

# TCCM Winter school times in Aspet

Jacopo Masotti

January 2025



# Chapter 1

## L'Hamiltoniana di Hückel

### 1.1 Operatori base

Come al solito, i due operatori più importanti nella meccanica quantistica sono gli operatori posizione e momento. Solitamente lavoriamo in unità atomiche, quindi  $\hbar = 1$ , il che rende:

$$\hat{q} = d(\mathbb{I}\vec{N}) \quad (1.1)$$

Dove  $\vec{N} = (0, 1, 2, \dots, N-1, N)$ , dove N è il numero di "punti" della griglia presi per simulare discretamente la funzione d'onda. La quantità  $d$  è la separazione tra uno e l'altro. Ovviamente questo vale solo nella descrizione nella base della posizione. Invece il momento sarà.

$$\hat{p} = -i \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.2)$$

Quest'ultimo è sicuramente più cruciale siccome la posizione forse appare solo nel potenziale, mentre il momento in ogni operatore energia cinetica che è onnipresente. La sua rappresentazione matriciale ad alta simmetria (in modo che sia Hermitiano) è:

$$\hat{p} = \frac{-i}{2d} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 0 & \ddots & \dots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \ddots & \ddots & 1 \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

**T operator:** Nel caso dell'operatore energia cinetica è banalmente  $\frac{\hat{p}^2}{2}$ , quindi il tutto diventa:

$$[\hat{T}]_{ij} = \frac{1}{2d^2} \begin{cases} -1 & j = i \pm 1 \\ +2 & j = i \end{cases} \quad (1.4)$$

Tutti gli altri elementi matrice sono nulli. Possiamo chiamare allora gli elementi diagonali  $\alpha = \frac{2}{2d^2}$  e quelli extradiagonali adiacenti alla diagonale  $\beta = -\frac{1}{2d^2}$ , che è **di vitale importanza sia negativo**, altrimenti perde il significato della derivata seconda.

## 1.2 Continuo vs Discreto:

Ci sono grossi problemi nel passare al discreto. Ti aspetti dal caso continuo si abbia che  $\hat{p}^2 \propto \hat{T}$ , ma questo non è il caso, proprio per la procedura di discretizzazione. Le due tendono a convergere se la dimensione della matrice è sufficientemente grande (che è come prendere step finiti sempre più piccoli) in ogni caso la definizione data è la migliore siccome è quella basata sulla matematica analitica, derivare l'operatore energia cinetica per doppia applicazione dell'operatore momento è un pelo rischioso. Per esempio, con cinque punti hai:

$$\hat{p} = \frac{1}{2d} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Mentre:

$$\frac{1}{2}\hat{p}\hat{p} = \frac{1}{4d^2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

**Spettro:** Nel caso della particella nella scatola lo spettro  $E_n \propto n^2$ , mentre nel caso discreto si ha un qualcosa che va come  $E_n \propto -\cos(n)$ . Perchè nel caso discreto si ha così grande discrepanza? Il motivo è che ad  $n \rightarrow \infty$ , la  $\Psi$  sarà una funzione seno che oscilla in modo selvaggio, la mia griglia finita farà fatica a catturare tutte le oscillazioni e i nodi, la mia descrizione dell'operatore momento diventa poco veritiera e ottengo risultati di merda. Allora devo shiftare il minimo della funzione coseno allo zero, dunque all'inizio la curvatura delle due è simile ma diverge a valori elevati di  $n$ .

## 1.3 Sistemi aromatici periodici

Siccome l'hamiltoniana non dipende da shift in numeri scalari, posso settare il mio  $\alpha = 0$ , concentrandomi solo su  $\beta$ . La ciclicità del sistema è data proprio dal rendere la matrice circolare per cui anche l'elemento  $H_{1N} = H_{N1}^*$ .

La disposizione energetica degli stati energetici per una molecola coniugata ciclica si dispongono su un cerchio, centrato in  $\alpha = 0$ , poi i vertici (raggio) del cerchio è  $2\beta$ , dividi il cerchio in  $n$  parti, ottenendo dunque un poligono con vertice a  $(0, \pm 2\beta)$ , da qui presto capisci le regole di Hückel, ovvero che se gli elettroni sono  $4n+2$  avrai una shell chiusa, mentre se hai solo  $4n$  ne hai una open, quindi sarà anti aromatico, con due elettroni spaiati. Gli orbitali che stanno nel semicerchio superiore rappresentano quelli di antilegame, quelli che stanno sotto sono di legame, su  $y = 0$  saranno di non legame.

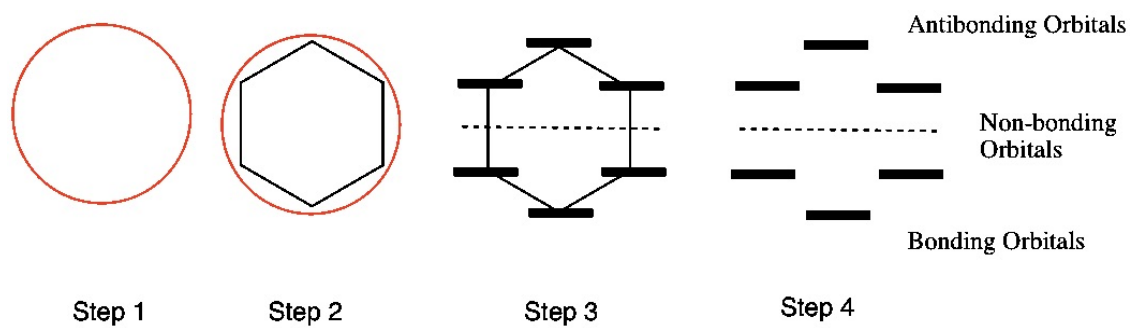


Figura 1.1: esempio per il benzene.

Fai attenzione che le regole di Hückel valgono solo per monocicli, tipo per il corannulene non vale questa regola.



## Chapter 2

# Quantum Monte Carlo

Nel quantum monte carlo si prende l'equazione di Schrödinger e si assume che:

1. Indipendente dal tempo
2. Born Oppenheimer
3. Non relativistica

Il problema di un calcolo quantistico è che devo integrare un problema 3N dimensionale che è praticamente numericamente impossibile.

### 2.1 Come funziona?

Quello che faccio con QMC è definire una grid size e campionare dei punti a caso, calcolo in quei punti un'osservabile locale e poi ne faccio la media su tutti i punti calcolati:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (2.1)$$

$$= \int_{\Omega} \Psi^* (\hat{H} \Psi) d^3r \quad (2.2)$$

$$= \int_{\Omega} \Psi^* (\hat{H} \Psi) \frac{\Psi}{\Psi} d^3r \quad (2.3)$$

$$= \int_{\Omega} \frac{(\hat{H} \Psi)}{\Psi} |\Psi|^2 d^3r \quad (2.4)$$

Dunque qualunque osservabile la approssimo come:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{N_{MC}} \sum_{i=1}^{N_{MC}} O_L(r_i) \quad (2.5)$$

Dove  $O_L(r_i) = \frac{\hat{O} \Psi}{\Psi}$ , ovvero la variabile locale.

**Pro:** Siccome dipende solo dal sampling, questo metodo scala solo come  $\mathcal{O}(N_{MC})$ , il che aiuta, inoltre, mentre di solito con altri metodi, la scelta di una grid troppo grossolana introduce un enorme bias, qui non ho problemi di bias esagerati, siccome la grid size cambia solo la varianza del risultato e quindi l'error bar.

**Contro:** Tutto molto bello ma non so quale sia un numero decente di sampling da usare per avere un risultato decente. Inoltre, dato un set di punti, calcolandone la varianza  $\sigma^2$  posso stimare l'errore come  $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ , il che significa che per dimezzare l'errore devo quadruplicare il numero di punti.

**Approssimazione:** In tutto ciò stiamo facendo una approssimazione importante, ovvero che integro su una scatola a dimensione finita, quindi devo eseguire un cutoff, che sia ben pensato.

**Limitazioni:** Ci sono delle limitazioni sul quando posso usare QMC, ovvero che NON posso usarla se la mia  $\Psi$  non è strettamente positiva, siccome sia  $\Psi$  che  $-\Psi$ , se elevate al quadrato, danno la stessa identica quantità (che è quello che alla fine misuro con questi metodi statistici). Quindi non sarei in grado di discriminare le due funzioni d'onda se in un punto è positivo o negativo. Questo è detto il *problema dei segni* che riguarda pure il CC ma in un modo più subdolo.

## 2.2 Monte Carlo Variazionale

Per il montecarlo variazionale si usa un seed e dei numeri random che in realtà servono solo per il primo punto. Poi da qui seleziono una direzione randomica nella quale voglio camminare, che assieme ad uno step size mi danno un nuovo punto  $r_{n+1}$ . Calcolo la  $\Psi_n$  e la  $\Psi_{n+1}$ , con relativa modulo quadro (che mi dà una sorta di peso relativo in termini probabilistici). Poi faccio il loro rapporto, se la probabilità di trovare l'elettrone in  $r_{n+1}$  è maggiore allora lo promuovo altrimenti estraggo un numero a caso da 0 a 1 e se questo è minore del rapporto fra i due allora accetto l'update, altrimenti l'elettrone resta lì dov'è. A questo punto basta calcolare l'energia nel nuovo punto che sarà aggiornato o no a seconda della statistica e calcolando l'energia media dell'intera traiettoria trovo l'energia di un singolo punto QMC.

L'algoritmo viene detto di **Metropolis** e sarà dunque:

1. Estrai 3 numeri random dentro la scatola e assegnali a ciascuna componente di  $r_0$
2. Estrai 3 altri numeri da -1 a +1 e assegnali alle componenti di  $\vec{u}$
3. Calcola il nuovo  $r_{n+1} = r_n + u dL$ , dove il  $dL$  è il parametro che rappresenta il "passo" il quale vuoi che sia ottimizzato
4. Calcola  $A = \min(1, \frac{|\Psi(r_{n+1})|^2}{|\Psi(r_n)|^2})$
5. Estrai un numero  $v \in [0, 1]$  che sia anch'esso random
6. Se  $v \leq A$  allora  $r_{n+1} = r_{n+1}$ , altrimenti  $r_{n+1} = r_n$  (ovvero che non eseguo l'update di posizione e la particella resta lì dov'è)

L'algoritmo presentato va a favorire le posizioni più probabili e l'elettrone seguirà una traiettoria che localmente è random ma che in realtà va a convergere verso il nucleo (o comunque verso i punti dove è più probabile trovarlo). Dovrai variare il numero di step della traiettoria (per avere tempi ragionevoli) e soprattutto il  $dL$ , siccome se è troppo grosso, allora la traiettoria non sarà statisticamente rilevante, ma se è troppo piccolo non raggiungerà le zone vicine al nucleo.



**Importante:** Non bisogna incorrere in due errori comuni, il primo è di buttare via gli step dove non viene promosso l'elettrone: l'elettrone resta lì il che ha un peso statistico. Inoltre per computare l'energia media NON è più necessario moltiplicare  $E_L$  per  $|\Psi_n|^2$  dato che la selezione randomica del passo fa già il suo lavoro di pesare le energie in modo statistico.

### 2.2.1 Generalizzato

L'algoritmo può essere migliorato nel senso che per esempio, invece di prendere  $u$  con componenti completamente random, possiamo assegnarvi  $u_x, u_y, u_z$  tramite una **distribuzione gaussiana randomica centrata in zero**, per il quale si usa il Box Muller. Inoltre si tiene conto che la probabilità di transizione  $T(r_n \rightarrow r_{n+1}) \neq T(r_{n+1} \rightarrow r_n)$ , per cui si usa la seguente espressione.

$$T(r_n \rightarrow r_{n+1}) = \frac{1}{(2\pi \delta t)^{\frac{3}{2}}} \exp \left\{ -\frac{\left( r_{n+1} - r_n - \delta t \frac{\nabla \Psi(r_n)}{\Psi(r_n)} \right)^2}{2 \delta t} \right\} \quad (2.6)$$

Ho usato  $dL \rightarrow \delta t$  perchè ha senso a livello fisico pensare in piccoli step di tempo. Nota come a numeratore dell'esponente ho la distanza dai due consecutivi step che però verrà corretta da un termine di drift:

$$\frac{\nabla \Psi(r_n)}{\Psi(r_n)} \quad (2.7)$$

Che tiene conto di come l'elettrone si sposti verso la zona a maggiore densità probabilistica.

L'uso delle Gaussiane non è casuale, infatti esse sono una soluzione dell'equazione di diffusione e tengono conto della possibilità di una diffusione dell'elettrone nello spazio come una nuvola che si espande.

La nuova posizione sarà:

$$r_{n+1} = r_n + \delta t \frac{\nabla \Psi(r_n)}{\Psi(r_n)} + \sqrt{\delta t} \vec{u} \quad (2.8)$$

Quindi la posizione aggiornata sarà banalmente la direzione scelta per via gaussiana moltiplicata per lo step sotto radice (in modo che la varianza alla fine sia  $\delta t$ ), il quale funge da "rumore", mentre lo step grosso lo fa il termine di diffusione dipendente dal gradiente locale.

L'algoritmo sarà quindi così strutturato:

1. Estrai 3 numeri random dentro la scatola ed assegnali alle componenti di  $r_0$
2. Calcola  $\frac{\nabla \Psi(r_n)}{\Psi(r_n)}$
3. Estrai 3 numeri random gaussianamente distribuiti e assegnali alle componenti di  $\vec{u}$
4. Dopo aver inizialmente selezionato il  $\delta t$ , calcola la  $r_{n+1}$
5. Calcola anche  $\frac{\nabla \Psi(r_{n+1})}{\Psi(r_{n+1})}$  ed usalo per trovarti  $T(r_n \rightarrow r_{n+1}) \neq T(r_{n+1} \rightarrow r_n)$
6. Con questi trova il fattore  $A = \frac{T(r_{n+1} \rightarrow r_n)}{T(r_n \rightarrow r_{n+1})} \frac{|\Psi(r_{n+1})|^2}{|\Psi(r_n)|^2}$ .
7. Estrai un numero  $v \in [0, 1]$ , per cui se  $v \leq A$  allora esegui l'update, altrimenti lascia che  $r_{n+1} = r_n$ .

L'energia media di una traiettoria è il singolo punto di MC, il quale viene poi ripetuto una trentina di volte per avere il valore vero medio.



## Chapter 3

# Modello magnetico

Quando parliamo di modelli magnetici intendiamo il modello di Heisenberg, Dirac e van Vleck (HDvV).

### 3.1 Spin

Sappiamo che lo spin è una proprietà simile del momento angolare intrinseco di un elettrone. Da questo possiamo definire il momento magnetico

$$\vec{\mu} = g \frac{q}{2m} \vec{S} \quad (3.1)$$

Da cui, se ci troviamo in un campo magnetico troviamo  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ .

I sistemi magnetici sono sistemi a spin non nullo che possano essere **popolati a temperatura ambiente**. A seconda del sistema posso avere un elettrone per sito, quindi non variano la parte spaziale ma solo l' $M_s$  locale, oppure un sistema con dei buchi, dove cambia anche la parte spaziale. A seconda del sistema devi cambiare modello ed Hamiltoniana per descrivere il sistema.

#### 3.1.1 Accoppiamento di spin

Perché gli spin accoppiano? Questo è dovuto perché ogni spin genera una perturbazione del campo magnetico al quale essi stessi rispondono. Ma attenzione, l'accoppiamento dello spin NON ha origine nel campo magnetico, ma bensì nella repulsione elettronica e l'accoppiamento di Pauli.

**Hubbard Model:** Consideriamo di avere due elettroni in due siti con i loro spin. Hai 4 possibilità di popolare questi due stati come  $[\uparrow\uparrow], [\uparrow\downarrow], [\downarrow\uparrow], [\downarrow\downarrow]$ . Nell'Hamiltoniana di Hubbard ho la somma di 3 contributi, lo scambio diretto  $K_{ab}$  su due siti diversi, il coefficiente di Hopping  $t_{ab}$  e l'interazione elettrostatica sullo stesso sito  $U_{aa}$ .

## 3.2 Trattare gli spin

Cominciamo considerando 2 spin, che son descritti da due vettori, sai che  $|S_1 - S_2| \leq \|S_{tot}\| \leq |S_1 + S_2|$ , con incrementi di numeri interi. Lo stesso vale per  $M_s$  che varia da  $+$  a  $- S_{tot}$ . Nel caso semplice  $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$ .

Se però abbiamo 3 stati di spin devi fare le cose per gradi  $S_1 + S_2 + S_3 \rightarrow S_{12} + S_3$ .

**Operatori:** Gli operatori di spin sono quello che uso per interfacciarmi con gli stati di spin. Abbiamo gli operatori scala  $\hat{S}^\pm$ , poi hai gli operatori sui vari assi  $\hat{S}^x$ :

$$\hat{S}^z |S, M_s\rangle = M_s \hbar |S, M_s\rangle \quad (3.2)$$

$$\hat{S}^- |S, M_s\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_s(M_s - 1)} |S, M_s - 1\rangle \quad (3.3)$$

$$\hat{S}^+ |S, M_s\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_s(M_s + 1)} |S, M_s + 1\rangle \quad (3.4)$$

Da qui nasce l'**Hamiltoniana di HDvV**:

$$\boxed{\hat{H}_{HDvV} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \left( \hat{\vec{S}}_i \cdot \hat{\vec{S}}_j - \frac{\mathbb{I}}{4} \right)} \quad (3.5)$$

Dove  $J$  è la costante di accoppiamento che è fenomenologica. Per non uscirne pazzo ti puoi accorgere che l'Hamiltoniana di Heisenberg è bielettronica con l'operatore  $\hat{\mathcal{O}}_2 = \hat{\vec{S}}_a \hat{\vec{S}}_b$ , quindi valgono sempre le regole di Slater e gli elementi matrice dell'Hamiltoniana sono zero se hai più di due spin diversi tra gli elementi, per esempio  $\langle a\bar{b}c\bar{d} | H | \bar{a}bcd \rangle = 0$ , mentre  $\langle a\bar{b}c\bar{d} | H | \bar{a}b\bar{d} \rangle = J_{ab}$  che noti essere esattamente la costante di accoppiamento di quelli che cambiano (per quanto riguarda gli elementi extradiagonali).