

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Odjela za fiziku
akademska godina 2022./2023.

Projektni rad
Osnovno stanje i struktura trimera Helija ${}^4_2\text{He}_3$

Student: Josip Šalinović
Split, 8.9.2023.

Sadržaj

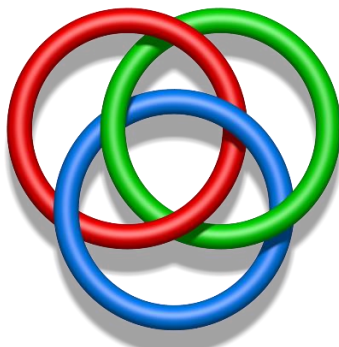
1. Uvod	2
2. Varijacijski Monte Carlo	3
3 Kvantni Modeli	5
3.1 Model pravokutne jame	5
3.2 Model HFDB potencijala	7
4. Rezultati i diskusija	9
4.1 Rezultati energije modela pravokutne jame	9
4.2 Rezultati za HFDB potencijal	11
4.3 Distribucije duljina i kuteva.....	13
4.4 Vjerojatnosti položaja atoma.....	14
4.5 Experiment sa Helijevim trimerom	16
5. Literatura	18
Dodatak A	19

Tablica slika

Slika 1:Booromeanovi prsteni. https://en.wikipedia.org/wiki/Borromean_rings .	2
Slika 2:Prikaz pravokutnog potencijala i valne funkcije.	6
Slika 3:HFDB potencijal i valna funkcija osnovnog stanja trimer He.	8
Slika 4: Energija vezanja za različite varijacijske parametre.....	9
Slika 5: Energija vezanja trimera za $k_{ij}=0.194$ i $R_{ij}=9.1$	10
Slika 6: Energije trimera za različite parametre.	12
Slika 7:Energija trimera za hfdb potencijal.....	12
Slika 8:Distribucija udaljenosti r_{12}	13
Slika 9:Distribucija kuteva među r_{12} i r_{13}	14
Slika 12:Vjerojatnost u ovisnosti o r_{12} i r_{13}	15
Slika 13: Postav experimenta Coulombova eksplozija.[3]	17
Slika 14:Crnim točkama su prikazani experimentalni rezultati.[3].....	17

1. Uvod

U ovom radu uvodimo Vas u problem određivanja energije vezanja molekule trimera Helija i prezentiramo numeričko rješenje problema uz pomoć varijacijske kvantne Monte Carlo metode koja će nam biti od koristi za procjenu energije osnovnog stanja. Općenito dimer je sustav od dvije jedinice, odnosno dva monomera, trimer sustav od tri monomera (atoma). Klastere u kojima su uočeni kvantni efekti poput tuneliranja, nultog gibanja, kvantizacije stanja nazivamo kvantni klasteri[2]. Klastere na okupu mogu držati jake kovalentne, metalne, ionske ili slabe van der Waalsove interakcije. U ovom radu su nam zanimljive ove posljednje dugodosežne i slabe interakcije i njezini potencijali. Male slabo vezane klastere karakterizira slab i dugodosežan privlačni dio potencijala interakcije i mala masa. Neki od njih formiraju egzotična stanja uz koja je vezan koncept univerzalnosti ne ovise o potencijalu. Tako npr. dva atoma, koja su na granici vezanja, dodavanjem trećeg atoma uspiju se vezati u *Efimovljeva stanja* koja imaju beskonačnu seriju univerzalno skaliranih nivoa. Postoje i kvantna *halo stanja* radi se o slabo vezanim prostorno velikim sustavima koji većim dijelom zadiru u klasična zabranjena područja, tamo gdje čestice kvantno tuneliraju iako nemaju dovoljno energije da preskoče potencijal. Čudno svojstvo tročestičnih sustava je formiranje vezanih stanja iako takva vezana stanja ne postoje za zasebne dvočestične sustave. Takva stanja nazivamo *Borromeanova stanja* prema Borromeanovim prstenovima (slika 1.), koji su isprepleteni tako da ako se jedan prsten ukloni, ostala dva bi ostala nepovezana ili razdvojena. Kako bi odredili energiju trebat će nam probna valna funkcija osnovnog stanja i Monte-Carlo metoda kojom ćemo riješiti Schrödingerovu diferencijalnu jednadžbu. Schrödingerova jednadžba je rješiva za atom vodika, ali ne i za više elektronske ili više atomne sustave, poput klastera. Jednadžba se može riješiti raznim metodama poput metoda konačnih razlika, numerovim algoritmom, Hartree-Fock ili stohastičkom metodom poput varijacijskog Monte Carlo algoritma kojeg ćemo koristiti za proračun srednje vrijednosti lokalne energije. Algoritam uzorkuje položaje atoma molekule u skladu sa valnom funkcijom vjerojatnosti. Lokalna energija dana je izrazom (2.5) i njezinim optimiziranim rješenjem (2.12). Ona se temelji na varijacijskom teoremu koji varira parametre probne valne funkcije kako bi dobili minimalnu vrijednost funkcionala srednje energije.



Slika 1: Borromeanovi prsteni. https://en.wikipedia.org/wiki/Borromean_rings.

2. Varijacijski Monte Carlo

Razmotrimo homogeni sustav identičnih čestica koje međudjeluju s uparenim isključivo radijalnim međučestičnim potencijalom $V(r_{ij})$. Hamiltonijan je dan[2]

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij}) = \mathcal{T} + \mathcal{V}. \quad (2.1)$$

Varijacijska metoda polazi od probne valne funkcije $\psi(\vec{r}, \vec{a})$ koja ovisi o varijacijskim parametrima i položajima atoma u sustavu. Cilj je naći parametre koji minimiziraju funkcional energije

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.2)$$

Varijacijski princip iskazuje da je za bilo koju valnu funkciju očekivana vrijednost od Hamiltonijana je viša od osnovnog stanja egzaktna energije E_0 .

Izračun energije za danu probnu valnu funkciju nije jednostavan zadatak jer se treba izračunati višedimenzionalni integral

$$E = \frac{\int d^3r_1 \dots d^3r_N \psi^*(r_1 \dots r_N) H \psi(r_1 \dots r_N)}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N |\psi(r_1 \dots r_N)|^2}. \quad (2.3)$$

U ovom je koraku teorijskog problema Monte Carlo metoda vrlo korisna. Kao što je poznato, višedimenzionalna integracija je relativno lagana za Monte Carlo. Varijacijskim Monte Carlom je moguće izračunati egzaktnu energiju do na statistički šum. Definirajmo funkciju gustoće vjerojatnosti

$$f(\mathbf{R}) = \frac{|\psi(\mathbf{R})|^2}{\int d\mathbf{R} |\psi(\mathbf{R})|^2}, \quad (2.4)$$

„a lokalna energija je

$$E_L(\mathbf{R}) = \frac{1}{\psi(\mathbf{R})} H \psi(\mathbf{R}), \quad (2.5)$$

očekivana vrijednost hamiltonijana je dana

$$\langle H \rangle_\psi = \int d\mathbf{R} E_L(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

energija se dobiva kao srednja vrijednost od $E_L(\mathbf{R})$ pri čemu se položaji šetača/konfiguracija atoma $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n$ generiraju sukladno iz distribucije valne funkcije $f(\mathbf{R})$

$$\langle H \rangle_\psi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_L(\mathbf{R}_i), \quad (2.7)$$

gdje je n broj šetača. Varijanca se određuje po formuli gdje je n_b broj blokova

$$\sigma^2 = \frac{1}{n_b - 1} \left[\frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} E_L^2(\mathbf{R}_i) - \left(\frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} E_L(\mathbf{R}_i) \right)^2 \right]. \quad (2.8)$$

Vrijednost funkcionala (2.7) računamo Monte Carlo integracijom, pri čemu se koristi **Metropolisov** algoritam koji prihvaća one položaje/pomake šetača tako da njihova distribucija duljina odgovara valnoj funkciji ili vjerojatnosti $f(\mathbf{R})$. Koraci algoritma su sljedeći:

1. Incijalizirati šetaće na početne položaje $\mathbf{R}_i^0 (i = 1, \dots, n)$,
2. Predložiti pomake $\mathbf{R}_i^f = \mathbf{R}_i^0 + (2 * (\text{ran}(\text{idum}) - 0.5))$,
3. Izračunamo prijelaz:

$$T(\mathbf{R}_i^0 \rightarrow \mathbf{R}_i^f) = \frac{|\psi(\mathbf{R}_i^f)|^2}{|\psi(\mathbf{R}_i^0)|^2}. \quad (2.9)$$

4. Ako je $T > 1$ prihvaćam pomak i $\mathbf{R}_i^0 = \mathbf{R}_i^f$,
5. Inače ako je $T < 1$, generiramo slučajan broj iz intervala $\text{ran}(\text{idum}) \in [0, 1]$ i ako je slučajan broj manji od T onda $\mathbf{R}_i^0 = \mathbf{R}_i^f$,
6. Na taj način uzorkujemo položaje čija distribucija je jednaka vjerojatnosti valne funkcije $|\psi|^2$ i onda računamo energiju kao prosjek po šetačima, koracima i blokovima.

Lokalnu energiju možemo zapisati kao zbroj kinetičkog i potencijalnog dijela

$$E_L(R) = \frac{(\mathcal{T} + \mathcal{V})\psi(\vec{r}, \vec{a})}{\psi(\vec{r}, \vec{a})} = E_L^T(R) + E_L^V(R), \quad (2.10)$$

gdje su $\mathcal{T} + \mathcal{V}$ operatori iz (2.1).

Valnu funkciju zapisujemo kao produkt dvočestičnih korelacijskih funkcija

$$\psi(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^{N_{\text{atom}}} f_{ij}(r_{ij}). \quad (2.11)$$

Doprinos kinetičkog dijela se može zapisati na optimiziran način čiji izvod je raspisan u literaturi [1], za ukupnu energiju imamo

$$E_L^{T+V}(\mathbf{R}) = - \sum_{i=1}^N D_i \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_{ij}^{ddr}(r_{ij}) + \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_{ij}^{dr}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \right)^2 \right] + \sum_{i < j}^N V_{ij}, \quad (2.12)$$

gdje su $D_i = \frac{\hbar^2}{2m}$, a funkcije su

$$f_{ij}^{dr}(r_{ij}) = \frac{df(r)}{dr} * r, \quad (2.13)$$

i

$$f_{ij}^{ddr}(r_{ij}) = \frac{df_{ij}^{dr}(r_{ij})}{dr} * r + 3f_{ij}^{dr}(r_{ij}). \quad (2.14)$$

3 Kvantni Modeli

3.1 Model pravokutne jame

Schrodingerova jednađžba glasi[1]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

opisuje gibanje fiktivne čestice u sustavu centra mase s reduciranom masom dimera $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ u različitim modelima sferno-simetričnog potencijala $V(r)$. Stoga je valna funkcija osnovnog stanja do na konstantni faktor kugline funkcije jednaka radialnoj valnoj funkciji $\psi(r) = \sqrt{4\pi}Y_0(r)$. Problem se sveo na rješavanje 1D jednađžbe.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}[r\psi(r)] + [V(r) - E]r\psi(r) = 0. \quad (3.2)$$

Za realistične modele potencijala interakcije $V(r)$, ta je diferencijalna jednađžba lako rješiva numerički [1] dok su analitička rješenja ostvariva samo za neke jednostavne modele interakcije poput pravokutne potencijalne jame **RoVo**. U tom je slučaju Schrödingerova jednađžba zbog jednostavnog razlomljenog potencijala RoVo, odvojeno u područjima I i II, rješiva analitički do na konstante odredive iz rubnih uvjeta.

$$\psi_1(r=0) \neq 0 \text{ i } \psi_2(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (3.3)$$

Gdje su indeksima označena područja stoga rješenja su

$$\psi_1(r) = \frac{C_1 \sin(k'r)}{r}, \quad (3.4)$$

$$\psi_2(r) = \frac{C_2 \exp(-kr)}{r}. \quad (3.5)$$

Korištene su pokrate za valne vektore

$$k' \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(V_0 + E)}, \quad (3.6)$$

$$k \equiv \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(-E)}. \quad (3.7)$$

Može se pokazati da je $k_0^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}V_0 = k'^2 + k^2$. Nadalje na zahtjev kontinuiranosti rješenja na granici područja 1 i 2 i njihovih derivacija daje sustav jednađžbi

$$\begin{cases} \psi_1(R_0) = \psi_2(R_0) \\ \psi'_1(R_0) = \psi'_2(R_0) \end{cases} \quad (3.8)$$

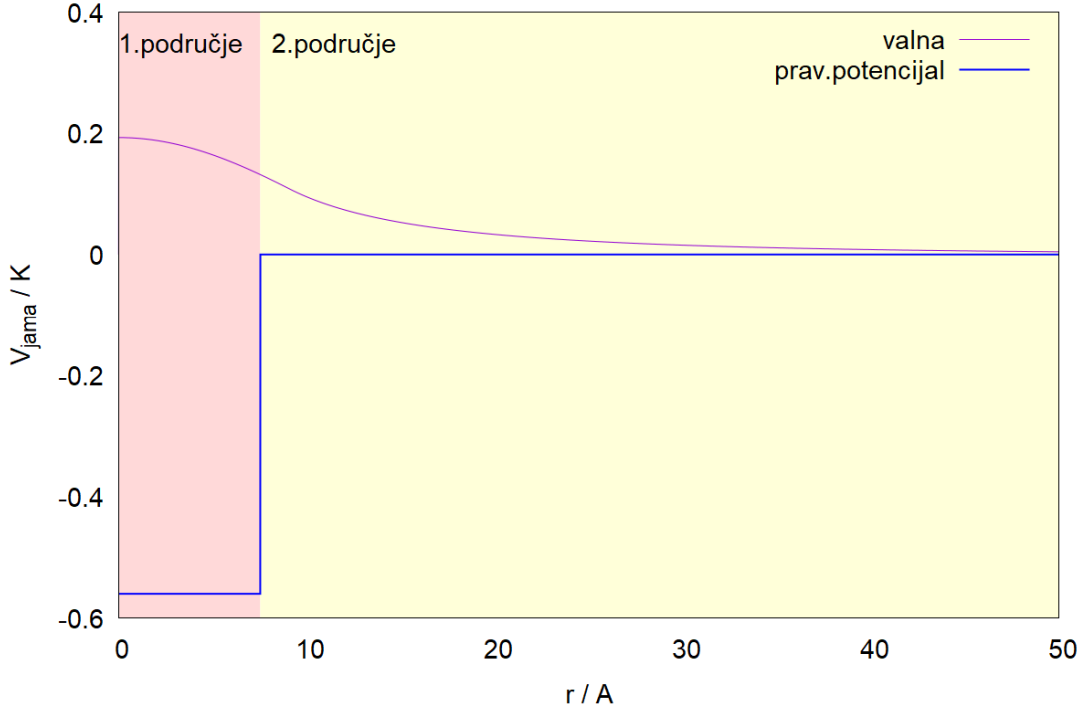
Eliminacijom konstanti problem se svodi na (3.9) i energiju (3.10)

$$\tan(k'r) = -\frac{k'}{\sqrt{k_0^2 - k'^2}}, \quad (3.9)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu} k'^2 - V_0. \quad (3.10)$$

Odaberimo prikladan oblik valne funkcije za opis osnovnog stanja trimera He-He-He, čije atome aproksimiramo materijalnim točkama, a potencijalnu energiju pojedinog para sferno-simetričnom pravokutnom potencijalom jamom (RoVo) dubine $V_0 = 565.44 \text{ mK}$ i širine $R_0 = 7.537 \text{ Å}$. [1]

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \in 2 \equiv r > R_0 \\ -V_0, & r \in 1 \equiv r \leq R_0 \end{cases}. \quad (3.11)$$



Slika 2: Prikaz pravokutnog potencijala i valne funkcije.

Zanemarene su sve više osim dvočestičnih interakcija pa varijacijsku probnu valnu funkciju konstruiramo, kao produkt Jastrowljevih dvočestičnih korelacijskih funkcija $f_{ij}(r_{ij})$ po svim parovima

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_{i < j}^{N_{atom}=3} f_{ij}(r_{ij}) = f_{12}(r_{12})f_{13}(r_{13})f_{23}(r_{23}). \quad (3.12)$$

Za valne funkcije odabiremo rješenje Schrodingerove jednadžbe za pravokutnu jamu iz prethodnog poglavlja (3.4) i (3.5). [1]

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\sin(k'r)}{r}, & r \leq R_{ij} \\ \frac{\sin(k_{ij}R_{ij})}{r} \exp\left[\frac{k_{ij}(r - R_{ij})}{\tan(k_{ij}R_{ij})}\right], & r > R_{ij} \end{cases}, \quad (3.13)$$

iz (2.13) i (2.14) uvrštavajući (3.13) dobiju se izrazi

$$f^{dr}(r_{ij}) = \begin{cases} [k_{ij} \tan^{-1}(k_{ij}r) - 1] r^{-2} & , \quad r \leq R_{ij} \\ [k_{ij}r \tan^{-1}(k_{ij}R_{ij}) - 1] r^{-2} & , \quad r > R_{ij} \end{cases} \quad (3.14)$$

$$f^{ddr}(r_{ij}) = \begin{cases} \{[k_{ij}r^2 \tan^{-1}(k_{ij}r) - k_{ij}r \sin^{-2}(k_{ij}r)] - 1\} r^{-2}, & r \leq R_{ij} \\ [2k_{ij}r \tan^{-1}(k_{ij}R_{ij}) - 1] r^{-2} & , \quad r > R_{ij} \end{cases} \quad (3.15)$$

3.2 Model HFDB potencijala

Realističniji model potencijala [4] sličan Lenard-Jonesovom je takozvani HFDB potencijal što je kratica inicijala dvojice fizičara i njihova modela (Hartree-Fock Dispersion model B). To je kombinacija numeričkih proračuna i eksperimentlano dobivenih veličina. Odbojni dio potencijala dobiven je ab initio računom za sustave s popunjenim ljuskama, odnosno metodom samousklađenog polja (SCF, engl. self consistent field) koju su prvi primjenili Hartree i Fock (HF). Za početne disperzijske koeficijente C_6 , C_8 , C_{10} uzete su tada poznate ab initio vrijednosti za koje je kasnije napravljena finija prilagodba podešavanjem unutar eksperimentalne greške. Parametarski zadan pseudoanalitički izraz glasi [4]

$$V_{He-He}(r) = \epsilon \left(V_B(x) - F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}} \right), \quad (3.21)$$

prilagođen je za različite udaljenosti $x = \frac{r}{r_m}$, gdje je

$$V_B^*(x) = A^* e^{(-\alpha^* x + \beta^* x^2)} \quad (3.22)$$

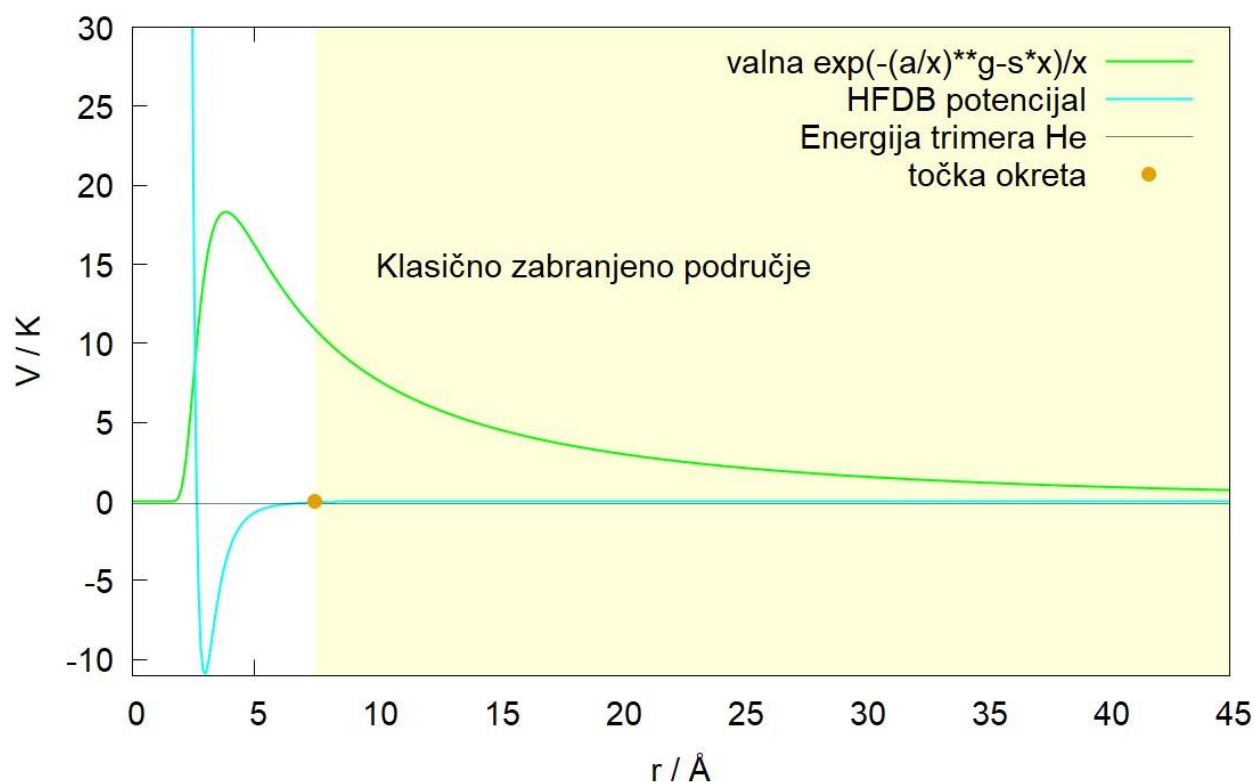
Za udaljenosti manje od D uvedeno je gušenje

$$F(x) = \begin{cases} \exp \left(-\left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right), & x < D \\ 1 & , \quad x \geq 0 \end{cases} \quad (3.23)$$

Čime je došlo do trnjenja potencijala dugodosežnog privlačnog dijela koje ne postoji na manjim udaljenostima. Fitiranjem na ab initio vrijednosti, određeni su parametri. Tako dobiveni HFDB potencijal s parametrima danim u tablici 1.8., bio je u skladu s kratkodosežnim i dugodosežnim ab initio proračunima kao i s tada dostupnim eksperimentalnim podacima.

$A^* = 184431.01$	$\alpha^* = 10.43329537$	$c_6 = 1.36745214$	$C_6 = 1.461 \text{ au}$	$D = 1.4826$
$\epsilon = 10.948 \text{ K}$	$\beta^* = -2.27965105$	$c_8 = 0.42123807$	$C_8 = 14.11 \text{ au}$	$\frac{\sigma}{\text{\AA}} = 2.6369$
$r_m = 2.963 \text{ \AA}$	$\beta = -0.259660$	$c_{10} = 0.17473318$	$C_{10} = 183.5 \text{ au}$	

Tablica 1: Parametri za hfdb potencijal.[4]



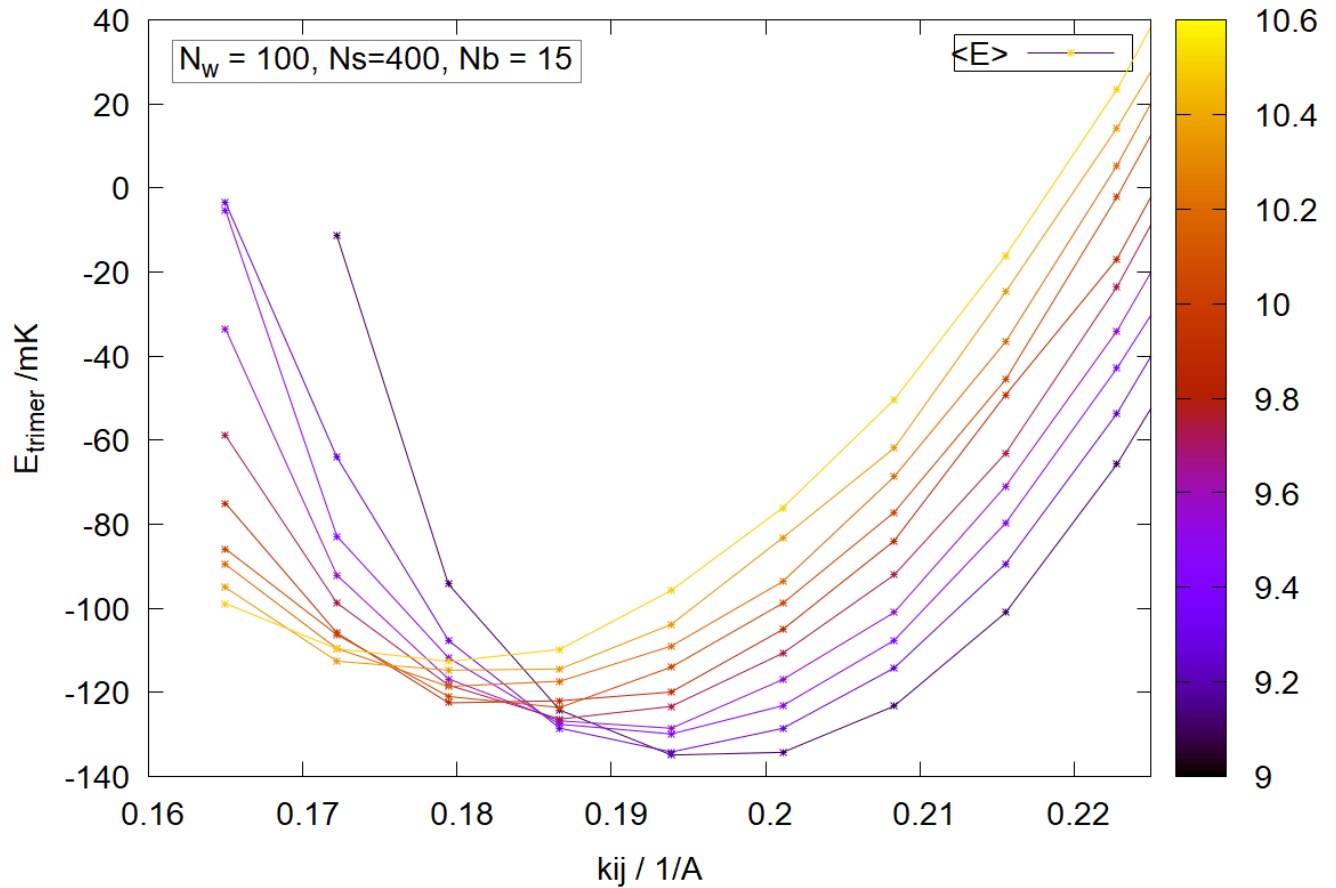
Slika 3: HFDB potencijal i valna funkcija osnovnog stanja trimer He.

Zanimljivo je na pogledati Halo stanja na primjeru trimera Helija (slika 3). Vidimo graf HFDB potencijala koji je sličan Lenard-Jonesovom sa minimumom jame od -11 K. Valna funkcija osnovnog stanja sa minimalnom energijom od oko $E = -130$ mK ima maksimum u blizini minimuma jame. Očekivano je da položaji atoma moraju biti pozicionirani oko minimuma jame kako bi se funkcional energije minimizirao. Zanimljivo je da za energiju od -130 mK imamo točke okreta koje nastaju presjecanjem pravca energije (crni) i krivulje potencijala (cyan). Poznato je iz klasične mehanike da čestica ne može biti u zabranjenom području desno od točke okreta, međutim kako se radi o kvantnom sustavu moguće je da neke čestice tuneliraju u žuto područje. Vidimo da valna funkcija vjerojatnosti (zelena) ima pozitivne vrijednosti u tom žutom području. Ovakva egzotična stanja se nazivaju Halo stanja.

4. Rezultati i diskusija

4.1 Rezultati energije modela pravokutne jame

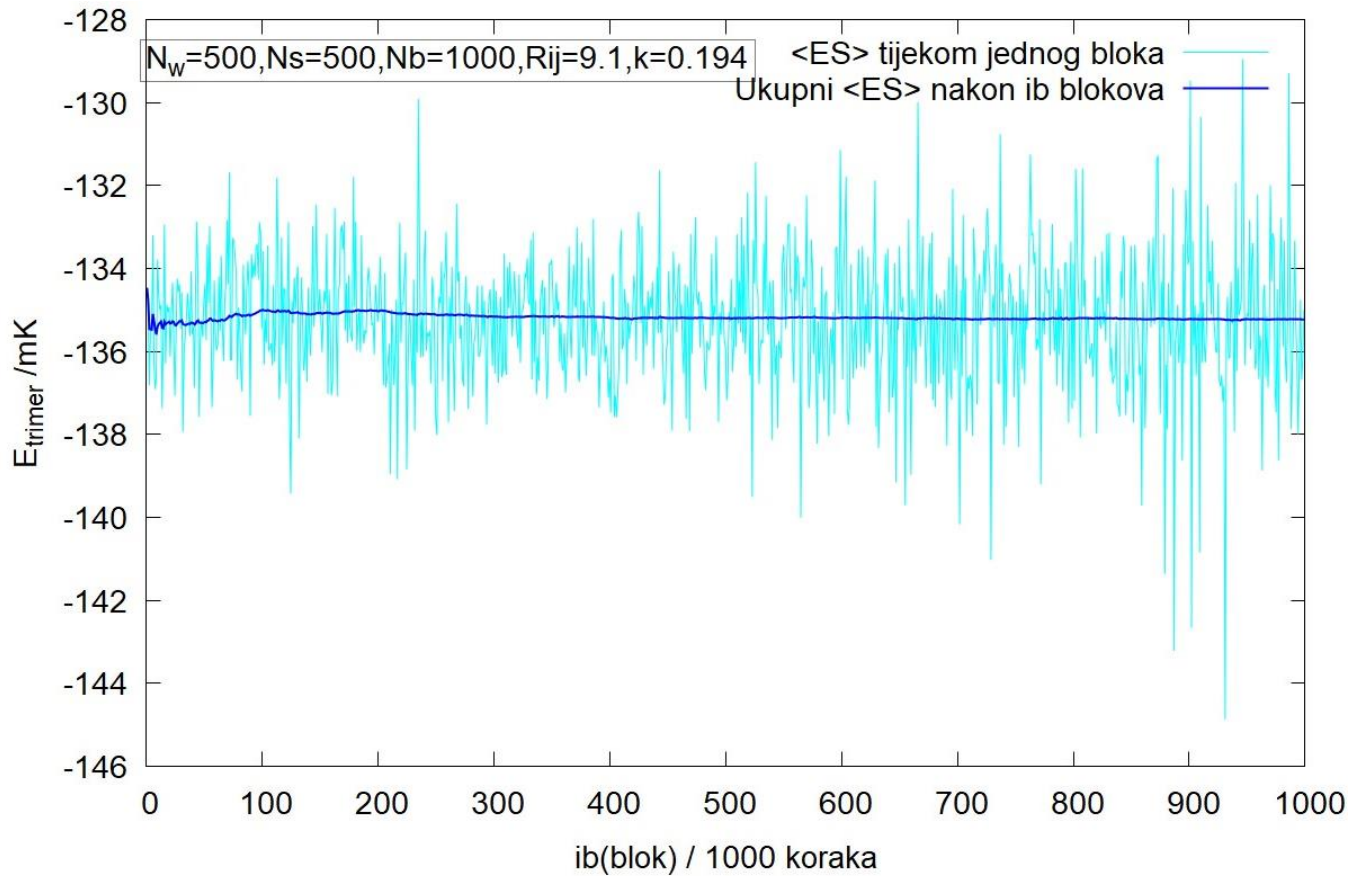
Nakon što smo raspisali lokalnu energiju sukladno izrazu (2.12) za tri atoma Helija $N=3$. Odabrali smo relevantne intervale dvaju varijacijskih parametara k_{ij} i R_{ij} . Intervali su u rasponu za $R_{ij} \in [9.1, 10.5]$ i za $k_{ij} \in [0.165, 0.23]$. Na slici 4 je prikazana energija usrednjena po 15 blokova gdje svaki blok ima 400 koraka i svaki korak 100 šetača. Točke koje reprezentiraju energiju su prikazane na osi y, one su spojene linijama kako bi se dobio bolji uvid u oblik krivulje i očitavanje minimuma. Na osi x su iznosi varijacijskog parametra k_{ij} , a bojama u RGB spektru su označeni različiti iznosi varijacijskog parametra R_{ij} . Zaključujemo da je minimum energije na -135mK za parametre $k_{ij} = 0.194$ i $R_{ij} = 9.1$.



Slika 4: Energija vezanja za različite varijacijske parametre.

Sada odredimo točniju i precizniju vrijednost energije za navedene od oka procijenjene varijacijske parametre $kij = 0.194$ i $Rij = 9.1$ sa većim brojem blokova, koraka i šetača. Rezultati su prikazani na slici 5, gdje u gornjem-lijevom dijelu pišu ulazni varijacijski parametri i broj blokova, koraka i šetača. Graf prikazuje prosjek energije vezanja po jednom bloku koji je obojan cyan-plavozelnom bojom i prosjek energije od početka simulacije nakon ib blokova koji je obojan tamno plavom. Nakon 200 blokova energija se stabilizirala na nekih -135mK. Točnija iznos za prosjek za svih 1000 blokova je

$$Rij = 9.100, \quad kij = 0.194, E = (-135.227 \pm 0.05) mK.$$



Slika 5: Energija vezanja trimera za $kij=0.194$ i $Rij=9.1$.

Energija vezanja je malo ispod vrijednosti iz literature[1] koja je dobivena iz realističnog modela potencijala h_{fdb} i koja odgovara experimentalnoj vrijednosti od -133mK. Egzaktna vrijednost iz Schrodingerove jednadžbe bi trebala manja po varijacijskom teoremu od oko -145mK za ovaj model pravokutne jame. Razlog zašto smo dobili veću je taj što smo zanemarili tročestične interakcije koje doprinose valnoj funkciji.

4.2 Rezultati za HFDB potencijal

Pošto što smo već definirali funkciju za HFDB potencijal u potpoglavlju 3.2, još nam samo treba dobra probna valna funkcija koja oblikom odgovara egzaktnoj valnoj funkciji koja je rješenje schrodingerove jednačbe. Ovaj korak odabira probne funkcije je važan za uzorkovanje pomaka šetača u metropolisovom algoritmu i sami račun energije. Ukoliko odaberemo neku krivu valnu funkciju koja se ne može dobro fitat na egzaktno rješenje dobit ćemo krive iznose energije vezanja trimera. Srećom postoje već definirane probne Slater-Jastrow valne funkcije koje su produkt Slaterovih determinanti i Jastrowljevih korelacijskih faktora. Odabrao sam sljedeću funkciju sa tri varijacijska parametra iz [1]

$$f_2(r) = \frac{e^{\left(-\left(\frac{a}{r}\right)^g - sr\right)}}{r^2}, \quad (4.21)$$

gdje su a , g i s varijacijski parametri. Za trimer Helija ukupna valna funkcija se dobije kao produkt dvočestičnih korelacijskih funkcija po svim parovima kao u izrazu (3.12).

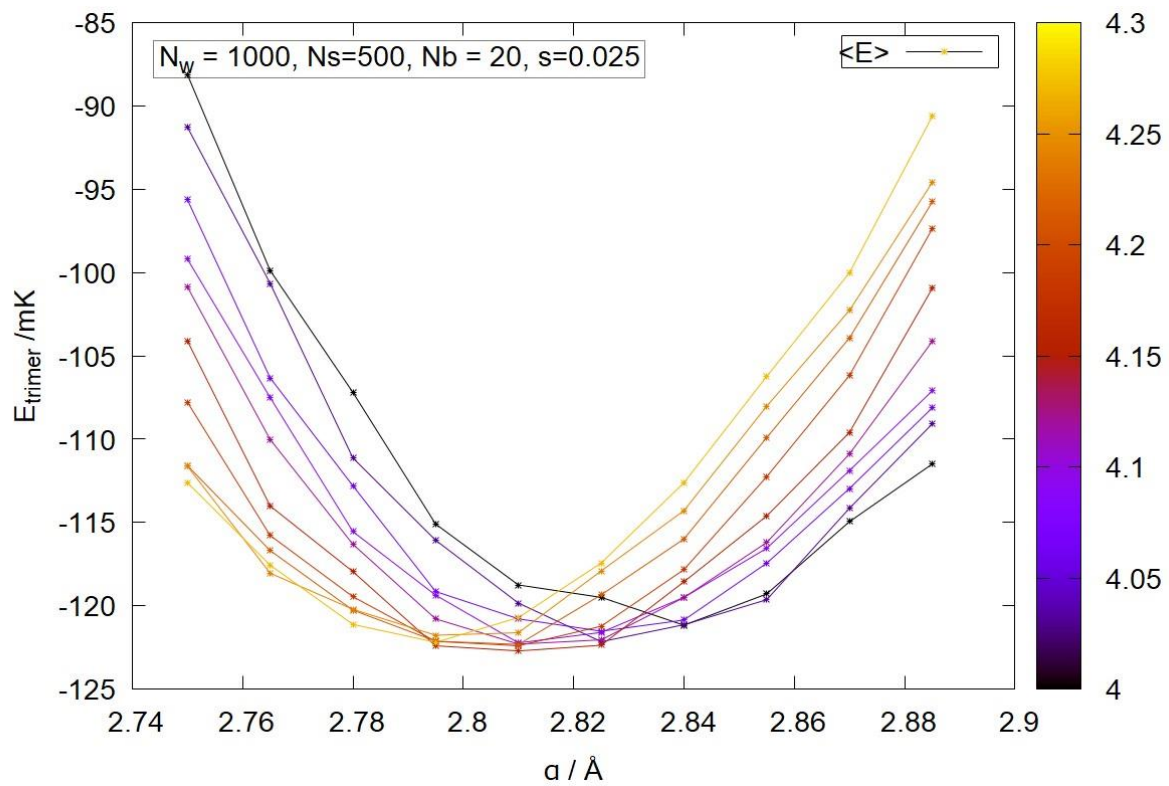
Funkcije $f^{dr}(r)$ i $f^{ddr}(r)$ se dobiju uvrštavanjem $f_2(r)$ (4.21) u (2.13) i (2.14), dobijemo

$$f^{dr}(r_{ij}) = \frac{\left(-sr - 1 + g \left(\frac{a}{r}\right)^g\right)}{r^2}, \quad (4.22)$$

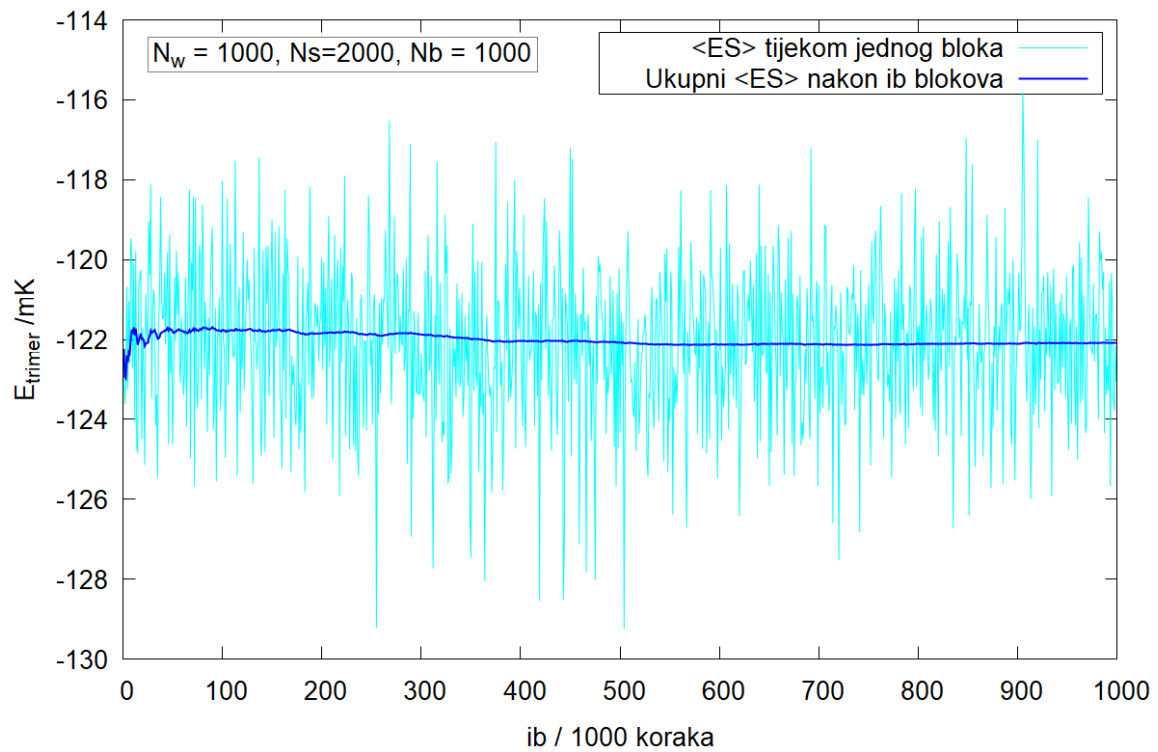
$$f^{ddr}(r_{ij}) = \frac{-2sr - 1 + (-g^2 + g) \left(\frac{a}{r}\right)^g}{r^2}. \quad (4.23)$$

Odabrao sam relevantne intervale triju varijacijskih parametara g , a i s . Intervali su u rasponima za $a \in [4.0, 4.3]$, $g \in [2.75, 2.9]$ i $s \in [0.02, 0.03]$.

Na slici 6 sam fiksirao parametar s na 0.025, te ostale varirao kako bi otprilike procijenio vrijednosti minimuma energije. Dobili smo minimum za $g=2.82$ i crvene krivulje sa iznosima od $g=4.14$ do 4.2. Nakon detaljnijih analiza procijenili smo najoptimalnije parametre koji iznose $g=4.15$, $a=2.82$ i $s=0.025$. Na slici 7 smo prikazali tačniji iznos energije za veći broj blokova/koraka/šetača za prethodno navedene parametre i dobili $E = -122.0 \pm 0.05 \text{ mK}$. Naime energija -122mK je blizu iznosu -133mK iz literatue [1] koja je vjerojatno dobivena DMC algoritmom, ali ne može biti bliža zbog odabira probne valne funkcije koja se aproksimativno poklapa sa egzaktnom valnom funkcijom.



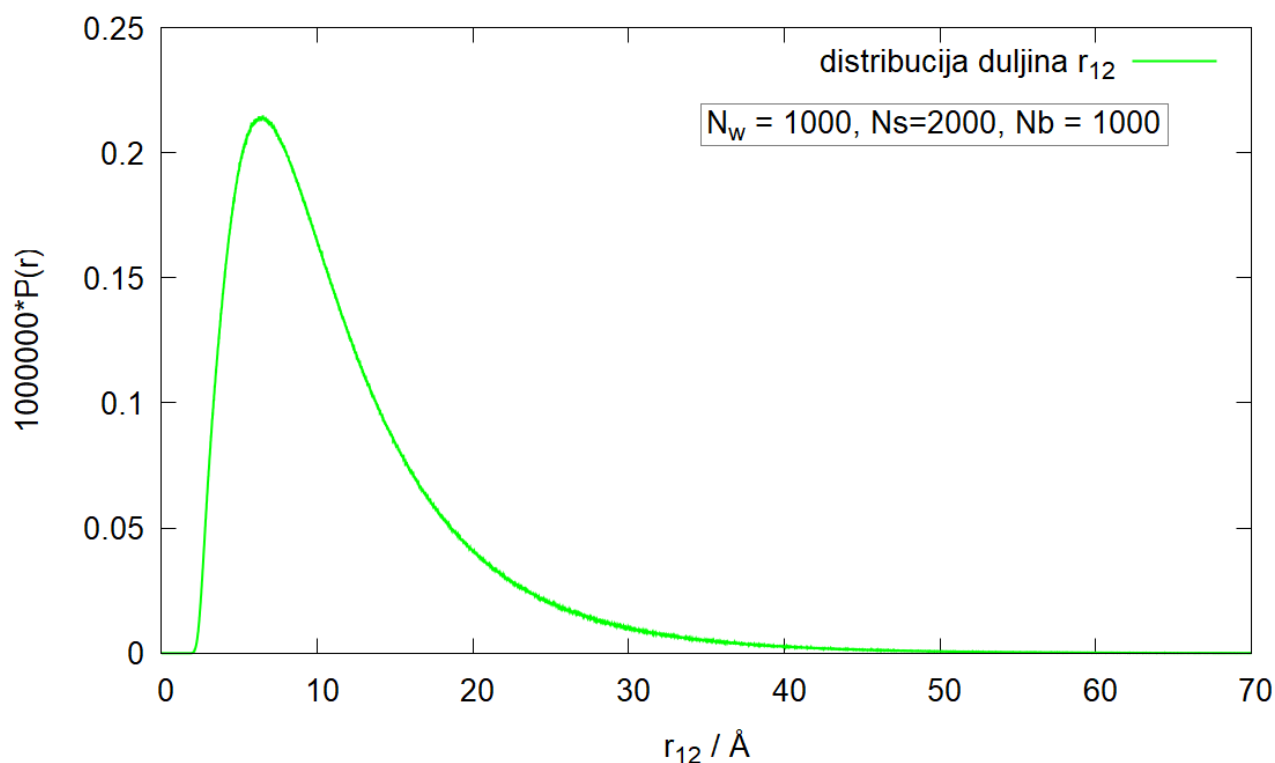
Slika 6: Energije trimera za različite parametre.



Slika 7: Energija trimera za hfdb potencijal.

4.3 Distribucije duljina i kuteva

U ovom potpoglavlju nacrtali smo distribuciju udaljenosti između prvog i drugog atoma $|r_{12}|$, međutim situacija bi bila ista da smo crtali i za ostale parove $|r_{13}|$ i $|r_{23}|$ zbog simetrije potencijala koji je isti za sve parove. Procedura implementacije distribucije je sljedeća; prvo smo deklarirali polje distribucija[r12] , te duljine r12 množili sa 100 i pretvarali u cjelobrojne vrijednosti koje bi ih stavljali u indekse polja i dodavali jedinicu elementu polja svaki put kad bi dobili tu duljinu. Na slici 8 vidimo da je najvjerojatnija duljina između para atoma u iznosu od 7-8Å što nam daje uvid u veličinu molekule trimera Helija.



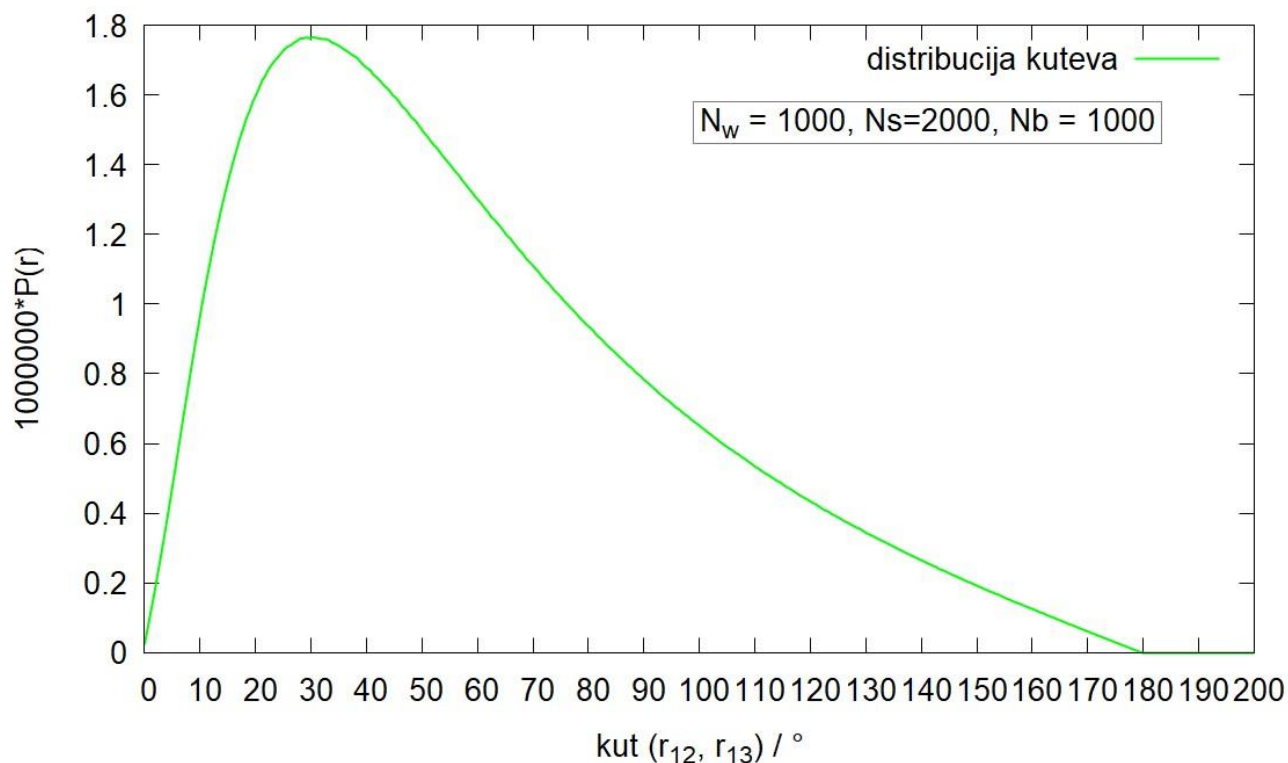
Slika 8:Distribucija udaljenosti r12.

Na slici 9 vidimo distribuciju kuteva između sljedećih vektora $\alpha = \angle(\vec{r}_{12}, \vec{r}_{13})$, međutim situacija je simetrična i da smo računali i za ostale kombinacije dvaju vektora.

Da bi izračunali kut koristili smo definiciju skalarnog produkta

$$\alpha = \frac{\vec{r}_{12} * \vec{r}_{13}}{|\vec{r}_{12}| * |\vec{r}_{13}|} = \frac{x_{12}x_{13} + y_{12}y_{13} + z_{12}z_{13}}{\sqrt{x_{12}^2 + y_{12}^2 + z_{12}^2} * \sqrt{x_{13}^2 + y_{13}^2 + z_{13}^2}}$$

Na slici 9 uočimo da je distribucija iznad 180° nula jer je maksimalni kut među 2 vektora 180°. Isto tako najvjerojatniji kut je 30°, što daje uvid u oblik molekule koja preferira biti u konfiguraciju šiljastokutnog trokuta.



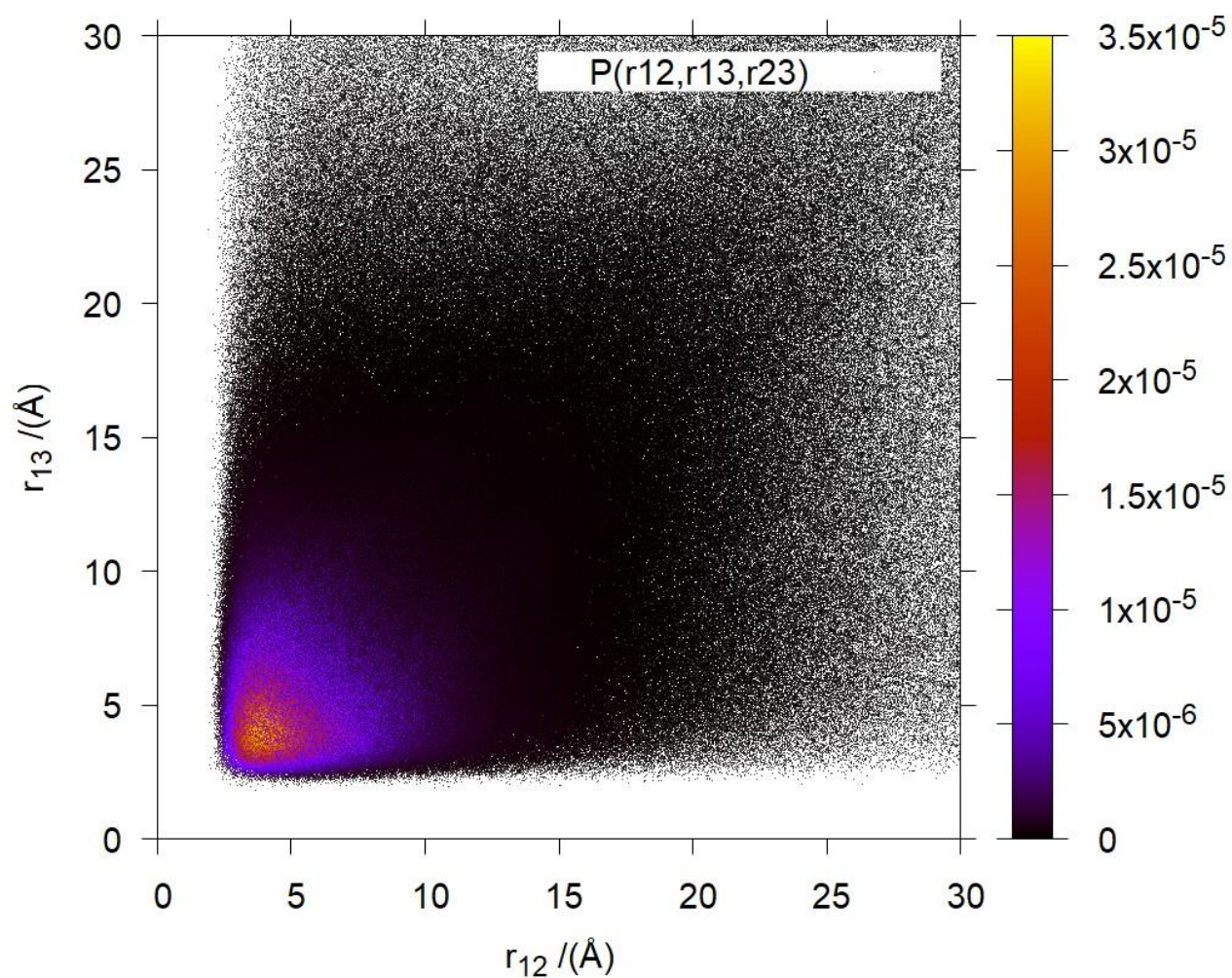
Slika 9: Distribucija kuteva među r_{12} i r_{13} .

4.4 Vjerojatnosti položaja atoma

U ovom potpoglavlju vizualiziramo moguće položaje trećega atoma i bojom njegove točkice prikazujemo iznos vjerojatnosti modula ukupne valne funkcije na kvadrat.

Na slici 10 prikazali smo ukupnu valnu funkciju odnosno njenu vjerojatnost

$P(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ u ovisnosti o duljinama između prvog i drugoga atoma r_{12} , te prvog i trećega r_{13} . Vidimo da je vjerojatnost velika u crvenom području koje se nalazi na duljinama oko 4Å, a najvjerojatnije žuto područje na 3-4Å. Upravo na 3-4 Å naša valna funkcija ima maksimum.



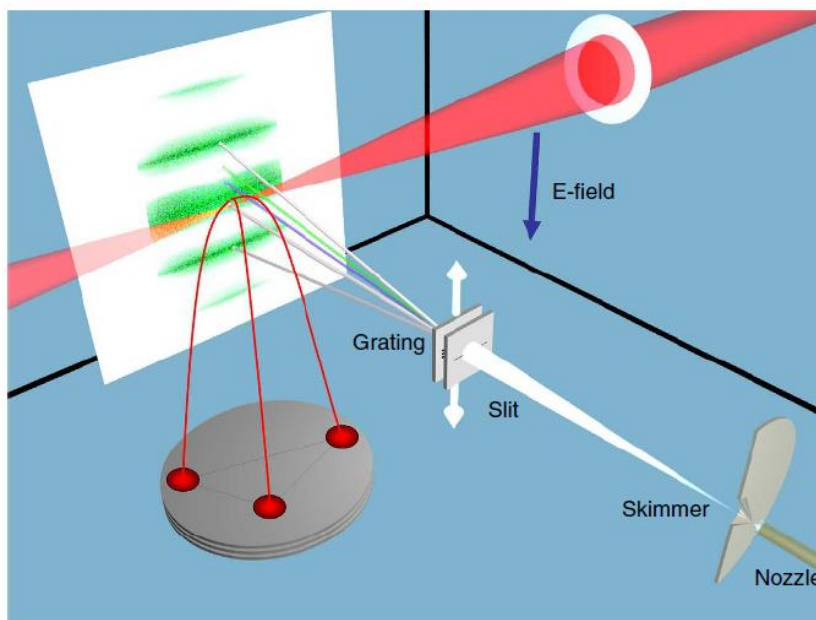
Slika 10: Vjerojatnost u ovisnosti o r_{12} i r_{13} .

4.5 Experiment sa Helijevim trimerom

Eksperimentalni postav na (slici 11.) [3] za mjerenje duljina među atomima se sastoji od plina Helija koji se ekspandira kroz raspršivač (nozzle) promjera $5\mu\text{m}$ koji je ohlađen na 12K i pod tlakom od 3 bara. U zraci se formiraju klasteri Helija poput monomera, dimera i trimera koji imaju istu brzinu, ali različite mase. Klasteri različitih masa imaju različiti impuls po De-Broglievoj hipotezi imaju različite valne duljine. U difrakcijskoj transmisivskoj 100nm rešetci zraka molekula su odvojene na više zraka pod različitim kutevima sukladno masi klastera Helija. Iza rešetke difrakcija prvog reda trimera prikazana je plavom bojom zrake, a dimera zelenom bojom i monomeri sivom bojom na slici 11. Difrakcijski vrh prvog reda trimera je udaljen 600 mm od nultog reda, koji je odvojen od vrha dimera prvog reda na 900 mm, Klasteri su potom ionizirani laserskim fokusom dimenzija $20\times 20\times 200\mu\text{m}^3$, snage $2\times 10^{15}\text{Wcm}^2$, frekvencije 8 kHz i pulsa 40-fs. Na ovom intenzitetu događa se zasićenje jednostrukom ionizacijom u centru laserskog fokusa, stoga se sva tri atoma trimera helija jednostruko ioniziraju. Nakon što se pozitivno ioniziraju počinju se odbijati jakom elektrostatskom Coulombovom silom koja nadvladava van der Waalsovo privlačenje, ovakav događaj zovemo Coulombova eksplozija. Fragmenti se usmjeravaju u električnom polju prema vremenski osjetljivom mikro kanalu ploče. Uzimajući činjenice vremena leta, položaja atoma na detektoru, geometriji postava i električnog polja mogu se dobiti brzine svakog atoma iz Newtonovih zakona. Znamo da međunuklearna udaljenost R_{ij} između dva iona odgovara potencijalnoj elektrostatskoj energiji od $1/R_{ij}$. Kako se ioni razlijeću, potaknuti međusobnim Coulombovim odbijanjem, njihova se potencijalna energija pretvara u kinetičku energiju ionskog para (KER2), koja se određuje iz brzine. Dakle, internuklearna udaljenost para atoma u trenutku ionizacije dana je s $R_{ij} = 1/KER_2$. Slučajeve kada su samo dva atoma ionizirana, a jedan neutralan možemo eliminirati jer treći atom ne međudjeluje sa ostala dva koja su raspršena nasuprotno jedan drugoga. Ukupna kinetička energija za sustav tri atoma je dana izrazom

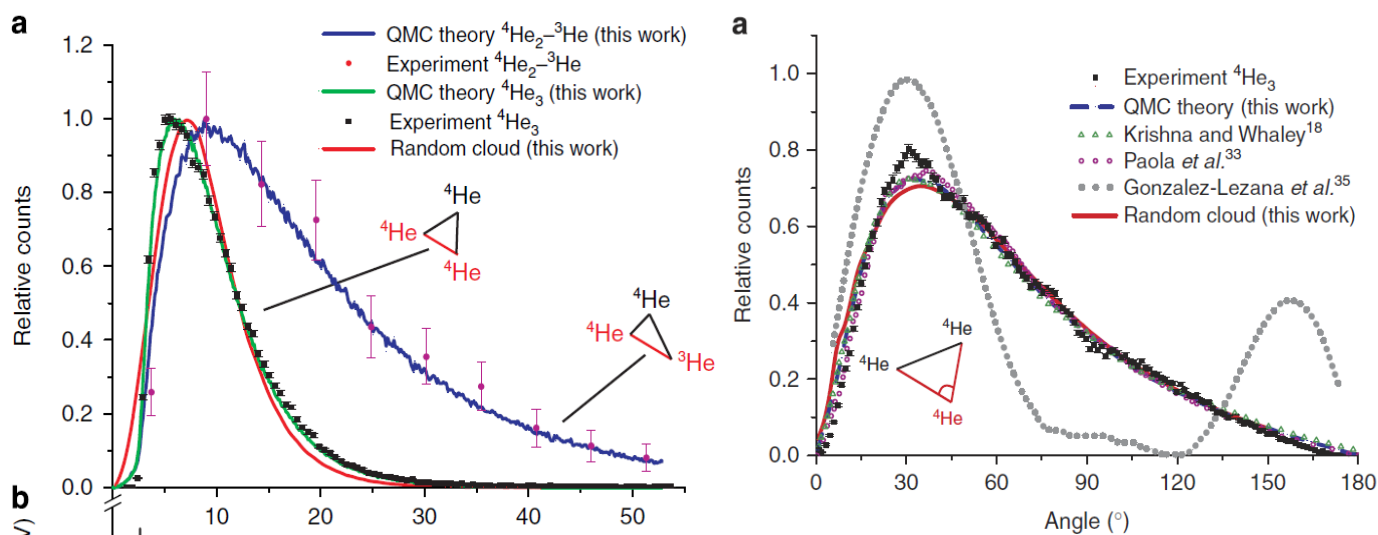
$$KER_3 = \frac{1}{R_{12}} + \frac{1}{R_{13}} + \frac{1}{R_{23}},$$

Gdje je R_{ij} udaljenost među atomima i i j .



Slika 11: Postav eksperimenta Coulombova eksplozija.[3]

Usporedimo naše rezultate sa rezultatima iz znanstvenog rada [3]. Vidimo na slici 12 da je najvjerojatnija udaljenost oko 7,8 Å i kut od oko 30° za crne točkice koje odgovaraju eksperimentu Coulombove eksplozije. Ovi rezultati se slažu sa našom varijacijskom Monte-Carlo simulacijom istih distribucija sa slika 8 i 9.



Slika 12: Crnim točkama su prikazani eksperimentalni rezultati.[3]

5. Literatura

- [1] Leandra Vranješ Markić, Petar Stipanović, Stohastičke simulacije u klasičnoj i kvantnoj fizici, interna skripta sveučilišta u Splitu, (2016), URL: https://mapmf.pmfst.unist.hr/~leandra/stohsim/STOHSIM_20160310.pdf .
- [2] Darko Zarić, Osnovno stanje He-He-Na trimera, Sveučilište u Splitu, (2015), URL: <https://repozitorij.pmfst.unist.hr/islandora/object/pmfst:218> .
- [3] J. Voigtsberger, S. Zeller, J. Becht, N. Neumann, F. Sturm, H.-K. Kim, M. Waitz at all, Imaging the structure of the trimer systems 4He_3 and $3\text{He}_4\text{He}_2$, Nature communications Article number: 5765 (2014), URL: <https://www.nature.com/articles/ncomms6765> .
- [4] Petar Stipanović, Stabilnost i univerzalnost malih kvantnih klastera te adsorpcijski utjecaji grafena i cezija na osnovno stanje malih klastera helija, doktorska disertacija Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, (2015), URL: <https://dr.nsk.hr/islandora/object/pmf%3A1773> .

Dodatak A

```
//TRIMER HELIJA Josip
//Primjer koda za HFDB potencijal i VMC metoda.
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include "ran1.c"

const long int  Ns=1000;      // broj koraka
const long int  Nw= 5000;     // broj setaca
const long int  Nb= 100;      // broj blokova
const long int  NbSkip= 1;    // broj prvih blokova koje preskakemo

const double    Dk= 6059.6499694573; //D je konstanta  $h^2/(2*m*amu*k_b)$ 
//https://www.wolframalpha.com/input?i=+%286.582119569e-
16%29%5E2%2F%282*4.002602*%28931.49410242e6%2F%28299792458*1e10%29%5E2%29*8.61
7333262e-8%29
// kad se uvrste sve mjerne jedinice i pokrate, energiju dobijemo u mK.
// HFDB konstante
const double    A= 184431.01;
const double    epsilon= 10948; // mK
const double    rm= 2.963;      // Å
const double    alfa= 10.43329537;
const double    beta= -2.27965105;
const double    C6= 1.36745214;
const double    C8= 0.42123807;
const double    C10= 0.17473318;
const double    D= 1.4826;
//varijacijski parametri
double g;
double s;
double a;
void fprovjera(FILE *dat)
{
    if (dat == NULL)
    {
        printf("Error while opening the file.\n");
        exit(EXIT_FAILURE);
    }
}
//pomoćna fje za potencijal
double F(double x)
{
    if(x<=D) {
        return exp(-pow(((D/x)-1.),2));
    }
    else{
        return 1.0;
    }
}
//hfdb potencijal
double V(double r){
return epsilon*(A*exp(-alfa*(r/rm)+beta*pow(r/rm,2))-F(r/rm)*(C6/pow(r/rm,6) +
C8/pow(r/rm,8)+C10/pow(r/rm,10)));
}
//valna f2(r)
```

```

double Psi(double r){

return (exp(-pow((a/r),g)-s*r))/r;
}

double fdr(double r){

return (-s*r+g*pow((a/r),g)-1.0)/pow(r,2);
}

double fddr(double r){

return (-2.0*s*r-1.000+(-pow(g,2)+g)*pow((a/r),g))/pow(r,2);
}
//lokalna energija (4.96)
double energija(double r[4][4], double x[4][4][4])
{
double Vuk=(V(r[1][2])+V(r[1][3])+V(r[2][3])); //potencijal po svim parovima

return Vuk-
Dk*(fddr(r[1][2])+fddr(r[1][3])+(pow((fdr(r[1][2])*x[1][2][1]+fdr(r[1][3])*x[1][3][1]),2)+pow((fdr(r[1][2])*x[1][2][2]+fdr(r[1][3])*x[1][3][2]),2)+pow((fdr(r[1][2])*x[1][2][3]+fdr(r[1][3])*x[1][3][3]),2))+fddr(r[2][1])+fddr(r[2][3])+(pow((fdr(r[2][1])*x[2][1][1]+fdr(r[2][3])*x[2][3][1]),2)+pow((fdr(r[2][1])*x[2][1][2]+fdr(r[2][3])*x[2][3][2]),2)+pow((fdr(r[2][1])*x[2][1][3]+fdr(r[2][3])*x[2][3][3]),2))+fddr(r[3][1])+fddr(r[3][2])+(pow((fdr(r[3][1])*x[3][1][1]+fdr(r[3][2])*x[3][2][1]),2)+pow((fdr(r[3][1])*x[3][1][2]+fdr(r[3][2])*x[3][2][2]),2)+pow((fdr(r[3][1])*x[3][1][3]+fdr(r[3][2])*x[3][2][3]),2)))));
}

#include "VMChfdb3.c"
int main(){
double grange[] = {4.14, 4.18}, dg; // g
double arange[] = {2.82,2.83}, da; // a
double srangle[] = {0.025,0.03}, ds; // s

double E[2]; // E i sigma E (varijacija)
int N = 1; // N^3 parametara

FILE *param;
param = fopen("parametri2.txt", "w");
fprovjera(param);

// koraci u parametarskom prostoru
dg = (grange[1] - grange[0]) / N;
da = (arange[1] - arange[0]) / N;
ds = (srangle[1] - srangle[0]) / N;

int ig, ia, i, j,is;

for (is = 0; is < N; is++){
s=srange[0]+is*ds;

for (ig = 0; ig < N; ig++){

g = grange[0] + ig * dg;

```



```

float* kutdis;
distribucija = (float*)malloc(n * sizeof(float));
kutdis = (float*)malloc(n * sizeof(float)); //distribucija kuta
accept = 0.; // prihvacanje
dk[1] = dk[2] = dk[3] = 2.1; // maksimalne promjene koordinata
FILE *fout;
FILE *dis;
FILE *tocke;
dis = fopen("distribucija-kuta-duljina.dat", "w");
fprovjera(dis);
tocke = fopen("distribucijatocaka.dat", "w");
fprovjera(tocke);

char ime[70];

sprintf(ime, "E_hfdb_g_%.3lf_a_%.3lf_s_%.3lf_.dat", g, a, s);
fout = fopen(ime, "w"); // datoteka za pohranu srednjih vrijednosti

for(i=0; i<40000; i++){
    distribucija[i]=0; //početne vrij.
    kutdis[i]=0;
}

// inicijalizacija položaja gdje je gustoca Psi*Psi znacajna
for (iw = 1; iw <= Nw; iw++)
{
    r[1][2] = 0.;
    r[1][3] = 0.;
    r[2][3] = 0.;
    r[2][1] = 0.;
    r[3][1] = 0.;
    r[3][2] = 0.;
    pos[1][1][iw]=0.;
    pos[2][1][iw]=0.;
    pos[1][2][iw]=0.;
    pos[2][2][iw]=0.;
    pos[1][3][iw]=0.;
    pos[2][3][iw]=0.;

    for(at=1; at<=3; at++){ // petlje po atomima

        for(k=1; k<=3; k++){ //petlja po koordinatama

            pos[at][k][iw]= 150.0*((ran1(&idum))-0.5); // poč.koordinate
        }
    }

    for(k=1; k<=3; k++){

//dvočestične komponente. x[a][d][k] gdje je [a] = prvi atom [d]= drugi atom,
[k]-komponenta x,y,z.

        x[1][2][k]=pos[2][k][iw]-pos[1][k][iw]; //x2-x1, y2-y1 i z2-z1
        x[1][3][k]=pos[3][k][iw]-pos[1][k][iw];
        x[2][3][k]=pos[3][k][iw]-pos[2][k][iw];
    }
}

```



```

x[2][1][k]=pos[1][k][iw]-pos[2][k][iw];
x[3][1][k]=pos[1][k][iw]-pos[3][k][iw];
x[3][2][k]=pos[2][k][iw]-pos[3][k][iw];
//r12=sqrt((x2-x1)^2+(y2-y1)^2+(z2-z1)^2) i analogno za r23 i r13
r[1][2]+=pow(x[1][2][k],2);
r[1][3]+=pow(x[1][3][k],2);
r[2][3]+=pow(x[2][3][k],2);
r[2][1]+=pow(x[2][1][k],2);
r[3][1]+=pow(x[3][1][k],2);
r[3][2]+=pow(x[3][2][k],2);
}
//magnituda duljina vektora r12, r23 i r13.
r[1][2]=sqrt(r[1][2]);
r[1][3]=sqrt(r[1][3]);
r[2][3]=sqrt(r[2][3]);
r[2][1]=sqrt(r[2][1]);
r[3][1]=sqrt(r[3][1]);
r[3][2]=sqrt(r[3][2]);

P[iw] = pow(Psi(r[1][2])*Psi(r[1][3])*Psi(r[2][3]),2); //vjerojatnost
E[iw] = energija(r,x); //lokalna energija
}
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
        {
            rnew[1][2] =0.;
            rnew[1][3] =0.;
            rnew[2][3] =0.;
            rnew[2][1] =0.;
            rnew[3][1] =0.;
            rnew[3][2] =0.;
            newpos[1][1]=0.;
            newpos[2][1]=0.;
            newpos[1][2]=0.;
            newpos[2][2]=0.;
            newpos[1][3]=0.;
            newpos[2][3]=0.;

            for(at=1;at<=3;at++){ // petlje po parovima atomima ukupno ih
je 3. r12, r13 i r23

                for(k=1;k<=3;k++){

newpos[at][k]=pos[at][k][iw]+dk[k]*(2.0*(ran1(&idum)-0.5));
                } }

            for(k=1;k<=3;k++){

```

//međučestične komponente.INDEX x[a][d][k] gdje je [a] = prvi atom [d]= drugi atom, [k]-komponenta x,y,z.

```

xp[1][2][k]=newpos[2][k]-newpos[1][k]; //x2-x1, y2-y1 i z2-z1
xp[1][3][k]=newpos[3][k]-newpos[1][k];
xp[2][3][k]=newpos[3][k]-newpos[2][k];
xp[2][1][k]=newpos[1][k]-newpos[2][k];
xp[3][1][k]=newpos[1][k]-newpos[3][k];
xp[3][2][k]=newpos[2][k]-newpos[3][k];
//r12=sqrt((x2-x1)^2+(y2-y1)^2+(z2-z1)^2) i analogno za r23 i r13
rnew[1][2]+=pow(xp[1][2][k],2);
rnew[1][3]+=pow(xp[1][3][k],2);
rnew[2][3]+=pow(xp[2][3][k],2);
rnew[2][1]+=pow(xp[2][1][k],2);
rnew[3][1]+=pow(xp[3][1][k],2);
rnew[3][2]+=pow(xp[3][2][k],2);

}
//magnituda duljina vektora r12, r23 i r13.
rnew[1][2]=sqrt(rnew[1][2]);
rnew[1][3]=sqrt(rnew[1][3]);
rnew[2][3]=sqrt(rnew[2][3]);
rnew[2][1]=sqrt(rnew[2][1]);
rnew[3][1]=sqrt(rnew[3][1]);
rnew[3][2]=sqrt(rnew[3][2]);

Pp=pow(Psi(rnew[1][2])*Psi(rnew[1][3])*Psi(rnew[2][3]),2); //vjerojatnost u
probnom pol

T=Pp/P[iw]; //prijelaz

// Metropolis algoritam
if (T >= 1)
{
    for(at=1; at<=3;at++){
        for (k = 1; k <= 3; k++){
            pos[at][k][iw]=newpos[at][k];
        }
    }

    if(ib>0)
    {
        rdis=(int) (rnew[1][2]*100.); //pretvorba duljine*100 u
cijeli broj
        distribucija[rdis]+=1.0; //brojač dodaj +1 za taj index
duljine
        //račun kuta iz skalarnog produkta

kut=acos((xp[1][2][1]*xp[1][3][1]+xp[1][2][2]*xp[1][3][2]+xp[1][2][3]*xp[1][3][3])/(rnew[1][2]*rnew[1][3]));
        kut10 =(int) (kut*100.);
        kutdis[kut10]+=1.0; //brojač kuteva
        fprintf(tocke, "%16.8e %16.8e %16.8e\n", rnew[1][2],
rnew[1][3],Pp); //duljine parova atoma i vjerojatnost.
    }

    accept += 1.;

```

```

        P[iw] = Pp;
        E[iw] = energija(rnew, xp);
    }
    else if (ran1(&idum) <= T)
    {
        for(at=1; at<=3; at++){
            for (k = 1; k <= 3; k++){
                pos[at][k][iw]=newpos[at][k];
            }
        }

        if(ib>0)
        {
            rdis=(int) (rnew[1][2]*100.);
            distribucija[rdis]+=1.0;

            kut=acos((xp[1][2][1]*xp[1][3][1]+xp[1][2][2]*xp[1][3][2]+xp[1][2][3]*xp[1][3][3])/
            (rnew[1][2]*rnew[1][3]));
            kut10 =(int) (kut*100.);
            kutdis[kut10]+=1.0;
            fprintf(tocke, "%16.8e %16.8e %16.8e\n", rnew[1][2],
rnew[1][3], Pp);
        }
        accept += 1.;
        P[iw] = Pp;
        E[iw] = energija(rnew, xp);
    }

    SwE = SwE + E[iw];
} // setaci
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 ) // akumulacija podataka nakon stabilizacije
{
    SbE+= SsE/Ns;
    SbE2+= SsE*SsE/(Ns*Ns);

    fprintf(fout, "%7d %16.8e %16.8e\n", ib-NbSkip, SsE/Ns, SbE /(ib-
NbSkip));

```

```

    }
    itmp = (int)(round(acc_is * 100.));

    printf("%6d. blok:  %d%% prihvacenih,  Eb = %10.2e\n", ib-NbSkip,
itmp, SsE/Ns);
    }// blokovi

    for(i=0;i<40000;i++){

fprintf(dis,"%f\t%f\t%lf\t%lf\n",(float)(i)*180.0/(100.*M_PI),(float)(i)/100.0
,distribucija[i],kutdis[i]);
    }

    AE = SbE / (Nb-NbSkip);
    sigmaE = sqrt(fabs((SbE2/(Nb-NbSkip) - AE * AE)/((Nb-NbSkip)-1.)));

    E_ret[0] = AE;
    E_ret[1] = sigmaE;
    accept = accept/(Nw*Ns*Nb);

    printf("postotak prihvacenih koraka: %4.1f\n",accept*100.);
    printf("\n konacni max. koraci: %6.2e %6.2e %6.2e\n", dk[1], dk[2],
dk[3]);
    printf("\n g: %6.2e  a %6.2e s %6.2e\n",g, a, s);
    printf("\n E = %8.5e +- %6.2e \n\n", AE, sigmaE);
    fclose(fout);
    fclose(dis);
}

```