

Monte Carlo: kwantowa metoda wariacyjna (VQMC)

18 czerwca 2025

1 Wstęp

Na zajęciach rozwiążemy problem kwantowy polegający na poszukiwaniu stanu podstawowego i stanu wzbudzonego atomu wodoru. Rozważanie prowadzimy we współrzędnych sferycznych, w których hamiltonian jednoelektronowy po odseparowaniu zależności kątowej rozwiązania (harmoniki sferyczne) ma postać (a_b -jednostka długości, Ha - jednostka energii)

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

W wariacyjnej metodzie MC (QVMC) wykorzystujemy zależność na wartość oczekiwaną energii (całkujemy tylko po zmiennej radialnej: r^2 pochodzi z jakobianu)

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty p(r) \varepsilon_{loc}(r) dr \quad (2)$$

gdzie: $\Psi_T(r)$ to funkcja próbna (zdefiniujemy ją poniżej),

$$p(r) = \frac{r^2 |\Psi_T(r)|^2}{\int_0^\infty r^2 |\Psi_T(r)|^2 dr} \quad (3)$$

jest unormowaną funkcją gęstości prawdopodobieństwa skonstruowaną z funkcji próbnej,

$$\varepsilon_{loc}(r) = \frac{H\Psi_T(r)}{\Psi_T(r)} \quad (4)$$

jest energią lokalną.

1.1 funkcja próbna

Interesują nas dwa rozwiązania (Ψ_{nlm}) o najniższej energii dla zerowego momentu pędu ($l = m = 0$), znamy ich postaci analityczne, które wykorzystamy do porównania uzyskanych wyników

$$\Psi_{100}^{exact}(r) = 2 \cdot e^{-r} \quad (5)$$

oraz

$$\Psi_{200}^{exact}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2-r) e^{-\frac{r}{2}} \quad (6)$$

Funkcję próbną definiujemy w postaci

$$\Psi_T(r) = (1 + cr)e^{-ar} \quad (7)$$

która obejmuje oba powyższe przypadki

$$a = 1, \quad c = 0, \quad E_{100} = -\frac{1}{2} \quad (8)$$

$$a = \frac{1}{2}, \quad c = -\frac{1}{2}, \quad E_{200} = -\frac{1}{8} \quad (9)$$

1.2 energia lokalna

Po wstawieniu funkcji próbnej do wzoru na ε_{loc} dostajemy jej zależność od położenia

$$\varepsilon_{loc}(r) = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T} = \frac{-a^2cr^2 + (-a^2 + 4ac - 2c)r + 2a - 2c - 2}{2cr^2 + 2r} \quad (10)$$

1.3 całkowanie + algorytm Metropolisa

W MC wartość całki (energii układu i drugi moment) dla **ustalonych wartości a i c** szacujemy postępując standardowo

$$\langle \varepsilon^m(a, c) \rangle \approx \overline{\varepsilon^m}(a, c) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}^m(r_i; a, c), \quad m = 1, 2 \quad (11)$$

przy czym położenie punktów r_i wyznaczymy generując je algorytmem Metropolisa. Określamy nowe proponowane położenie (r_i to stare położenie)

$$r_{new} = r_i + \Delta r \cdot (2U_1 - 1), \quad U_1 \sim U(0, 1), \quad \Delta r - \text{ustalone} \quad (12)$$

obliczamy prawdopodobieństwo akceptacji nowego położenia

$$p_{acc} = \min \left\{ \frac{p(r_{new}; a, c)}{p(r_i; a, c)}, 1 \right\} \quad (13)$$

gdzie $p(r, a, c)$ określone jest wzorem (3) i sprawdzamy warunki

$$r_{i+1} = \begin{cases} r_i & \Longleftrightarrow & r_{new} \leq 0 \\ r_{new} & \Longleftrightarrow & U_2 \leq p_{acc}, \quad U_2 \sim (0, 1) \\ r_i & \Longleftrightarrow & U_2 > p_{acc}, \quad U_2 \sim (0, 1) \end{cases} \quad (14)$$

1.4 wariancja jako miara dopasowania

Z mechaniki kwantowej wiemy, że wstanie własnym operatora funkcja falowa spełnia równanie

$$H\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n \quad (15)$$

wykorzystajmy tę zależność w energii lokalnej

$$\varepsilon_{loc} = \frac{H\Psi_n}{\Psi_n} = \frac{\varepsilon_n\Psi}{\Psi} = \varepsilon_n \quad (16)$$

Wynik ten oznacza tyle, że jeśli proponujemy poprawną postać funkcji próbnej to energia lokalna będzie wszędzie taka sama, a to oznacza, że jest równa energii całkowitej

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}(r_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_n = \varepsilon_n \quad (17)$$

Co się stanie wówczas z wariancją?

$$var\{\varepsilon\} = \int_0^\infty p(r) [\varepsilon(r) - \varepsilon_n]^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = 0 \quad (18)$$

Jeśli uda nam się znaleźć stan własny to wówczas wariancja znika. Tę własność wykorzystamy do poszukiwania takich stanów.

2 Zadania do wykonania

1. Zaprogramować metodę całkowania MC w postaci funkcji której argumentami będą: a , c , Δr , N . Funkcja powinna zwracać wartość całki oraz wariancję średniej (lub jej pierwiastek).
2. Obliczyć wartość energii elektronu i jej wariancję dla: $N = 10^6$, $\Delta r = 0.1$, $a \in [0.3; 1.2]$, $c \in [-0.7; 0.3]$ zmieniając wartości parametrów wariacyjnych a i c co $\Delta_a = \Delta_c = 0.02$. Sporządzić mapy:

- $\bar{\varepsilon}(a, c)$
- $\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c)$
- $\log(\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c) + 10^{-20})$

3. Dla stanu podstawowego $a = 1$ i $c = 0$ sporządzić histogram wylosowanych punktów (poniżej tablica `dist[0-M]`), przyjmując

$$M = 200 \text{ - liczba podprzedziałów} \quad (19)$$

$$r_{max} = 8 \text{ - zakres histogramu} \quad (20)$$

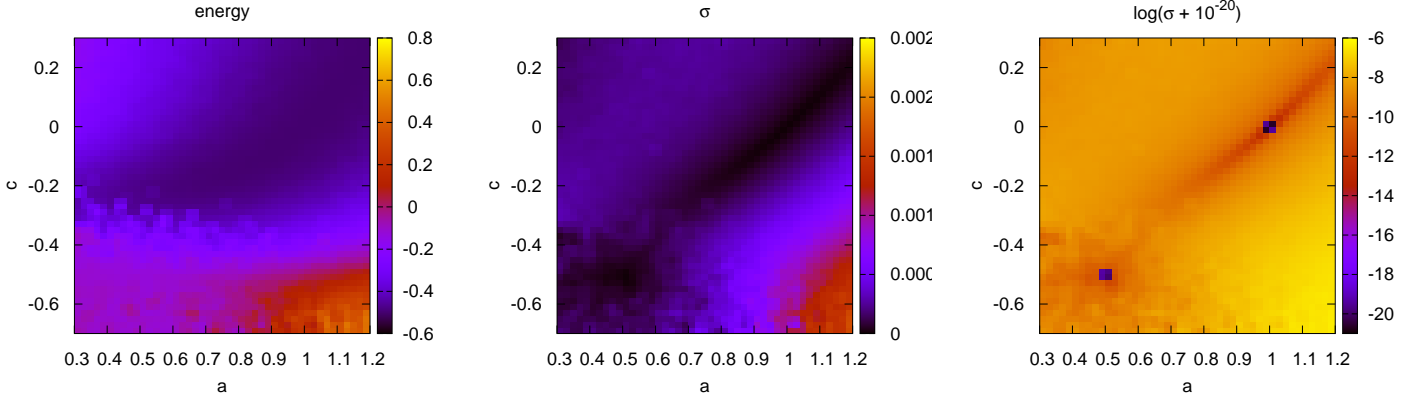
$$\delta_r = \frac{r_{max}}{M} \text{ - szerokość przedziału} \quad (21)$$

$$r \leq r_{max} \implies k = floor\left(\frac{r_k}{\delta_r}\right) \rightarrow dist[k] += \frac{1}{N\delta_r} \quad (22)$$

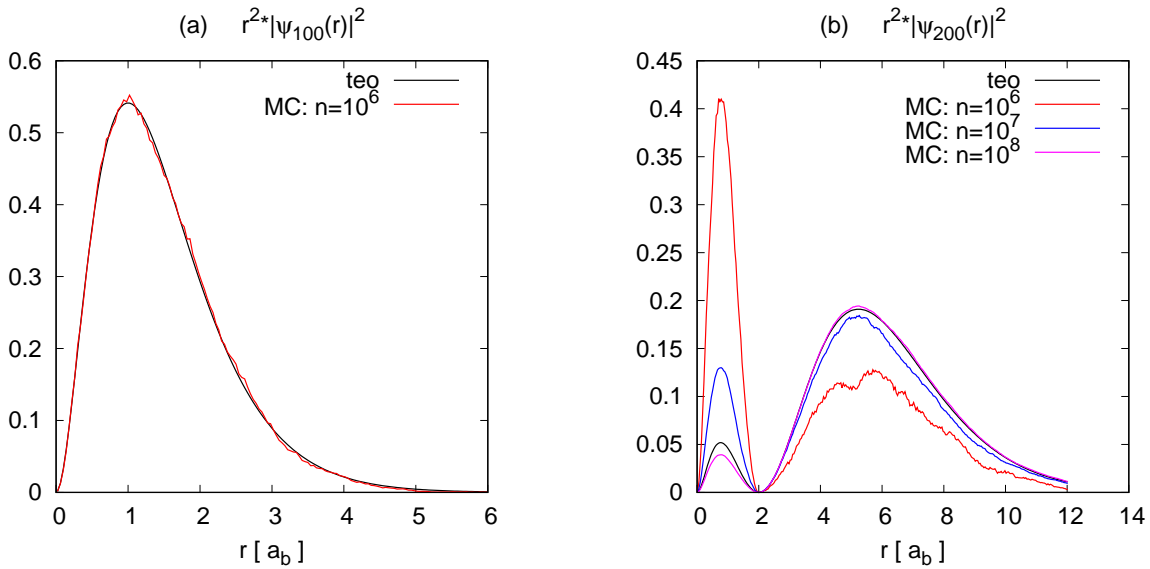
Narysować histogram i porównać go z przeskalowanym rozkładem dokładnym $p_{exact}(r) = r^2|\Psi_{100}(r)|^2$.

4. Powtórzyć obliczenia z poprzedniego punktu dla $a = 0.5$ i $c = -0.5$ oraz $N = 10^6, 10^7, 10^8$. Wyniki porównać z $p_{exact}(r) = r^2|\Psi_{200}(r)|^2$.

3 Przykładowe wyniki



Rysunek 1: Rozkład energii $\bar{\varepsilon}$, odchylenia standardowego $\sigma_{\bar{\varepsilon}}$ i logarytmu z odchylenia standardowego energii. Na trzecim rysunku widać wyraźnie dwa punkty, w których wariancja spada do zera, a wartość σ jest sztucznie podniesiona o 10^{-20} , aby uniknąć osobliwości przy logarytmowaniu.



Rysunek 2: Rozkłady: (a) $r^2 \cdot |\Psi_{100}(r)|^2$ oraz (b) $r^2 \cdot |\Psi_{200}(r)|^2$ uzyskane z symulacji MC dla $(a, c) = (1, 0)$ [(a)] i $(a, c) = (0.5, -0.5)$ [(b)].