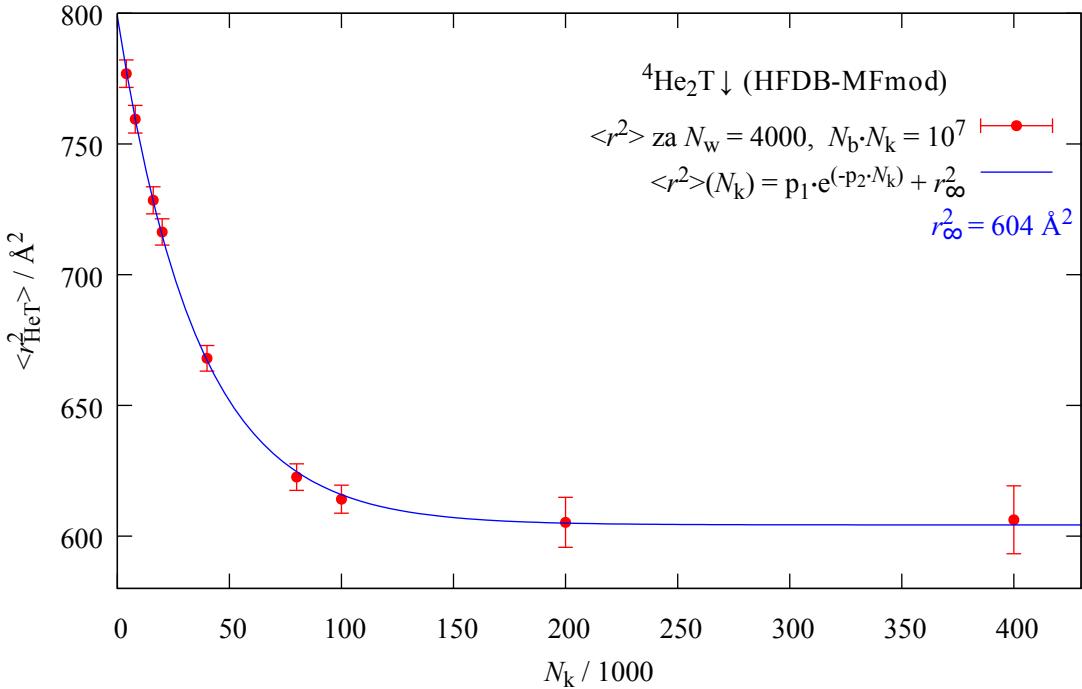
koji na početku bloka poprimaju vrijednosti $\{ I_w = w \}$, a unutar bloka b , u svakom koraku k , $I'_{p(w)}$ poprima vrijednost indeksa šetača I_w od kojeg je potekao. Prema tome asimptotska procjena čistog estimatora (4.117) poprima konačnu vrijednost

$$\left\langle \mathcal{F}(\vec{R}) \right\rangle_p (\tau + 2N_k\Delta\tau) = [N_k \cdot N_w(\tau + 2N_k\Delta\tau)]^{-1} \sum_{w=1}^{N_w(\tau + 2N_k\Delta\tau)} Q_{I(w)}(\tau + N_k\Delta\tau) \quad (4.127)$$

dobivenu nakon bloka $b \geq 2$, s tim da je $\{ Q_w \}$ određen u trenutku $\tau = (b-1)N_k\Delta\tau$ prema (4.124). Vrijeme $2N_k\Delta\tau$ označava duljinu 2 bloka s N_k koraka $\Delta\tau$ jer se podaci prikupljaju tijekom prvog bloka prema (4.122) i usrednjavaju na kraju, a asimptotsko ponašanje težinskih faktora postiže se tijekom drugog bloka prema (4.125), odnosno (4.126). Pošto je za određivanje asimptotskog ponašanja potreban jedan dodatni blok, simulacija od N_b blokova daje $N_b - 1$ vrijednosti čistih estimatora koje na kraju usrednjavamo nakon što je postignuto uzorkovanje osnovnog stanja. To može biti i od prvog bloka ako nastavimo na već uravnotežene položaje koje je dala prethodno provedena DMC simulacija. Korišteni način (4.126) u odnosu na obično korišteni (4.125) značajno ubrzava ovaj dio algoritma u slučaju dugih blokova i estimatora koji poput razdioba zahtjevaju ogromna polja za pohranu podataka.

U simulacijama za procjenu čistih estimatora koriste se $\Delta\tau$ i N_w za koje se dobiva (4.109), a također je dobro napraviti dodatnu provjeru i neovisnost rezultata o tim parametrima upotre-

bom dvostruko većih N_w i dvostruko manjih $\Delta\tau$.



Crtež 4.14: Ovisnost srednjeg kvadrata udaljenosti $\langle r_{\text{HeT}}^2 \rangle$ atoma ${}^4\text{He}$ i $T\downarrow$ u klasteru ${}^4\text{He}_2\text{T}\downarrow$ o veličini bloka N_k prikazana je s greškama. Fitanjem funkcije (4.128) prikazane linijom napravljena je procjena za beskonačni blok $\langle r_{\text{HeT}}^2 \rangle_p = 604 \pm 13 \text{ \AA}^2$. Interakcije su modelirane s potencijalima: HFDB [2] i MFmod [24]. Rezultati su dobiveni čistim estimatorima u DMC simulaciji s parametrima: $N_w = 4000$, N_k navedenima na crt., $N_b = 10^7/N_k$ i $\Delta\tau = 1 \text{ kK}^{-1}$.

Primjer procjene duljine bloka N_k potrebnog za dobivanje srednjeg kvadrata udaljenosti $\langle r_{\text{HeT}}^2 \rangle$ atoma ${}^4\text{He}$ – $T\downarrow$ u klasteru ${}^4\text{He}_2\text{T}\downarrow$ u slobodnom 3D prostoru prikazana je na crt. 4.14. Za $N_k = 10^5$ koraka unutar bloka dobivamo rezultate koji su vrlo blizu onima za $N_k = \infty$, dok nakon $N_k = 2 \cdot 10^5$ potpuno prestaju ovisiti o N_k i dobro procjenjuju rezultate za $N_k = \infty$. Isto potvrđuje i procjena napravljena fitanjem funkcije

$$\langle r_{ij}^2 \rangle(N_k) = p_1 \cdot \exp(-p_2 \cdot N_k) + r_\infty^2 \quad (4.128)$$

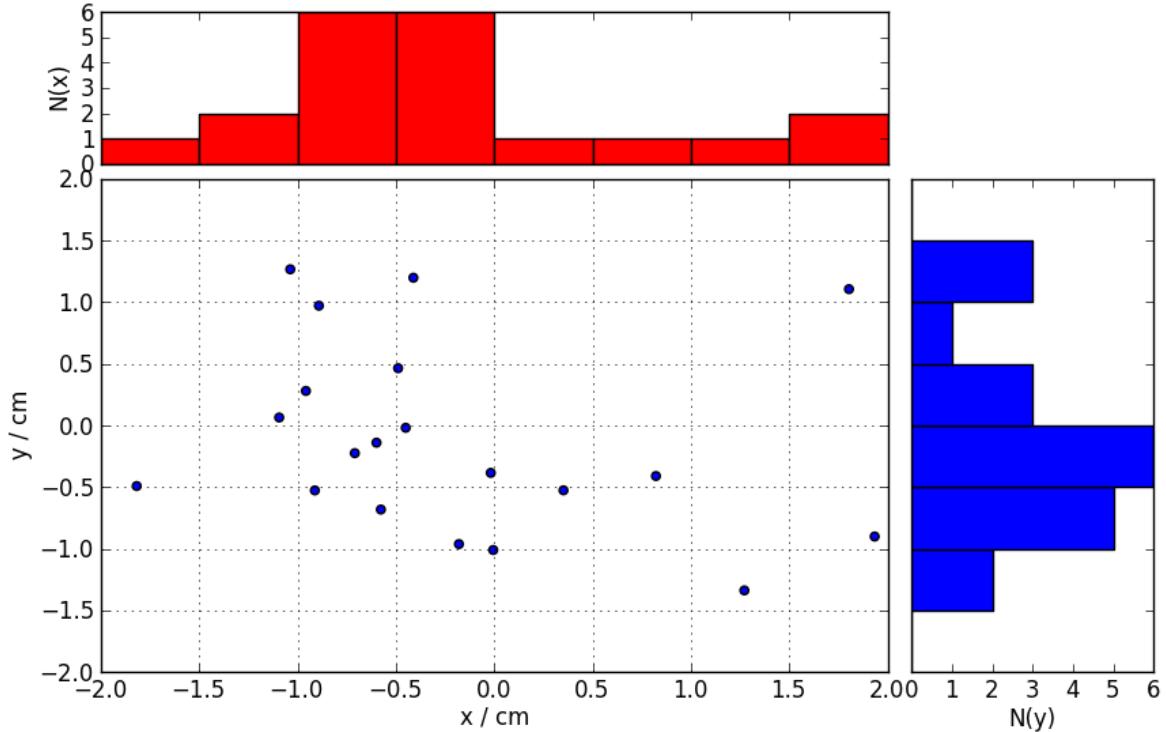
s pomoćnim parametrima p_1 i p_2 te parametrom r_∞^2 koji predstavlja procjenu za beskonačnu duljinu bloka, odnosno $\langle r_{ij}^2 \rangle_p = r_\infty^2$. Greške su veće za veće duljine bloka zbog manjeg uzorka jer je odabранo $N_b = 10^7/N_k$ blokova.

Primjer 4.7.

Odredite frekvencije pojavljivanja koordinata čestica za jednu uzorkovanu konfiguraciju sustava prikazanog na crt. 4.15, $N(x)$ i $N(y)$. Kako bi ste odredili razdiobe koordinata u tom sustavu tako da budu normirane na broj čestica?◀

Kako bismo izbrojali koliko čestica ima pojedine koordinate, pravokutni dio područja u kojem se nalaze čestice diskretiziramo na 8×8 dijelova veličine $\Delta x \times \Delta y = 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$. Frekvenciju $N(x)$ dobijemo brojeći broj čestica koje se pojavljuju u intervalu $[x - \Delta x/2, x + \Delta x/2]$, a

analogno i $N(y)$. Rezultati za dani sustav prikazani su u gornjem i desnom dijelu na crt. 4.15.



Crt. 4.15: Sustav od 20 čestica za čije su koordinate prikazane frekvencije pojavljivanja $N(x)$ i $N(y)$ u nekom trenutku.

Razdiobe koordinata $P(x)$ i $P(y)$ lako dobijemo, samo usrednjimo odgovarajuće frekvencije po svim uzorcima te podijelimo s veličinom odgovarajućeg područja unutar kojeg su brojane čestice, odnosno s $\Delta x = 0.5 \text{ cm}$ i $\Delta y = 0.5 \text{ cm}$. Norma tako dobivene razdiobe $P(x)$ iznosi $\int_{-2\text{cm}}^{2\text{cm}} P(x)dx = 20$.

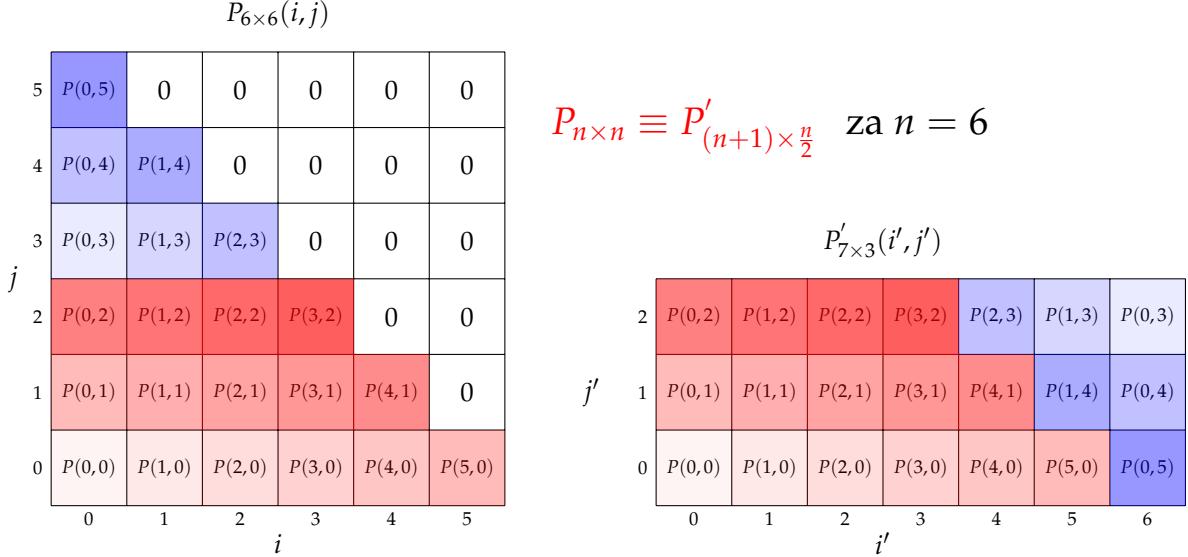
Radi jednostavnije demonstracije uzet je mali broj podjela, ali je pri procjeni razdioba u realističnim sustavima potrebno birati dovoljno mali interval kako bi funkcije razdiobe bile glatke.

Na kraju primjera ostavljamo pitanje za razmišljanje. Kako biste za dani sustav odredili razdiobe po polarnim koordinatama, $P(\rho)$ i $P(\varphi)$?

Primjer 4.8.

Zbog ogromnih polja (računalne memorije) koje zahtijevaju čisti estimatori, nekada je otežan proračun funkcija razdiobe raznih udaljenosti i kuteva. Npr. ako želimo odrediti glatku funkciju razdiobe unutarnjih kuteva $P(\vartheta_i, \vartheta_j)$ slabo vezanog (prostorno širokog) trimera ABC (crt. 4.3), za dobiti glatku ovisnost potrebni su vrlo mali segmenti $\Delta\vartheta_i \times \Delta\vartheta_j$. Međutim, jednostavna diskretizacija kao u prethodnom primjeru, ovdje nije optimalna jer neki parovi ne mogu ni postojati zbog $\vartheta_i + \vartheta_j \leq 180^\circ$. Dakle, takva bi diskretizacija dovela do ogromnog rasipanja računalnog vremena i resursa. Premda bi optimalno bilo koristiti barem 60 puta manji, ali radi jednostavnosti uzmite $\Delta\vartheta_{i,j} = 30^\circ$, diskretizirajte područje svih mogućih realizacija kuteva trimera $\vartheta_{i,j}$ i optimizirajte pohranu na način da maksimalno iskoristite rezerviranu memoriju. ◀

Uštedu memorije omogućava činjenica da ne mogu postojati sve kombinacije kuteva jer trimer tvori trokut. Kutne kombinacije $0^\circ \leq \vartheta_{ij} \leq 180^\circ$ dijelimo u 6×6 elemenata (i, j) duljine $\Delta\vartheta_{i,j} = 30^\circ$. Kako bi uštedjeli na vremenu, a ujedno mogli i odrediti preciznije razdiobe, mrežu kutova možemo zapisati u kodu radeći translacije polja prikazane na crt. 4.16.



Crtež 4.16: Primjer pohrane polja dimenzije $6 \times 6 = 36$ u polje dimenzije $7 \times 3 = 21$ kada su svi elemenit bijelih polja jednaki 0. Istim nijansama boje označeni su ekvivalentni elementi.

Naime, bijele elemente možemo izostaviti jer je broj takvih trimera uvijek 0. Znači, računati možemo s poljem manje dimenzije $P'_{(n+1) \times \frac{n}{2}}$, a u svrhu crtanja grafova pohranjivati polje veće dimenzije $P_{n \times n}$. Relacije konverzije su:

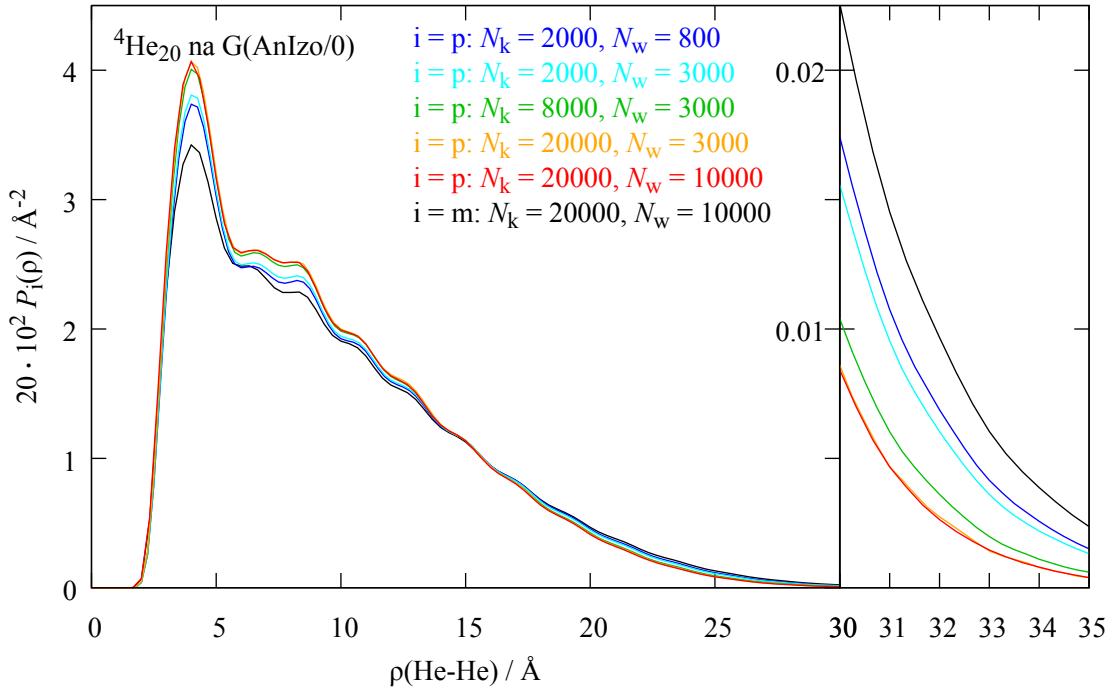
$$P(i, j < n - i) = \begin{cases} P'(i, j) & ; j < \frac{n}{2} \\ P'(n - i, n - j - 1) & ; j \geq \frac{n}{2} \end{cases}, \quad (4.129)$$

$$P(i, j \geq n - i) = 0, \quad (4.130)$$

$$P'(i', j') = \begin{cases} P(i', j') & ; i' + j' < n \\ P(n - i', n - j' - 1) & ; i' + j' \geq n \end{cases}. \quad (4.131)$$

Naravno, kako bismo odredili funkciju razdiobe $P(\vartheta_i, \vartheta_j)$, normiranu na 1, prilikom pohrane ili analize, frekvencije realizacija $(\vartheta_i, \vartheta_j)$ potrebno je podijeliti s širinom područja $\Delta\vartheta_i \times \Delta\vartheta_j$ odnosno sa polovicom toga područja za dijagonalne elemente ($i + j = n - 1$) zbog granice $\vartheta_i + \vartheta_j \leq 180^\circ$.

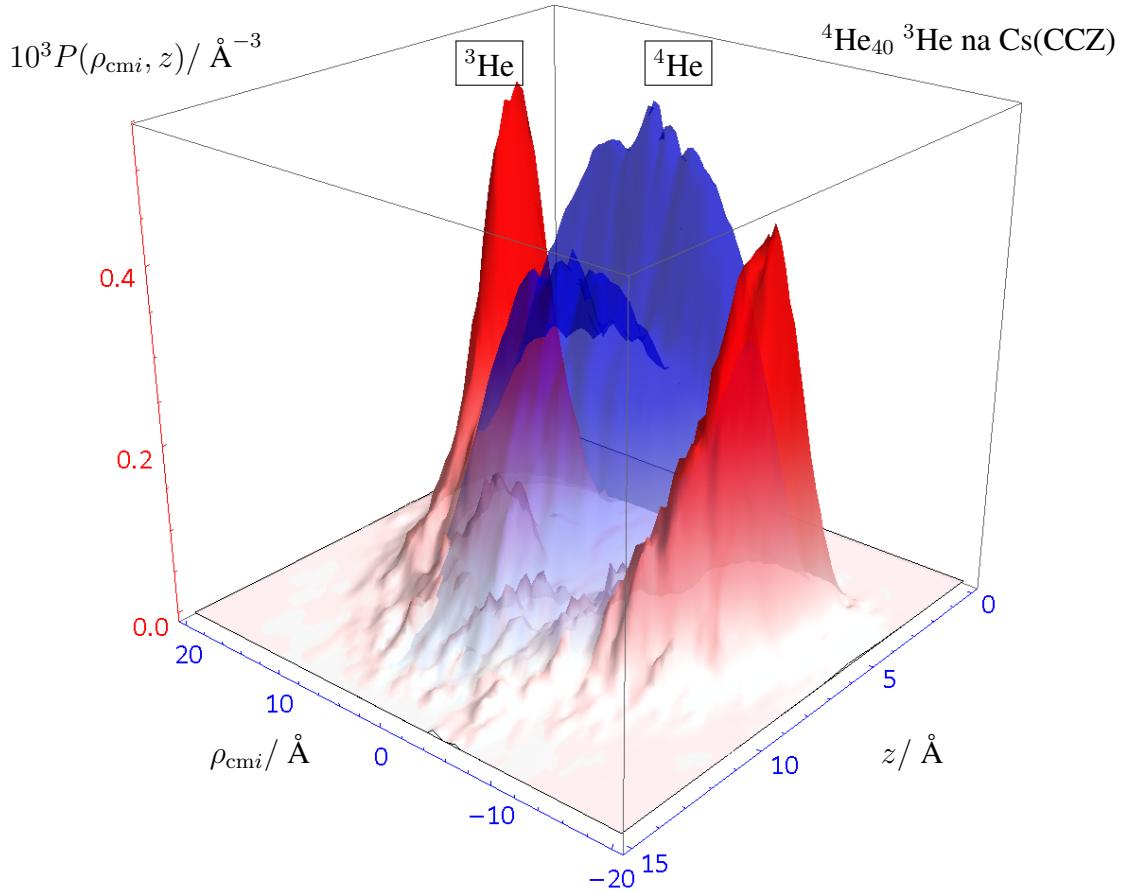
Na primjeru prikazanom na crt. 4.17 demonstriramo razliku procjene miješanih P_m i čistih P_p estimatora. Određene su razdiobe $P(\rho)$ udaljenosti ρ između ortogonalnih projekcija atoma ${}^4\text{He}$ na površinu grafena. Desno je prikazana uvećana skala vrijednosti kako bi bilo vidljivo što se događa s razdiobama za velike udaljenosti između atoma. Rezultati su dobiveni s nekoliko DMC simulacija s različitim brojem koraka unutar bloka N_k i različitim srednjim



Crtanje 4.17: Procjena konvergencije razdiobe $P(\rho(\text{He}^4 - \text{He}))$ u klasteru He_{20}^4 adsorbiranom na grafenu (G). Korišten je AnIzo/0 [27] model interakcije. Rezultati su dobiveni korištenjem miješanih ($i=m$) i čistih ($i=p$) estimatora u DMC simulacijama s parametrima N_w i N_k navedenim na crt., $N_b > 10^6/N_k$ te $\Delta\tau = 0.3 \text{ kK}^{-1}$ i $\Delta\rho = 0.25 \text{ \AA}$.

brojem šetača N_w . Procjene dobivene miješanim estimatorima P_m ne ovise o N_k . U promatranim slučajevima jednake su do na debljinu linije pa je prikazana samo jedna. Procjene dobivene čistim estimatorima P_p značajno ovise o N_k ako nije dovoljno velik. Popravke čistog estimatora u odnosu na miješani vidljive su već za $N_k = 2000$ i $N_w = 800$. Najviše su izražene u okolini maksimuma funkcije razdiobe. Izraženi šiljci pri malim, ali vrlo vjerojatnim, udaljenostima bivaju više izdignuti, dok vjerojatnost nalaženja atoma na većim udaljenostima opada. Za $N_k = 2000$ povećanjem broja šetača $N_w = 800 \rightarrow 3000$ blago se nastavlja isti trend. Za $N_w = 3000$ povećanjem $N_k = 2000 \rightarrow 8000$ vidljive su značajne popravke, a pri $N_k = 8000 \rightarrow 20000$ jedva primjetne. Povećanjem $N_w = 3000 \rightarrow 10000$ nisu vidljive promjene što znači da za $N_k = 20000$ sigurno imamo dobru procjenu za $P(\rho)$.

Neka su stanja lakše uočljiva prilikom promatranja razdiobe u ovisnosti o više različitim udaljenosti. Tako je npr. za uočavanje pojave rubnih stanja klastera He_n^4He prilikom adsorpcije na površini cezija, zgodno odrediti razdiobe $P(\rho_{cmi}, z)$ atoma He^4 i He^3 kao funkciju udaljenosti z atoma od površine supstrata te udaljenosti $\rho_{cmi} = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{cm}|$ njihovih ortogonalnih projekcija $\vec{\rho}_i$ od ortogonalne projekcije CM-a $\vec{\rho}_{cm}$ na površinu supstrata. Takve nam razdiobe omogućavaju bolji uvid u strukturu klastera. Nadalje smo pomnožili udaljenost projekcija ρ_{cmi} s predznakom $\text{sgn}(x_i - x_{cm})$ kako bismo dobili simetričan pregled razdiobe atoma He^3 u odnosu na klaster He^4 . Na slici 4.18 prikazana je razdioba $P(\rho_{cmi}, z)$ za klaster $\text{He}_{40}^4\text{He}^3$. Konvergencija, odnosno uklanjanje ovisnosti čistih estimatora o probnoj valnoj funkciji, postignuta je za



Crtež 4.18: Razdioba $P(\rho_{\text{cm}i}, z)$ atoma ${}^4\text{He}$ (sredina) i ${}^3\text{He}$ (rub) u klasteru ${}^4\text{He}_{40}{}^3\text{He}$ na Cs prikazana je kao funkcija udaljenosti od centra mase u ravnini površine $\rho_{\text{cm}i} = |\vec{\rho}_i - \vec{\rho}_{\text{cm}}|$ i udaljenosti od površine z . Rezultati su procijenjeni adsorpcijskim modelom CCZ [27] i normirani na broj atoma odgovarajuće vrste. Odabran je $\Delta\rho_{\text{cm}i} = 0.5 \text{ \AA}$ i $\Delta z = 0.25 \text{ \AA}$.

blokove od $N_k = 5000$ koraka. Primjetno je kako ${}^3\text{He}$, zbog manje mase, preferira boraviti duž kontaktne linije klastera ${}^4\text{He}$ sa supstratom.

4.4.3 Procjena greške

Standardna devijacija srednje vrijednosti $\langle f \rangle$, izračunate iz skupa nezavisno dobivenih mjerena $\{f_i : 1 \leq i \leq n, i \in \mathbb{N}\}$, dana je izrazom

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (f_i - \langle f \rangle)^2} = \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{n-1}}. \quad (4.132)$$

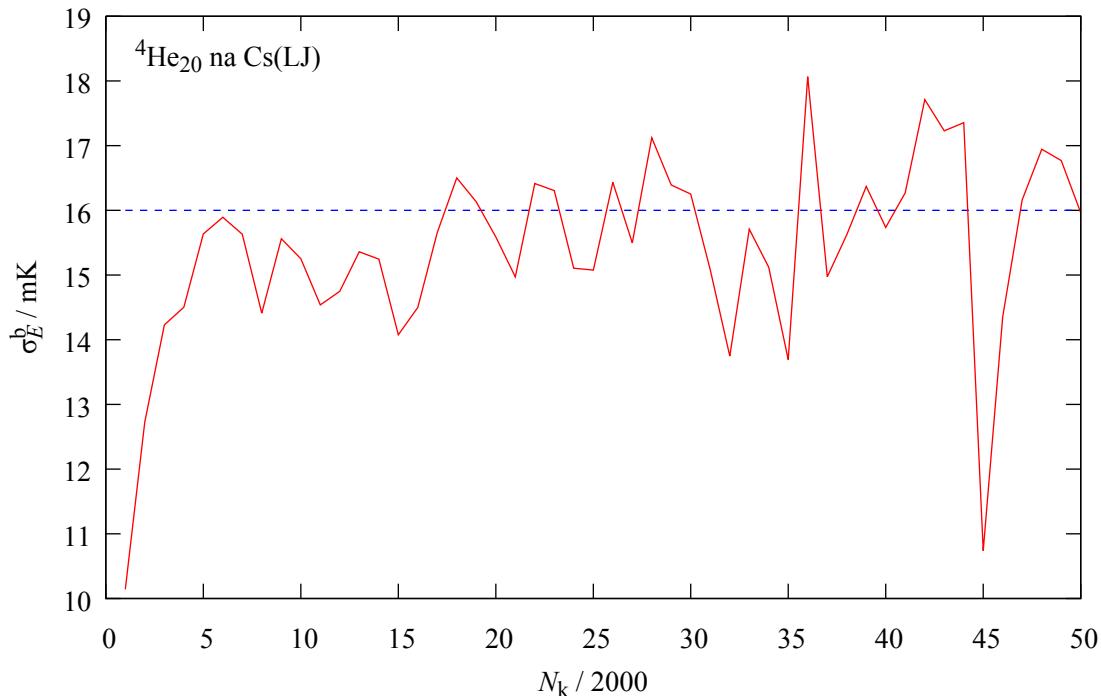
Međutim, na ovaj način ne možemo direktno procijeniti grešku veličine $\langle f \rangle$. Naime, u VMC i DMC simulacijama novi položaj šetača uvijek određujemo na osnovu prethodnog kombinacijom stohastičkih i determinističkih pomaka. Stoga su dobiveni podaci u nekoj mjeri korelirani, dakle, nisu nezavisni. Grupiranjem niza koraka u blokove (4.32) i pohranom prosječnih vrijed-

nosti dobivenih u pojedinom bloku

$$\underbrace{f_1 \equiv f(k=1) \boxed{f_2} \cdots \cdots \boxed{f_{N_k}}}_{\sum_{i=1}^{N_k} f_i / N_k} \underbrace{\boxed{f_{N_k+1}} \cdots \cdots \boxed{f_{2N_k}} \cdots \cdots \boxed{f_{(N_b-1)N_k+1}} \cdots \cdots \boxed{f_{N_bN_k}}}_{\sum_{i=(N_b-1)N_k+1}^{N_bN_k} f_i / N_k} \quad (4.133)$$

$$f(b=1) \equiv f_1^b = \sum_{i=1}^{N_k} f_i / N_k \quad f_2^b = \sum_{i=N_k+1}^{2N_k} f_i / N_k \quad f_{N_b}^b = \sum_{i=(N_b-1)N_k+1}^{N_bN_k} f_i / N_k$$

moguće je stvoriti uzorak statistički nezavisnih podataka ako je blok dovoljno velik. Primjenom (4.132) na $\{f_i^b : 1 \leq i \leq N_b\}$ dobivamo $\sigma_f^b(N_k)$ koja za dovoljno velik N_k postaje σ_f . Nekada početno postavljena duljina bloka nije dovoljna za uklanjanje korelacije. Stoga je potrebno napraviti dodatno blokiranje kako bi se ispitala ovisnost $\sigma_f^b(N_k)$. Za tu provjeru možemo koristiti već izračunate vrijednosti f_i^b i njih blokirati u redom sve veće i veće blokove. Usrednjavanjem vrijednosti unutar n blokova, dobivamo iste podatke koje bismo dobili pokretanjem simulacije za n puta veći N_k . Iz grafičkog prikaza ovisnosti $\sigma_f^b(N_k)$ možemo zaključiti prema kojoj vrijednosti σ_f konvergira greška. Greške podataka prikazanih na crtežima glave 4 određene su metodom blokiranja.



Crtež 4.19: Blokiranjem je procijenjena greška DMC energije samovezanja klastera ${}^4\text{He}_{20}$ adsorbiranog na ceziju (Cs). Korišteni su potencijali: HFDB model za He-He interakciju i LJ model za adsorpciju helija na Cs [27]. Rezultati su dobiveni DMC simulacijom s parametrima $N_w = 2 \cdot 10^4$, $N_k = 2000$, $N_b = 500$ i $\Delta\tau = 0.4 \text{ kK}^{-1}$.

Primjer procjene greške blokiranjem prikazan je na crt. 4.19. Izračunate su standardne devijacije DMC-om određenih energija samovezanja $E_{\text{DMC}}(\Delta\tau = 0.4 \text{ kK}^{-1})$ za klaster ${}^4\text{He}_{20}$, adsorbiran na površini cezija. Podaci, koje je pohranila DMC simulacija, već su bili blokirani. Naime, nakon svakog bloka i simulacija je pohranila vrijednost energije E_i koja je do-

bivena usrednjavanjem energija izračunatih tijekom svih koraka bloka. Korišteni su blokovi od 2000 koraka. Time nije zagarantirana nekoreliranost pohranjenih podataka. Stoga su početno blokirani podaci dodatno grupirani u nove blokove čije duljine N_k odgovaraju višekratnicima početne duljine od 2000. Za svaki N_k određen je $\sigma_E^b(N_k)$ primjenom relacije (4.132) na podatke dobivene prema (4.133). Konvergencija greške prikazana je na crt. 4.19. Primjetno je kako greška, povećanjem duljine bloka, raste te nakon $N_k = 5 \cdot 2000$ počinje oscilirati oko iste vrijednosti, odnosno konvergira prema $\sigma_E = 16 \text{ mK}^{-1}$. Dakle, uklanjanjem korelacije greška se povećala za 60% u odnosu na onu koju daju početno grupirane vrijednosti, $\sigma_f^b(2000)$.

4.5 Zadaci

Zadatak 4.9.

Provodenjem DMC simulacije, čiji je algoritam dan u pgl. 4.3.4, provjerite točnost VMC predikcija za sustav iz primjera 4.4.. Ispitajte efikasnost DMC algoritma korištenjem probne valne funkcije s dvostruko manjim parametrom β . Kolike energije predviđa VMC za takav parametar? Uspijeva li DMC ispraviti probnu valnu funkciju, odnosno dovesti sustav u osnovno stanje? Bi li DMC u ovom slučaju bio jednako efikasan kad bismo umjesto probne valne funkcije (4.12) koristili (4.27)?

Zadatak 4.10.

Provedite DMC simulacije za sustave dane u zadacima 4.1., 4.2., 4.3. i 4.4. koristeći VMC-optimalne parametre ta za izbor nekih drugih vrijednosti za parametre.

- Kako se slažu VMC te DMC procjene energije osnovnog stanja. Greške procijenite metodom blokiranja. Vodite računa o proizvoljno odabranim parametrima.
- Srednje udaljenosti, srednju potencijalnu energiju te razdiobu udaljenosti dane čestice procijenite korištenjem čistih i miješanih estimatora. Razlikuju li se usporedbe. Jesu li spomenute razlike korelirane s razlikama VMC i DMC procjena energije osnovnog stanja?

Zadatak 4.11.

Promotrite sustav iz zadatka 4.6..

- Prilagodite VMC kod tako da lokalnu energiju u slučaju HFDB interakcije računa kao u primjeru 4.5. za dvočestičnu korelacijsku funkciju oblika (4.27), a u slučaju modela kvadratne potencijalne jame kao u primjeru 4.6.. Usporedite rezultate.
- Odredite energije osnovnog stanja koristeći difuzijski Monte Carlo čiji je psudokod dan u pgl. 4.3.4. Ponovno usporedite rezultate.
- Odredite srednju potencijalnu energiju. Koje estimatore ima smisla koristit?

4.6 Kvantni Monte Carlo integrala po stazama

Do sada razmatrane metode kvantnog Monte Carla prikladne su za rješavanje problema na apsolutnoj nuli. Sada ćemo razmotriti metodu koja nam omogućava proračun termalnih osobina kvantnih sustava.

P. Dirac predložio je formulaciju kvantne mehanike preko integrala po stazama [52], koju je dalje temeljito razvio Feynmann [53]. Ako želimo znati amplitudu vjerojatnosti da se materijalna točka koja se nalazi u točki x_i u trenutku t_i nađe u točki x_f u trenutku t_f sve što treba napraviti je pointegrirati po svim mogućim stazama koje povezuju te dvije točke s težinskim faktorom, koji je određen klasičnom akcijom S , za svaku stazu,

$$\langle x_f, t_f | x_i, t_i \rangle = \int \mathcal{D}x(t) e^{iS[x(t)]/\hbar}. \quad (4.134)$$

U prethodnom je izrazu $S = \int_{t_i}^{t_f} dt L_{kl}$, gdje je klasičan Lagrangian L_{kl} dan kao razlika kinetičke i potencijalne energije. Uobičajena pokrata \mathcal{D} stoji za sve staze i odgovarajuću normu.

Vidjet ćemo kako ova metoda omogućava povezivanje kvantne mehanike čestica, koje se gibaju u prostoru s d dimenzija, s klasičnom statsitičkom mehanikom odgovarajućeg sustava u $d + 1$ dimenziji. Dodatna dimenzija može se promatrati kao imaginarno vrijeme kvantnog sustava. Monte Carlo integral po stazama (*path integral Monte Carlo* - PIMC) tada koristi metode klasičnog Monte Carla da bi proračunao osobine kvantnog sustava na konačnim temperaturama.

Promotrimo sustav od N čestica u 3 dimenzije koji je opisan Hamiltonijanom (4.1)

$$\mathcal{H} = -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}). \quad (4.135)$$

Formalno, rješenje u koordinatnoj aproksimaciji možemo napisati u obliku

$$\Psi(\vec{R}, t) = \langle \vec{R} | e^{-it\mathcal{H}/\hbar} | \Psi \rangle \quad (4.136)$$

Dvije osobine ovog formalnog rješenja čine računalnu Monte Carlo implementaciju nepraktičnom. Prvo, eksponent je kompleksan i stoga se ne može koristiti kao funkcija gustoće vjerojatnosti. Drugo, \mathcal{H} je kvantno-mehanički operator u beskonačno dimenzionalnom prostoru, a operatori kinetičke i potencijalne energije ne komutiraju.

Prvi je korak stoga uvođenje imaginarnog vremena, kao u slučaju DMC metode, $\tau = -it$. Nadalje, ostvaruje se veza sa statističkom mehanikom preko uvođenja partijske funkcije.

$$Z(\beta) = \int d\vec{R} \langle \vec{R} | e^{-\tau\mathcal{H}/\hbar} | \vec{R} \rangle = \text{Tr} e^{-\beta\mathcal{H}}, \quad (4.137)$$

gdje je $\beta = \tau/\hbar$. Ova partijska funkcija definira kvantu statističku mehaniku sustava na temperaturi $kT = 1/\beta = \hbar/\tau$. Operator $\rho = e^{-\beta\mathcal{H}}$ naziva se termalna matrica gustoće. Za precizan kvantni Monte Carlo algoritam potrebno je još riješiti problem nekomutativnosti kinetičke i po-

tencijalne energije. Navedeno se postiže zamjenom konačnog vremena τ s nizom od M malih vremenskih koraka iznosa $\Delta\tau = \tau/M$. U svakom od $M-1$ međukoraka i umetne se potpuni skup svojstvenih stanja operatora položaja

$$\mathbf{1} = \int d\vec{R}_i |\vec{R}_i> <\vec{R}_i|, \quad i = 1, 2, \dots, M-1 \quad (4.138)$$

Na taj se način partijska funkcija rastavlja duž vremenskog smjera u M segmenata duljine $\Delta\tau$

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int d\vec{R} <\vec{R}|e^{-\tau\mathcal{H}/\hbar}|\vec{R}> \\ &= \int d\vec{R}_0 \int d\vec{R}_1 \dots \int d\vec{R}_{M-1} <\vec{R}_0|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}/\hbar}|\vec{R}_{M-1}> \dots \\ &\quad \times <\vec{R}_2|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}/\hbar}|\vec{R}_1> <\vec{R}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}/\hbar}|\vec{R}_0>, \end{aligned} \quad (4.139)$$

gdje integracija preko $\vec{R}_M = \vec{R}_0 = \vec{R}$ predstavlja djelovanje operatora traga.

Ako dalje primijenimo BCH formulu (4.50) na operatore $\mathcal{A} = -\Delta\tau\mathcal{T}/\hbar$ i $\mathcal{B} = -\Delta\tau\mathcal{V}/\hbar$ vidimo da su komutatori koji se pojavljuju u BCH formuli reda veličine $(\Delta\tau)^2$ i višeg. Stoga se u granici jako malog $\Delta\tau$ te korekcije zanemaruju, što je poznato pod nazivom primitivna aproksimacija (PA).

Navedena aproksimacija omogućava jednostavan proračun kinetičkih i potencijalnih članova, što možemo vidjeti na primjeru prvog koraka

$$<\vec{R}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{H}/\hbar}|\vec{R}_0> \simeq <\vec{R}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{T}/\hbar}e^{-\Delta\tau\mathcal{V}/\hbar}|\vec{R}_0> = <\vec{R}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{T}/\hbar}|\vec{R}_0> e^{-\Delta\tau\mathcal{V}(\vec{R}_0)/\hbar}. \quad (4.140)$$

Matrične elemenente operatora kinetičke energije proračunavamo tako da ubacimo dva potpuna skupa svojstvenih stanja operatora impulsa

$$\begin{aligned} <\vec{R}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{T}/\hbar}|\vec{R}_0> &= \int d\vec{P}_0 \int d\vec{P}_1 <\vec{R}_1|\vec{P}_1> <\vec{P}_1|e^{-\Delta\tau\mathcal{T}/\hbar}|\vec{P}_0> <\vec{P}_0|\vec{R}_0> \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar\Delta t}\right)^{Nd/2} \exp\left[-\frac{m\Delta\tau}{2\hbar} \sum_i \left(\frac{\vec{r}_{i1} - \vec{r}_{i0}}{\Delta\tau}\right)^2\right], \end{aligned} \quad (4.141)$$

gdje smo u prethodnom izrazu radi jednostavnosti pretpostavili da svih N čestica ima istu masu $m_i = m$. Vidimo da smo dobili, kao u slučaju Greenove funkcije kinetičkog dijela u DMC algoritmu (4.56), $3N$ Gaussijan.

4.6.1 Klasično-kvantni izomorfizam

Primjenom primitivne aproksimacije vidimo da se partijska funkcija može u potpunosti napisati preko klasičnih varijabli, bez eksplisitnih kvantno-mehaničkih operatora:

$$Z(\beta) \simeq \left(\frac{m}{2\pi\hbar\Delta t} \right)^{MNd/2} \int d\vec{R}_0 \int d\vec{R}_1 \dots \int d\vec{R}_{M-1} \\ \times \exp \left\{ \frac{\Delta\tau}{\hbar} \sum_{j=0}^{M-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j}{\Delta\tau} \right)^2 + \mathcal{V}(\vec{R}_j) \right] \right\}. \quad (4.142)$$

Argument eksponencijalne funkcije možemo prepoznati kao klasičnu akciju u imaginarnom vremenu (npr. pogledati direktni izvod za jednu dimenziju u Ref. [54]).

Izraz

$$\sum_{j=0}^{M-1} \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\vec{R}_{j+1} - \vec{R}_j}{\Delta\tau} \right)^2 + \mathcal{V}(\vec{R}_j) \right] \quad (4.143)$$

u završnom izrazu za partijsku funkciju možemo interpretirati i kao funkciju potencijalne energije za sustav od MN klasičnih čestica s koordinatama \vec{R}_j , svake od N kvantnih čestica za svaki od M imaginarnih vremenskih koraka.

N čestica vezano je u svakom vremenskom koraku potencijalnom energijom V kvantnog problema, dok su čestice u susjednim vremenskim koracima vezane silama klasičnog harmonijskog oscilatora. Na taj se način kvantni problem mapira u klasičan problem polimera. Svaka kvantna čestica postaje polimer kojem broj kuglica raste sa snižavanjem temperature ($\Delta\tau = \hbar/(kTM)$). Susjedne kuglice su povezane s oprugama, a interakcije među kuglicama odvijaju se samo u istom vremenskom koraku (istи indeks j).

Temperatura i volumen sustava su fiksirani pa se sustav može simulirati na isti način kao klasična Monte Carlo simulacija. Potrebno je efikasno uzorkovanje, koje se tipično provodi kao kombinacija pomaka cijelog polimera, pojedinog vremenskog koraka ili nekolicine vremenskih koraka. Pomak cijelog polimera ne mijenja relativne položaje kuglica pa onda ni kinetičku energiju, već samo potencijalnu. Za promjenu kinetičke energije potreban je relativni pomak kuglica u polimeru. Pomaci samo jedne kuglice nisu efikasni, već se obično predlažu pomaci nekoliko susjednih kuglica (*multislice moves*), koji su detaljno opisani u referencama, posebno u [20].

Ključni koraci tipičnog jednostavnog algoritma su

PIMC pseudokod

1. Inicijaliziramo staze kao klasične čestice na rešetki
2. Izaberemo jednu kuglicu i uzorkujemo 'novi' položaj.
3. Izračunamo akciju.

4. Prihvaćamo ili odbacujemo pomak u skladu sa

$$A(\vec{R}_{\text{stari}} \rightarrow \vec{R}_{\text{novi}}) = \min \left[1, \frac{e^{-S(\vec{R}_{\text{novi}})}}{e^{-S(\vec{R}_{\text{stari}})}} \right] \quad (4.144)$$

5. Napravimo "klasičan" pomak cijelog polimera (pomaknemo sve kuglice za isti iznos).
6. Izračunamo potencijalni dio akcije te prihvatićemo ili odbaćemo predloženi pomak.
7. Vratimo se na drugi korak.

Za identične čestice potrebno je međutim primijeniti Bose-Einsteinovu ili Fermi-Diracovi statistiku.

U slučaju bozona, partijska funkcija postaje

$$Z_B = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P}} \int d\vec{R}_0 \dots d\vec{R}_{M-1} \exp \left(\sum_j^M S^j \right), \quad (4.145)$$

gdje \mathcal{P} označava permutacije čestica, a S^j predstavlja akciju za j -ti vremenski korak. Novi rubni uvjer za zatvaranje staze sada je $\mathcal{P}\vec{R}_m = \vec{R}_0$. Svi članovi matrice gustoće pozitivni su pa ih možemo uzorkovati. Slučajan hod sada se odvija po prostoru staza i prostoru permutacija. To dovodi do spajanja polimera. Dugački permutacijski ciklusi znak su suprafluidnosti. Više detalja moguće je naći u referencama, osobito [20]. Uzorkovanje permutacija pokazuje se vrlo izazovnim za veći broj čestica. Pred desetak godina, predložen je WORM algoritam [55] koji omogućava postizanje dugačkih permutacijskih ciklusa i tako puno efikasniji proračun suprafluidnosti i udjela kondenzata.

U slučaju fermiona ponovo se susrećemo s problemom predznaka. U direktnoj fermionskoj metodi također se sumira preko svih permutacija, ali tako da se neparne permutacije množe s -1. Pokazalo se da takva direktna metoda ima mnoštvo problema radi poništavanja pozitivnih i negativnih permutacija. Zbog toga se omjer signala i šuma brzo približava nuli, odnosno računalno vrijeme potrebno za postizanje dane točnosti raste eksponencijalno s veličinom sustava i snižavanjem temperature. Kao i u slučaju DMC simulacija koristi se naziv 'problem predznaka'. Također, i u ovom slučaju postoje aproksimativne metode čvrstih čvorova ili faze [56].

Literatura

- [1] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge Mass., 1992.).
- [2] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt i C. C. K. Wong, Mol. Phys. **61**, 1487 (1987).
- [3] A. Chizmeshya, M. W. Cole i E. Zaremba, J. Low Temp. Phys. **110**, 677 (1998).
- [4] H. Gould, J. Tobochnik, W. Christian, *An introduction to Computer Simulation Methods, Application to Physical Systems*, 3.rd ed. 2007 Pearson Education, Inc., publishing as Addison Wesley, 1301 Sansome St., San Francisco, CA 94111.
- [5] N.J. Giordano, H. Nakanishi, *Computational Physics*, 2nd ed. 2006 Pearson Education, Inc.
- [6] D. P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, 2nd ed. 2005, Cambridge University Press
- [7] Open Source Physics Project: Java Simulations for Statistical and Thermal Physics (<http://www.opensourcephysics.org/>)
- [8] N. Metropolis, A. W. Rosembluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller i E. W. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [9] Monte Carlo Codes, Tools and Algorithms, Molecular Simulation, **39**, Issue 14-15 (2013).
- [10] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, (Oxford University Press Inc., New York 1993)
- [11] D. Frenkl, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, Academic Press 2002.
- [12] B.L. Hammond, W. A. Lester, P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.
- [13] *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms* Johannes Grotendorst, Dominik Marx, Alejandro Muramatsu (editors), NIC Series Volume 10, Winter School, 25 February - 1 March 2002.
- [14] V. Apaja, *Monte Carlo Methods*, predavanja na Johannes Kepler Universität, Linz, Austria (2005); prošireno na University of Jyväskylä, Finland, (2008./2009.)

- [15] J. Boronat, "Monte Carlo simulations at zero temperature: Helium in one, two and three dimensions", 2. poglavljje knjige *Advances in Quantum Many-Body Theory-Vol. 4: Microscopic approaches to quantum liquids in confined geometries*, 21-34. str., World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004.
- [16] W. A. Lester Jr., L. Mitas, B. Hammond, Chem. Phys. Lett. **478** 1 (2009).
- [17] J. Kolorenč, L. Mitas, Rep. Prog. Phys. **74** 026502 (2011)
- [18] B. M. Austin, D. Y. Z., and W. A. Lester Jr., Chem. Rev., **112** 263–288 (2012).
- [19] L. Pollet, Rep. Prog. Phys. **75**, 094501 (2012).
- [20] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67** 279 (1995).
- [21] P. J. Mohr, B. N. Taylor i D. B. Newell (2011), "The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants" (web verzija 6.0). Autori baze: J. Baker, M. Douma i S. Kotochigova, URL: <http://physics.nist.gov/constants>, [petak, 22.07.2011. 10:04:27 EDT]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.
- [22] J. H. Freed, J. Chem. Phys. **72**, 1414 (1980).
- [23] M. J. Jamieson, A. Dalgarno i L. Wolniewicz, Phys. Rev. A **61**, 042705 (2000).
- [24] H-K. Chung i A. Dalgarno, Phys. Rev. A **66**, 012712 (2002).
- [25] G. Das, A. F. Wagner i A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **68**, 4917 (1978).
- [26] I. Khan i B. Gao, *Variance minimization variational Monte Carlo method*, ArXiv Physics e-prints, physics/0701223 (2007).
- [27] P. Stipanović, *Stabilnost i univerzalnost malih kvantnih klastera te adsorpcijski utjecaji grafena i cezija na osnovno stanje malih klastera helija*, doktorski rad, Zagreb, 2015.
- [28] L. Vranješ Markić, P. Stipanović, I. Bešlić i R. E. Zillich, Phys. Rev. B **88**, 125416 (2013).
- [29] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić i T. Martinić, J. Low Temp. Phys. **166**, 68 (2012).
- [30] L. Vranješ i S. Kilić, Phys. Rev. A **65**, 042506 (2002).
- [31] S. Kilić i L. Vranješ, Physica B **329-333**, 270 (2003).
- [32] P. Stipanović, L. Vranješ Markić, I. Bešlić i J. Boronat, Phys. Rev. Lett. **113**, 253401 (2014).

- [33] L. Vranješ Markić, *Dimeri, trimeri i tetramer helija u dvodimenzionalnom i kvazi-dvodimenzionalnom prostoru*, doktorska disertacija, Zagreb, 2002.
- [34] I. Bešlić, *Osnovno stanje klastera helija i spin-polariziranog vodika*, doktorska disertacija, Zagreb, 2010.
- [35] S. Kilić, E. Krotscheck i R. Zillich, J. Low Temp. Phys. **116**, 245 (1999).
- [36] D. Blume, B. D. Esry, C. H. Greene, N. N. Klausen i G. J. Hanna, Phys. Rev. Lett. **89**, 163402 (2002).
- [37] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, J. Chem. phys. **131**, 244506 (2009).
- [38] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, J. Chem. Phys. **128**, 064302 (2008).
- [39] I. Bešlić, L. Vranješ Markić i J. Boronat, Journal of Physics: Conference Series, **150**, 032010 (2009).
- [40] J. W. Lee i G. D. Stein, J. Phys. Chem. **91**, 2450 (1987).
- [41] M. Boyukata i Z. B. Guvenc, Braz. J. Phys. **36**, 720 (2006).
- [42] H. F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1959).
- [43] R. M. Wilcox, J. Math. Phys. **8**, 962 (1967).
- [44] S. A. Chin, Phys. Rev. A **42**, 6991 (1990).
- [45] M. Suzuki, J. Math. Phys. **32**, 400 (1991).
- [46] J. Auer, E. Krotscheck i S. A. Chin, J. Chem. Phys. **115**, 6841, (2001).
- [47] S. M. Rothstein, J. Vrbik i N. Patil, J. Comput. Chem. **8**, 412 (1987).
- [48] J. Boronat i J. Casulleras, Phys. Rev. B **49**, 8920 (1994).
- [49] J. E. Jones, Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463 (1924).
- [50] J. Casulleras i J. Boronat, Phys. Rev. B **52**, 3654 (1995).
- [51] K. S. Liu, M. H. Kalos i G. V. Chester, Phys. Rev. A **10**, 303 (1974).
- [52] P. A. M. Dirac, Rev. Mod. Phys. **17**, 195 (1945).
- [53] R. P. Feynmann, Rev. Mod. Phys. **20**, 367 (1948).
- [54] J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics Revised Edition, 1994., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., poglavlje 2.5

- [55] M. Boninsegni, N. V. Prokof'ev, and B. V. Svitsunov, Phys. Rev. E **74**, 036701 (2006).
- [56] Shumway, J. and D. M. Ceperley, Quantum Monte Carlo Methods in the Study of Nanosstructures,*Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology ,eds. M. Rieth and W. Schommers, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 3, 605-641 (2006) American Scientific Publishers.
- [57] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, London, 2002.
- [58] G. W. F. Drake (urednik), *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, Springer, Würzburg, 2006.
- [59] H-G. Fritzsche, Phys. Status Solidi B **143**, K11 (1987).
- [60] M. Barranco, R. Guardiola, S. Hernández, R. Mayol, J. Navarro i M. Pi, J. Low Temp. Phys. **142**, 1 (2006) te pripadne reference.

A

Newman i Ziff algoritam

Cilj je algoritma pronalaženje nakupina različite veličine za danu vrijednosti vjerovatnosti zauzeća pojedinog mesta rešetke p . Cijeli kod u java programskom jeziku dan je u referenci [4].

Počinjemo s praznom rešetkom i dok slučajno zauzimamo pojedina mesta rešetke vodimo računa o pripadnosti nakupinama. Kad neko mjesto postane zauzeto, odredimo postaje li nova nakupina ili susjed neke postojeće nakupine (ili više njih). Po definiciji $p = n/L^2$, gdje je n broj zauzetnih mesta pa se p povećava za $1/L^2$ svaki put kad se pojedino mjesto zauzme, sve dok se ne postigne željena vrijednost.

Algoritam je ukratko dan sa:

Newman-Ziff algoritam

1. Proračunamo red zauzimanja. Jedan način na koji možemo zauzimati mesta je njihovo biranje na slučajan način sve dok ne pronađemo neko koje nije zauzeto. Ova procedura postaje neefikasna kad većina mesta postane zauzeta. Umjesto toga, redoslijed kojim se mesta zauzimaju zapišu se u polje $\text{red}[]$. Pritom redoslijed generiramo slučajnom permutacijom cijelih brojeva od 0 do $N-1$. Na primjer, $\text{red}[0]=3$ znači da mjesto 3 zauzimamo prvo.
2. Mesta se zauzimaju po prethodno određenom redoslijedu. Kad se novo mjesto doda, provjeravaju se svi njegovi susjedi. Tako se odredi je li novo mjesto izolirana nakupina (svi susjedi su mu prazni) ili se pridružuje jednoj ili više postojećih nakupina.
3. Određujemo nakupine. Nakupine se organiziraju u strukturu nalik stablu, pri čemu se jedno mjesto svake nakupine označava kao *korijen*. Sva mesta u danoj nakupini, osim korijena, pokazuju na drugo mjesto u istoj nakupini. To omogućava da se do korijena može doći rekursivno slijedeći pokazivače (poveznice na indeks polja). Pokazivači se zapisuju u polje *roditelj*. Za spajanje dvije nakupine dodajemo pokazivač iz korijena manje nakupine u korijen veće. Veličinu nakupine zapisujemo kao *-roditelj[korijen]*

12	13	14	15
8	9	10	11
4	5	6	7
0	1	2	3

12	13	14	15
8	9	10	11
4	5	6	7
0	1	2	3

12	13	14	15
8	9	10	11
4	5	6	7
0	1	2	3

12	13	14	15
8	9	10	11
4	5	6	7
0	1	2	3

Crtež A.1: Ilustracija Newman-Ziff algoritma. Mjesta se zauzimaju po redoslijedu 3,7,4,5,..

Na Crt. A.1 prikazana je 4×4 rešetka. Redoslijed kojim se mjesta zauzimaju dan je 3,7,4,5,6,.. i na slici se vidi ako idemo od gornjeg lijevog kvadrata u smjeru kazaljke na satu.

- Prvo zauzima mjesto 3 pa je $\text{red}[0] = 3$. Kako je to prvo mjesto koje se zauzima ono označavamo kao korijen. $\text{roditelj}[3]=-1$
- Zatim je $\text{red}[1] = 7$. Za početak se stavi $\text{roditelj}[7]=-1$, a onda se krene provjeravati susjede. Mjesta 11 i 6 nisu zauzeta ($\text{roditelj}[11] = \text{roditelj}[6] = \text{PRAZNO}$), ali mjesto 3 jeste pa treba spojiti dvije nakupine. Stoga stavimo $\text{roditelj}[7] = 3$, što znači da mjesto 7 pokazuje na mjesto 3. Također, postavlja se $\text{roditelj}[3] = -2$, što znači da je nakupina veličine 2.
- Zatim se zauzimaju mjesta 4 i 5 i oni također formiraju nakupinu veličine 2...

B

Klasteri

Klasteri [57, 58] su, u fizici, agregati konačno mnogo istovrsnih ili različitih jedinki, od dvije do nekoliko milijuna. Formiraju vezan sustav ako je energija sustava negativna; odnosno metastabilan sustav koji nije efektivno vezan ako je energija sustava viša ili jednaka zbroju energija njegovih podsustava. U atomskoj i molekularnoj fizici atomi ili molekule su jedinke koje čine klaster. Klasteri su formalno slični molekulama, a od njih se razlikuju po tome što mogu formirati vezani sustav proizvoljnog broja jedinki. Dvije jedinke, odnosno dva monomera čine sustav koji nazivamo dimer, tri trimer, četiri tetramer, pet pentamer,... Broj odgovarajućih jedinki A u klasteru, kao i u molekulama, označavamo indeksom n , A_n . Klasteri mogu biti čisti A_n ili miješani $A_n B_m \dots$. Veličinu klastera definiramo preko ukupnog broja jedinki pa pod „povećanjem klastera” podrazumijevamo dodavanje jedinki. Kako bi se izbjegle nejasnoće, za njegovu „prostornu veličinu”, koristimo pojam širina klastera, odnosno širenje ili skupljanje.

Dakle, klasteri predstavljaju prijelazne forme materije između atoma ili molekula i njihovih odgovarajućih *bulk* formi¹. Klasteri na okupu drže iste veze kao *bulk* sustave, kovalentne, vodikove, metalne, ionske te, nama ovdje posebno interesantne, van der Waalsove interakcije. Unatoč tome, svojstva im se, zbog konačnog broja čestica, često razlikuju od *bulk* sustava. Razlikuju se od *bulk* formi, također i zbog većeg udjela površinskih atoma [57, 58] koji imaju manji broj susjednih atoma u odnosu na unutrašnje atome, odnosno koji ostvaruju manji broj snažnijih interakcija. Povećanjem veličine klastera, taj se udjel smanjuje prema *bulk* vrijednosti. Tako npr. za klasteri Ar_n , u kojima su atomi argona oko središnjeg atoma poslagani u grozdove ikosaedarske simetrije [40, 59], udjel površinskih atoma za $n = 13, 55, 137$ iznosi redom $12/13$, $42/55$, $82/137$. U jednu je ruku konačan broj atoma krivac neslaganja sa svojstvima *bulk* sustava, a u drugu nam zato nudi bogatstvo novih stanja. Dodavanje jedinki, omogućuje nam promatranje prijelaza prema *bulk* karakteristikama. Međutim, ti prijelazi nisu uvijek jednoliki te su neka svojstva značajno izražena za magične brojeve jedinki. Npr. za $n = 2, 8, 20, 40, \dots$ pojavljuju se izrazito stabilni klasteri A_n nekog alkalijskog elementa A kojeg karakterizira jedan valentni elektron što znači da za navedene n bivaju popunjene glavne ljudske [57].

¹*Bulk* svojstva (prema engleskom) - svojstva dijela velikog volumena koja ne ovise o površini koja zatvara taj volumen. Idealno, *bulk* forme predstavljaju termodinamičku granicu, u 3 dimenzije broj čestica $N \rightarrow \infty$ i volumen $V \rightarrow \infty$, a $\rho = N/V = \text{konstanta}$.

Klastere, u kojima su izraženi kvantni efekti poput tuneliranja, nultog gibanja, kvantizacije, nazivamo kvantni klasteri. Za klastere, koji se ponašaju nalik tekućinama, kažemo da imaju tekuću strukturu; a za one, čije je ponašanje slično krutinama, kažemo da imaju krutu strukturu iako se struktura precizno definira tek u termodinamičkoj granici. Klasteri pokazuju uglavnom ponašanje slično krutinama, a dodavanjem jedinki često mijenjaju strukture [40, 41]. U iznimke, koje se ponašaju nalik tekućinama, spadaju npr. klasteri izotopa helija i spin-polariziranog (\downarrow) vodika.

Klasteri su proučavani i eksperimentalno i teorijski, kako u slobodnom 3D prostoru, tako i u ograničenjima nametnutima nekim vanjskim utjecajima poput adsorpcije. **Adsorpcija** je proces u kojemu čestice plina ili tekućine, odnosno adsorbati (atomi, molekule ili ioni) bivaju privučeni na površinu krutog tijela (supstrat). Može biti fizikalna (fizisorpcija) ili kemijska (kemisorpcija). Fizisorpcija označava slabo vezanje s površinama, čestice su privučene na površinu fizikalnim silama poput van der Waalsove. Fizisorpcijom se svaki adsorbat može adsorbirati na svaki supstrat ako je temperatura supstrata dovoljno niska, odnosno tlak adsorbata dovoljno velik. Pri fizisorpciji elektronska struktura adsorbata i supstrata biva slabo perturbirana. Kemisorpcija označava jače vezanje, čestice su vezane uz površinu kemijskim vezama specifičnim samo za određene interagirajuće čestice. Za razliku od fizisorpcije, zbiva se i na višim temperaturama, a ostvaruje samo između određenih adsorbata koji uspostavljaju kemijske veze sa supstratom. Zbog kontinuma interakcijskih jačina, u praksi je granična linija subjektivna, dakle, nejedinstvena.

Nadalje klasteri su proučavan i u reduciranim dimenzijama poput dvodimenzionalnog (2D) te kvazi-2D prostora. Npr. adsorpcijom helija na različitim supstratima, mogu se formirati sustavi različitih dimenzija. Tako se adsorpcijom na površinama mogu formirati približno 2D sustavi poput filma helija, a adsorpcijom na ugljikovim nanocjevčicama jednodimenzionalni (1D) sustavi dok suprafluidne helijeve kapljice možemo smatrati nedimenzionalnim (0D) sustavom. K tome je promatran i protok helija kroz kapilare, istraživano je njegovo ponašanje u poroznim materijalima te u ograničenjima koja mogu biti nametnuta raznim vanjskim potencijalima. Pregled teorijskih istraživanja helija, u slobodnom prostoru i adsorbiranih na površinama, do 2006. dan je u literaturi [60].

C

Varijacijski princip

Rješavanjem stacionarne Schrödingerove jednadžbe

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{C.1})$$

za sustav čiji je Hamiltonian \mathcal{H} dobivamo vlastite energije E_m i vlastite vektore $|\Upsilon_m\rangle$ za stanje m , dakle

$$\mathcal{H} |\Upsilon_m\rangle = E_m |\Upsilon_m\rangle . \quad (\text{C.2})$$

Kada rješenja nisu lako ili nisu odrediva analitički, tada nam je cilj aproksimativno odrediti energiju E_n za sustav koji se nalazi u stanju $|\Upsilon_n\rangle$ čiji nam analitički oblik u tom slučaju nije poznat. Proizvoljni vektor stanja $|\psi\rangle$ možemo formalno razviti koristeći ortonormiranu bazu vlastitih vektora stanja $\{ |\Upsilon_m\rangle \}$:

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\Psi_m\rangle , \quad \sum_m |c_m|^2 = 1 . \quad (\text{C.3})$$

Tada je srednja vrijednost energije za proizvoljni vektor stanja

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} \rangle_\psi &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle \stackrel{(\text{C.3})}{=} \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \Upsilon_n | \mathcal{H} | \Upsilon_m \rangle \\ &\stackrel{(\text{C.2})}{=} \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \Upsilon_n | E_m | \Upsilon_m \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \langle \Upsilon_n | \Upsilon_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 \stackrel{(\text{C.3})}{=} E_0 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Dakle, prava valna funkcija osnovnog stanja Υ_0 daje najnižu energiju,

$$E_0 = \int \Upsilon_0^*(\vec{R}) \mathcal{H} \Upsilon_0(\vec{R}) d\vec{R} \leq \int \psi^*(\vec{R}) \mathcal{H} \psi(\vec{R}) d\vec{R} . \quad (\text{C.5})$$

Cilj je, mijenjajući (varirajući) probnu valnu funkciju $\psi_0(\vec{R})$, dobiti što nižu energiju, odnosno odrediti gornju granicu energije osnovnog stanja. Time je problem određivanja energije osnovnog stanja sveden na odabir parametarski ovisnog i fizikalno smislenoga oblika probne

valne funkcije u ovisnosti o malom broju parametara te potom određivanje onih parametara koji daju minimum očekivane vrijednosti energije. Pod fizikalno smislenim oblikom podrazumijeva se takva probna valna funkcija da vjerojatnost nalaženja čestice u području Ω , odnosno $\int_{\Omega} \psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})d\vec{R}$ NIJE:

- $\gg 0$ tamo gdje za potencijalnu energiju vrijedi $V(\vec{R} \in \Omega) \gg 0$;
- 0 gdje je potencijal slabo odbojan, odnosno gdje postoji vjerojatnost nalaženja čestice.

Međutim, važno je naglasiti da na ovaj način možemo odrediti samo gornju granicu energije osnovnog stanja jer nam ništa ne garantira da odabrani oblik ψ možemo mijenjanjem parametara transformirati u Υ_0 .

Analogna se procedura može primijeniti na određivanje preostalih svojstvenih vrijednosti tražeći parametre koji minimiziraju vrijednosti integrala

$$\int \psi_n^*(\vec{R})\mathcal{H}\psi_n(\vec{R})d\vec{R} \quad (\text{C.6})$$

uz uvjete ortonormiranosti

$$\int \psi_n^*(\vec{R})\psi_m(\vec{R})d\vec{R} = \delta_{nm} \quad (\text{C.7})$$

za $m \leq n$.

D

Pravokutna potencijalna jama

Schrödingerova jednadžba

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) + V(r) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{D.1})$$

opisuje gibanje fiktivne čestice reducirane mase dimera $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ u različitim modelima sferno-simetričnog potencijala $V(\vec{r}) = V(r)$. Stoga je valna funkcija osnovnog stanja $\Upsilon_0(\vec{r}) = \psi(r) Y_{l=0, m=0}(\vartheta, \varphi)$, do na konstantni faktor kugline funkcije $Y_{0,0} = (4\pi)^{-1/2}$, jednak radikalnoj valnoj funkciji

$$\psi(r) = \sqrt{4\pi} \Upsilon_0(r) . \quad (\text{D.2})$$

Dakle, problem određivanja karakteristika osnovnog stanja sveo se na rješavanje jednostavnije jednodimenzionalne diferencijalne jednadžbe

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} [r\psi(r)] + [V(r) - E] [r\psi(r)] = 0 . \quad (\text{D.3})$$

Za realistične modele potencijala interakcije $V(r)$, ta je diferencijala jednadžba lako rješiva numerički [1] dok su analitička rješenja ostvariva samo za neke jednostavne modele interakcije poput pravokutne potencijalne jame RoVo (4.29) skicirane na crt. 4.4. U tom je slučaju Schrödingerova jednadžba (D.3), zbog jednostavnog razlomljenog potencijala RoVo, odvojeno u područjima I i II, rješiva analitički do na konstante odredive iz rubnih uvjeta. Valna je funkcija konačna za vezano stanje pa na odvojenim rubovima vrijedi

$$\psi_I(r = 0) \neq 0 , \quad (\text{D.4a})$$

$$\psi_{II}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (\text{D.4b})$$

gdje su indeksima označene domene. Stoga rješenja možemo zapisati u obliku

$$\psi_I(r) = \frac{C_I \sin(k'r)}{r}, \quad (D.5a)$$

$$\psi_{II}(r) = \frac{C_{II} \exp(-kr)}{r}. \quad (D.5b)$$

U zapisu (D.5) korištene su redom pokrate

$$k' \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (V_0 + E)}, \quad (D.6a)$$

$$k \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (-E)}. \quad (D.6b)$$

Korisno je uvesti pokratu koja ih povezuje

$$k_0^2 \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2} V_0 = k'^2 + k^2. \quad (D.7)$$

Zahtjev kontinuiranosti rješenja na granici područja I i II i njihovih derivacija daje sustav jednadžbi

$$\begin{cases} \psi_I(R_0) = \psi_{II}(R_0) \\ \psi'_I(R_0) = \psi'_{II}(R_0) \end{cases}. \quad (D.8)$$

Eliminacijom konstanti C_I i C_{II} , problem se svodi na numeričko rješavanje jednadžbe

$$\tan(k'R_0) = -\frac{k'}{\sqrt{k_0^2 - k'^2}} \quad (D.9)$$

po k' . Tada prema (D.6a), direktno za najmanji k' slijedi energija osnovnog stanja

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k'^2 - V_0. \quad (D.10)$$

Iz rubnih uvjeta (D.8) na granici područja, odredive su konstante C_I i C_{II} , odnosno valna funkcija $\psi(r)$ prema (D.5).



VMC za vodikov atom (kod)

```
/* ======  
-----  
-- _ _ / _ _ _ / _ _ \ _ _ / / / _ _ _ / _ _ _ _ / _ _ _ / / /  
----- \ _ _ / _ _ / / / _ / _ / / _ _ / _ _ / _ _ / / /  
----- / _ _ / / / _ / _ / / _ _ / / _ / _ / / / _ / _ / / /  
/ _ _ / / / \ _ _ / / / / / / / _ _ / / / / / / / /  
-----  
      Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu  
      Stohasticke simulacije u klasicnoj i kvantnoj fizici  
      Varijacijski Monte Carlo :: Osnovno stanje vodikova atoma  
      2011/2012  
Koristene oznake:  
Nb      = broj blokova (number of blocks)  
ib      = indeks bloka , trenutni blok  
Ns      = broj koraka (number of steps)  
is      = indeks koraka , trenutni korak  
Nw      = broj setaca (nuber of walkers)  
iw      = indeks setaca  
NbSkip= broj preskocenih blokova  
E       = lokalna energija  
SwE    = zbroj vrijednosti od E po svim setacima  
SsE    = zbroj srednjih vrijednosti po koracima  
SbE    = zbroj srednjih vrijednosti po blokovima  
accept= brojac prihvacenih koraka  
acc_is= udio prihvacenih koraka  
x       = koordinate položaja setaca  
dx     = promjena koordinate  
dk     = maksimalna duljina koraka  
xp     = koordinate probnog položaja setaca  
rp     = radijvektor probnog položaja  
P      = vjerojatnot nalazenja na položaju x  
Pp    = vjerojatnost nalazenja u probnom položaju  
T      = vjerojatnost prijelaza x -> xp  
Psi   = valna funkcija  
===== */
```

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include "ran1.c"

#define Ns 300 // broj koraka
#define Nw 900 // broj setaca
#define Nb 310 // broj blokova
#define b 1. // parametar probne valne funkcije

main(){
    long idum=(-212);
    int is, ib, iw, k, NbSkip;
    double accept, acc_is, ave_E, sig_E;
    double x[4][Nw+1], xp[4], dk[4], E[Nw+1], P[Nw+1], Psi(double, double);
    double dx, rp, rp2, SwE, SsE, SbE, SbE2, Pp, T;
    FILE *fp0;
    accept=0.; // prihvatanje
    NbSkip=10; // koliko prvih blokova preskociti
    dk[1]=dk[2]=dk[3]=1.5; // maksimalne promjene koordinata
    fp0=fopen("r.dat", "w"); // datoteka za pohranu srednjih vrijednosti
    // inicializacija položaja prema Psi*Psi:
    for(iw=1;iw<=Nw;iw++){
        rp2=0.;
        for(k=1;k<=3;k++){
            x[k][iw]=15.*(ran1(&idum)-0.5);
            rp2=rp2+x[k][iw]*x[k][iw];
        }
        rp=sqrt(rp2);
        P[iw]=Psi(rp,x[3][iw])*Psi(rp,x[3][iw]);
        E[iw]=2./rp*(b-1.)-b*b;
    }
    SbE=0.; SbE2=0.;
    for(ib=1; ib<=Nb; ib++){ // blokovi
        SsE=0.;
        for(is=1; is<=Ns; is++){ // koraci
            SwE=0;
            for(iw=1; iw<=Nw; iw++){ // setaci
                rp2=0.;
                for(k=1; k<=3; k++){ // koordinate
                    dx=2.*(ran1(&idum)-0.5)*dk[k];
                    xp[k]=x[k][iw]+dx;
                    rp2=rp2+xp[k]*xp[k];
                }
                rp=sqrt(rp2);
                Pp=Psi(rp,xp[3])*Psi(rp,xp[3]);
            }
        }
    }
}

```

```

T=Pp/P[iw];
if(T>=1){
    for(k=1; k<=3; k++){
        x[k][iw]=xp[k];
    }
    accept+=1.;
    P[iw]=Pp;
    E[iw]=2./rp*(b-1.)-b*b;
}
else if(ran1(&idum)<=T){
    for(k=1; k<=3; k++){
        x[k][iw]=xp[k];
    }
    accept+=1.;
    P[iw]=Pp;
    E[iw]=2./rp*(b-1.)-b*b;
}
SwE=SwE+E[iw];
} // setaci
// maksimalnu duljinu koraka podesavamo kako bi prihvacanje bilo 50%
if(is%100==0){
    acc_is = accept/((ib-1)*Nw*Ns+is*Nw);
    if(acc_is>0.5) for(k=1; k<=3; k++) dk[k] = dk[k] * 1.05;
    if(acc_is<0.5) for(k=1; k<=3; k++) dk[k] = dk[k] * 0.95;
}
// akumulacija podataka nakon stabilizacije
if(ib>NbSkip){
    SsE+=SwE/Nw;
}
} // koraci
if(ib>NbSkip){
    SbE+=SsE/Ns;
    SbE2+=SsE*SsE/(Ns*Ns);
    fprintf(fp0, "%d\t%f\t%f\n", ib-NbSkip, SsE/Ns, SbE/(ib-NbSkip));
}
printf("blok: %d, prihvacenost: %3.1f \n",ib-NbSkip,acc_is*100.);
} // blokovi
ave_E =SbE/(Nb-NbSkip);
sig_E =sqrt(fabs(SbE2/(Nb-NbSkip)-ave_E*ave_E)/(Nb-NbSkip-1.));
accept=accept/(Nw*Ns*Nb);
printf(" postotak prihvacenih koraka: %4.1f\n",accept*100.);
printf("\n konacni max koraci: %6.4f %6.4f %6.4f\n",dk[1],dk[2],dk[3]);
printf("\n srednja udaljenost: %8.5f %8.5f \n",ave_E,sig_E);
fclose(fp0);
system("PAUSE");
}
double Psi (double r, double z){ return exp(-b*r);}

```