

Univerza v Ljubljani  
Fakulteta *za matematiko in fiziko*



# Kvantni Monte Carlo

**Avtor: Simon Perovnik**

Predavatelj: prof. dr. Tomaž Prosen

Asistent: Jaš Bensa

Sedma domača naloga pri Višjih računskih metodah

Ljubljana, april 2023

# 1 Uvod

V statistični fiziki nas pogosto zanimajo vrednosti opazljivk v ravnovesnem, termalnem stanju, pri dobro znani vrednosti temperature in ostalih termodinamskih potencialov. Ker nas bo zanimala makroskopska (termodinamska) limita, se takoj pojavijo težave, saj je sistematično povprečje v visoko dimenzionalnem faznem prostoru numerično neizvedljivo.

V takšnih primerih uporabimo, metode stohastičnega povprečenja, t.i. Monte - Carlo. Ideja temelji na sami statistični definiciji povprečja. Recimo, da bi želeli izračunati povprečje opazljivke  $a(\underline{x})$  v visoko dimenzionalnem faznem prostoru  $\underline{x} \in \mathbb{R}^N, N \gg 1$ , kjer poznamo verjetnostno porazdelitev. Redimo, da nam nekdo priskrbi algoritem, ki vzorči točke  $\underline{x}_j$  v faznem prostoru, porazdeljene z gostoto  $w(\underline{x})$ . Tedaj lahko povprečje opazljivke aproksimiramo, kot

$$\langle a \rangle = \int d^N x w(\underline{x}) a(\underline{x}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M a(\underline{x}_j), \quad (1)$$

Seveda je v praksi  $M$  končno število.

## 2 Kvantni Monte Carlo

Monte Carlo algoritem lahko tudi uporabimo kadar računamo pričakovane vrednosti opazljivk v kvantni mehaniki. Osnovna količina, ki jo želimo računati, je kvantna particijska funkcija

$$Z(\beta) = \{\exp(-\beta H)\} \quad (2)$$

oziroma ravnovesna vrednost fizikalne opazljivke

$$\langle A \rangle = \frac{\{A \exp(-\beta H)\}}{\{\exp(-\beta H)\}} \quad (3)$$

Z uporabo kompletnega sistema stanj  $\underline{n}, \sum_{\underline{n}} |\underline{n}\rangle \langle \underline{n}| = I$  ter razcepom eksponentne funkcije  $\exp(-\beta H) = [\exp(-\beta H/M)]^M$  lahko pričakovano vrednost opazljivke  $A$  preoblikujemo v

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_{\underline{n}_1, \dots, \underline{n}_M} a_{\underline{n}_1} P_{\underline{n}_1, \underline{n}_2} \dots P_{\underline{n}_M, \underline{n}_1} \quad (4)$$

kjer je  $a_{\underline{n}_1} = \langle \underline{n}_1 | A | \underline{n}_1 \rangle$  in  $P_{\underline{n}_j, \underline{n}_{j+1}} = \langle \underline{n}_j | \exp(-\beta H/M) | \underline{n}_{j+1} \rangle$  s periodičnimi robnimi pogoji  $\underline{n}_{M+1} = \underline{n}_1$ . V zgornjem izrazu smo upoštevali, da je opazljivka  $A$  diagonalna v dani bazi, torej  $\langle \underline{n} | A | \underline{n}' \rangle = a_{\underline{n}} \delta_{\underline{n}, \underline{n}'}$ . V posebnem primeru, ko je  $A = I$ , lahko razberemo tudi vrednost particijske funkcije

$$Z(\beta) = \sum_{\underline{n}_1, \dots, \underline{n}_M} P_{\underline{n}_1, \underline{n}_2} \dots P_{\underline{n}_M, \underline{n}_1} \quad (5)$$

Tedaj lahko ravnovesno vrednost kvantne opazljivke razumemo kot pričakovano vrednost klasične spremenljivke porazdeljene po verjetnostni porazdelitvi

$$P_{(\underline{n}_1, \underline{n}_2, \dots, \underline{n}_M)} = P_{\underline{n}_1, \underline{n}_2} P_{\underline{n}_2, \underline{n}_3} \dots P_{\underline{n}_M, \underline{n}_1} \quad (6)$$

Za vzorčenje te porazdelitve lahko učinkovito implementiramo Metropolisov algoritem. Bolj konkretno, opišimo idejo za nerelativističen sistem z  $N$  prostostnimi stopnjami, ki jo lahko razcepimo na vsoto dveh členov (kinetične in potencialne energije)

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \partial_j^2, \quad \partial_i = \frac{\partial}{\partial q_j} \\ V &= V(\underline{q}). \end{aligned} \quad (7)$$

Za kompletno bazo Hilbertovega prostora bomo vzeli zvezno bazo pozicijskih stanj  $q \in \mathbb{R}^n$ ,  $\int dq |q\rangle \langle q| = I$ . To je prikladno, saj je potencialni člen Hamiltoniana v tej bazi diagonalen  $\langle \underline{q} | \bar{V} | \underline{q}' \rangle = \delta(\underline{q} - \underline{q}') V(\underline{q})$ . Njegovo eksponentno funkcijo lahko tedaj zapišemo kot

$$\langle \underline{q} | \exp(-\beta V) | \underline{q}' \rangle = \delta(\underline{q} - \underline{q}') \exp(-\beta V(\underline{q})). \quad (8)$$

Eksponentna funkcija operatorja kinetične energije pa kot

$$G_0(\underline{q}, \underline{q}'; \beta) = \langle \underline{q} | \exp(-\beta T) | \underline{q}' \rangle, \quad (9)$$

ki je po definiciji rešitev Schrödingerjeve enačbe za sistem prostih delcev (v imaginarnem času  $t/\hbar = -i\beta$ )

$$\partial_\beta G_0(\underline{q}, \underline{q}'; \beta) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \partial_j^2 G_0(\underline{q}, \underline{q}'; \beta) \quad (10)$$

z 'začetni pogojem'  $G_0(\underline{q}, \underline{q}'; 0) = \delta(\underline{q} - \underline{q}')$ . Oziroma, to je dobro znana Greenova funkcija  $N$ -dimenzionalne difuzijske enačbe:

$$G_0(\underline{q}, \underline{q}'; \beta) = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{N/2} \exp\left( -\frac{m}{2\hbar^2} \frac{(\underline{q}' - \underline{q})^2}{\beta} \right) \quad (11)$$

Ključno je zdaj spoznanje, da so vsi pozicijski matrični elementi operatorjev  $T$  in  $V$  nenegativni. Ker operatorja  $T$  in  $V$  v splošnem ne komutirata, uporabimo nam znano Trotterjevo formulo:

$$\exp(-\beta(T + V)) \doteq [\exp(-2\beta T/M) \exp(-2\beta V/M)]^{M/2} \quad (12)$$

Na koncu lahko analitičen izraz za ekviparticijsko funkcijo zapišemo kot

$$Z(\beta) = \left( \frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{MN/2} \int \prod_{j=1}^M d\underline{q}_j \exp\left( -E(\underline{q}_1, \dots, \underline{q}_M) \right), \quad (13)$$

kjer je

$$E(q_1, \dots, q_M) = \sum_{j=1}^M \left( \frac{mM}{2\hbar^2\beta} (q_{j+1} - q_j)^2 + \frac{\beta}{M} V(q_j) \right) \quad (14)$$

Ko pošljemo  $M$  proti neskončno, lahko v izrazu za particijsko funkcijo prepoznamo Feynmanov pot-integral (path-integral). Pravtako pa lahko vidimo da se  $N$  dimenzionalni problem v statistični kvantni mehaniki preslika na klasično statistično obravnavo zgibanega periodičnega polimera, kjer  $\underline{q}_j$  predstavljajo sosednje med-atomske razdalje. Oziroma  $V(\underline{q}_j)$  so energije teh med-atomskih vezi, člen  $z \propto (q_{j+1} - q_j)^2$  pa predstavljajo prožnostno energijo dveh sosednjih vezi zaradi upogiba polimera.

Kvantni Monte Carlo algoritem za sistem razločljivih delcev torej ni nič drugega kot klasični Metropolisov algoritem za termodinamiko polimera v mnogo-dimenzionalnem prostoru. Algoritem je sedaj sledeč:

- Izberi naključno mesto  $j$ , ki ga boš spremenil  $q_j \mapsto q'_j = q_j + \epsilon \underline{\zeta}$ . Tu je  $\epsilon \in (0, 1)$  in  $\underline{\zeta}$  vektor komponent naključno izžrebanih vrednosti Gaussove funkcije s povprečjem 0 in varianco  $1/N$ .
- Izračunaj razliko energije med prvotno in novo konfiguracijo

$$\Delta E_j = \frac{mM}{2\hbar^2\beta} \left[ (q_{j+1} - q'_j)^2 + (q'_j - q_{j-1})^2 - (q_{j+1} - q_j)^2 - (q_j - q_{j-1})^2 \right] + \frac{\beta}{M} [V(q'_j) - V(q_j)], \quad (15)$$

- Če je  $\Delta E_j < 0$  potezo sprejmi in ažuriraj  $q_j \leftarrow q'_j$ . Sicer, izžreбай naključno število  $\gamma \in [0, 1]$  po enakomerni porazdelitvi in, če je  $\gamma < \exp(-\Delta E_j)$  potezo sprejmi in ažuriraj  $q_j \mapsto q'_j$ . Sicer ne stori ničesar.
- Ažuriraj povprečje fizikalnih količin.
- Vrni se na začetek.

## 2.1 Pričakovane vrednosti količin

Računali smo pričakovano vrednost energije harmonskega oscilatorja in njegovo potencialno ter kinetično energijo. Za celotno energijo smo uporabili izraz

$$\langle H \rangle = \left\langle \frac{M}{2\beta} - \frac{mM}{2\hbar^2} \sum_{j=1}^M (q_{j+1} - q_j)^2 + \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M V(q_j) \right\rangle, \quad (16)$$

kjer je v našem primeru  $\hbar = 1$  in  $m = 1$ .

Potencialna energija je v dani bazi diagonalna, zato smo jo enostavno izračunali po enačbi

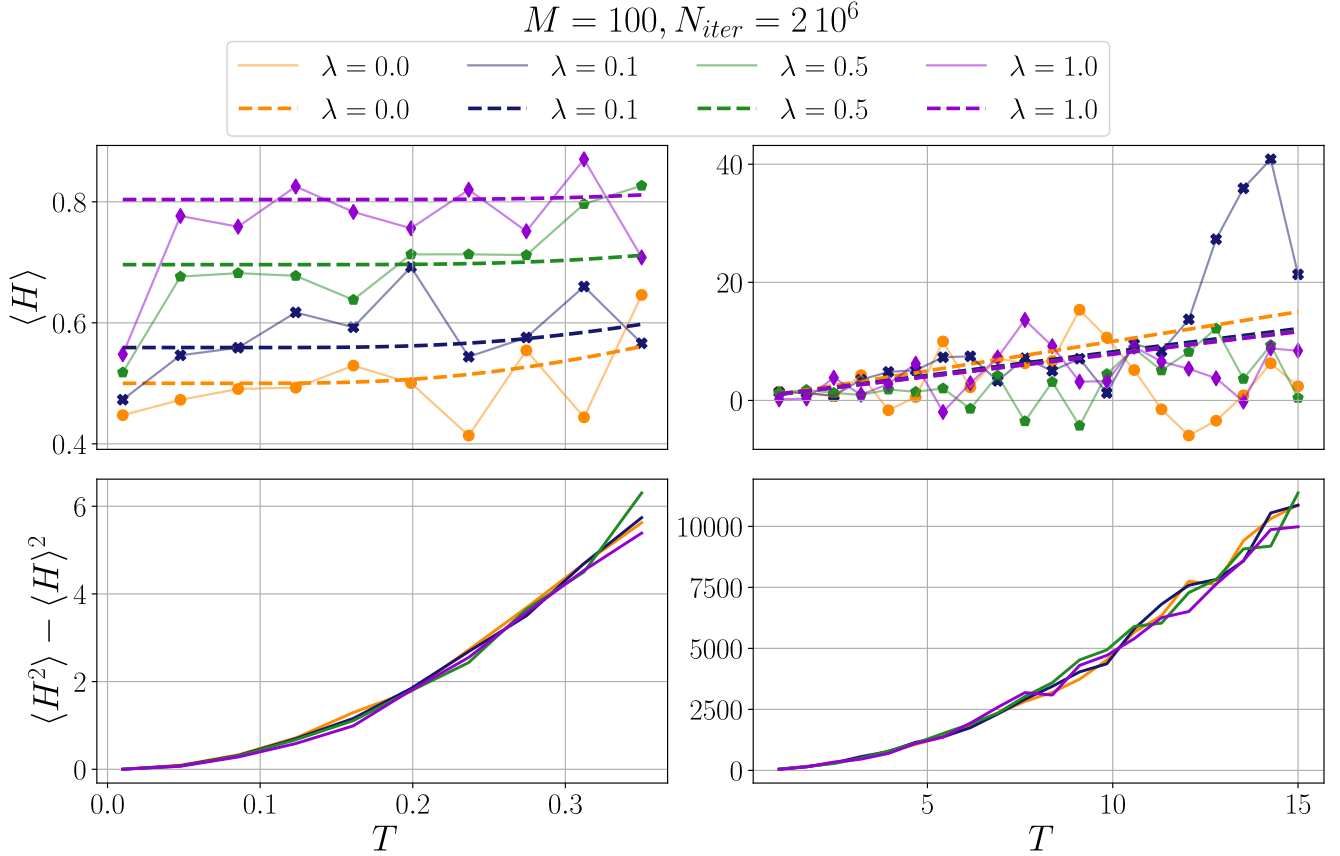
$$\langle V \rangle = \frac{1}{Z(\beta)} \left( \frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{MN/2} \int \prod_{j=1}^M dq_j V(q^1) \exp(-E(q_1, \dots, q_M)), \quad (17)$$

kjer bi zaradi cikličnosti sledi lahko računali  $V(\underline{q}_j)$  z uporabo katere koli koordinat  $\underline{q}_j$ .

Kinetično energijo smo nato izračunali tako da smo celotni energiji odšteli potencialno

$$\langle T \rangle = \langle H - V \rangle = \langle H \rangle - \langle V \rangle \quad (18)$$

Na spodnji sliki (1) je prikazana odvisnost energije od temperature. Rezultate energije primerjamo s izračunom energije preko spektra, ki smo ga izračunali pri 2. domači nalogi. Pri majhnih temperaturah se izračun preko spektra (označeno s črtkano črto) dobro ujema z energijo izračunano preko Monte Carlo metode (označeno s polno črto). Pri večjih temperaturah je odstopanje precej večje. To se tudi dobro vidi iz grafa varianc, ki so prikazane pod povprečni energije.



Slika 1: Energija (zgornja vrstica) in varianca (spodnja vrstica) izračunana po Monte Carlo metodi za sistem enodimenzionalnega harmonskega oscilatorja za različne jakosti anharmoničnega člena  $\lambda$ . Ločeno obravnavamo nizke (levi stolpec) in visoke temperature (desni stolpec). S črtkano črto so označene odvisnosti energije, ki jih dobimo z izračunom spektra energij, kot smo to počeli pri drugi nalogi tega predmeta.

Pogledamo si lahko tudi, kako se s temperaturo spreminjata povprečni kinetične in potencialne energije. Dodatno lahko primerjamo  $\langle H \rangle$  pri nizkih  $T$  in  $\lambda = 0$  z rezultatom za energijo harmonskega oscilatorja

$$\langle H \rangle = \hbar\omega \left( \langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \left( \frac{1}{e^\beta - 1} + \frac{1}{2} \right). \quad (19)$$

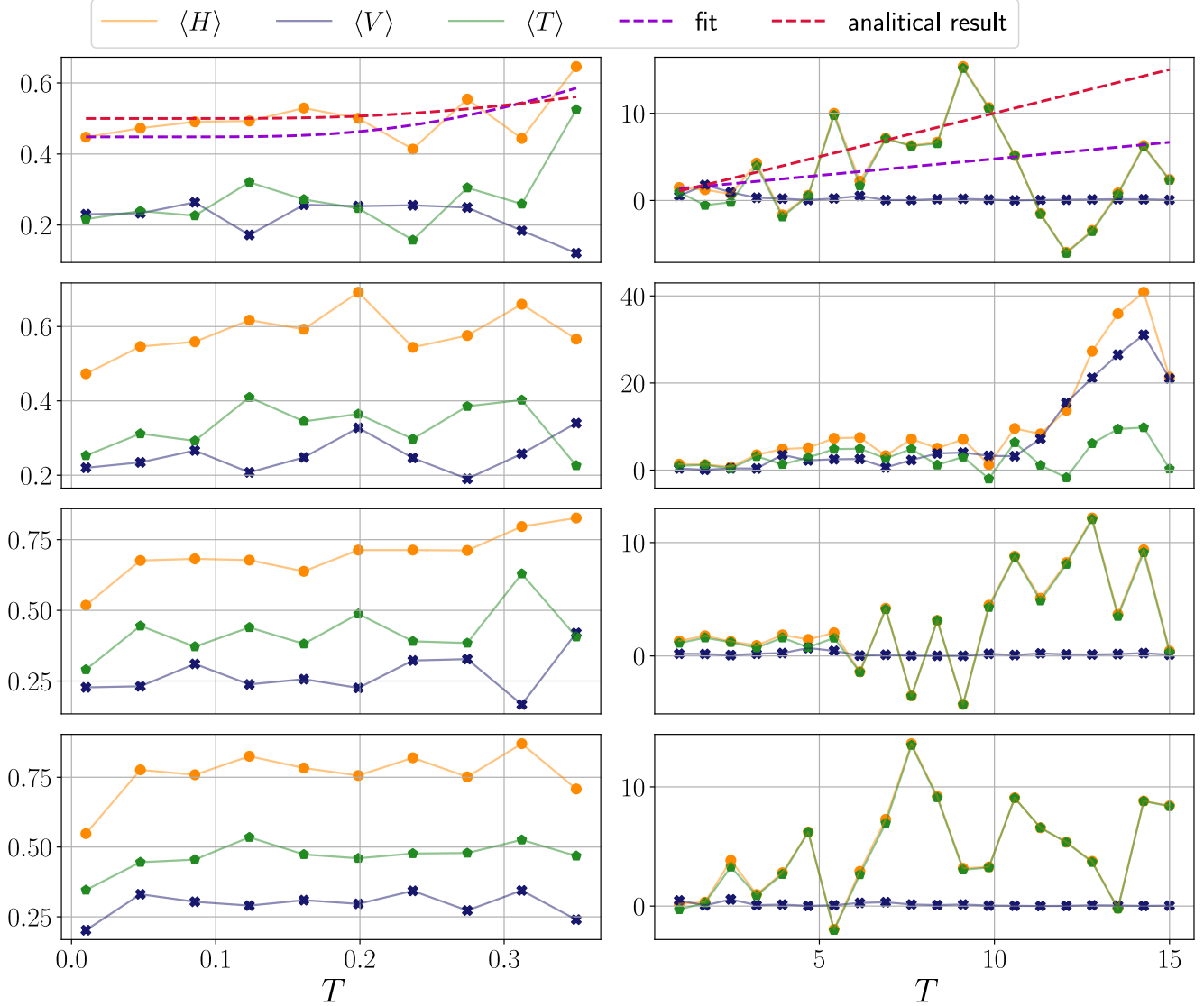
Na sliki (2) smo povprečje primerjali z izračunanim fitom, kjer smo za točkam prilegali funkcijo

$$\frac{a}{e^\beta - 1} + b \quad (20)$$

z vrednostmi parametrov podanih v spodnji tabeli.

	$T \in [0, 0.35]$	$T \in [1, 15]$
$a$	2.25	0.38
$b$	0.45	1.15

$M = 100, N_{iter} = 2 \cdot 10^6$



Slika 2: Kinetična, potencialna in celotna energija sistema pri različni vrednostih  $\lambda$  (od zgoraj navzdol si sledijo primeri  $\lambda = 0, 0.1, 0.5, 1$ ). V obeh stolpcih sta prikazana dva različna temperaturna režima. Dodatno sta na grafu kjer je  $\lambda = 0$  vrisani dve funkciji - analitično določen fit glede na enačbo 20 in energija izračunana iz spektra lastnih vrednosti.