



Università degli Studi di Trento
Fisica Computazionale

Corso di Laurea Triennale in Fisica

Relazione di laboratorio

Progetto finale: Monte Carlo Variazionale per gocce di elio

July 23, 2024

Candidato:

Giorgio Micaglio, giorgio.micaglio@studenti.unitn.it

Matricola 227051

Docente:

Prof. Alessandro Roggero

Anno Accademico 2023-2024

1 Introduzione

L'obiettivo di questo progetto è calcolare l'energia dello stato fondamentale di un sistema di ^4He in un potenziale esterno armonico con il metodo di Monte Carlo Variazionale. L'operatore hamiltoniano che descrive il sistema è dunque

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{i=1}^N r_i^2 + \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad \text{con} \quad V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

che è il potenziale di Lennard-Jones classico. Si studiano 4 sistemi, composti da $N = 2, 4, 6, 8$ particelle. Per usare unità di Å per le lunghezze e K per le energie, nel caso dell'elio si hanno

$$\varepsilon = 10.22 \text{ K}, \quad \sigma = 2.556 \text{ Å}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} = 6.0596 \text{ Å}^2 \text{ K}, \quad a_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = 5 \text{ Å},$$

dove a_0 è la lunghezza caratteristica che definisce la trappola armonica. Sia $\Psi_\alpha(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \Psi_\alpha \rangle$ una funzione d'onda parametrica per il sistema, in cui $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e α è il set di parametri liberi. Il metodo variazionale permette di affermare che

$$\min_{\alpha} E_{\alpha} = \min_{\alpha} \frac{\langle \Psi_{\alpha} | H | \Psi_{\alpha} \rangle}{\langle \Psi_{\alpha} | \Psi_{\alpha} \rangle} \geq E_0$$

ed E_{α} si può valutare con una simulazione Monte Carlo usando $P(\mathbf{R}) = |\Psi_{\alpha}(\mathbf{R})|^2$, mentre gli osservabili si calcoleranno con

$$O_{\alpha} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \frac{O \Psi_{\alpha}(\mathbf{R}_k)}{\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}_k)}.$$

La scelta intrapresa per la funzione d'onda, con $\alpha = (\alpha, \beta_1, \beta_2)$, è

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{R}) = \exp \left(-\frac{1}{2\alpha} \sum_{i=1}^N r_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i < j} u_{\beta}(r_{ij}) \right) \quad \text{con} \quad u_{\beta}(r) = \left(\frac{\beta_1}{r} \right)^{\beta_2}.$$

1.1 Energia cinetica

Per la forma della funzione d'onda usata, conviene calcolare il contributo della particella i -esima all'energia cinetica nel seguente modo:

$$T_i = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2 \log \Psi + (\nabla_i \log \Psi)^2),$$

che in funzione di $u_{\beta}(r_{ij})$, dove $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, e delle sue derivate prima e seconda diventa

$$T_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{3}{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} u''_{\beta}(r_{ij}) + \sum_{j \neq i} \frac{u'_{\beta}(r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{1}{\alpha^2} r_i^2 - \frac{1}{\alpha} \sum_{j \neq i} u'_{\beta}(r_{ij}) \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \frac{1}{4} \left(\sum_{j \neq i} u'_{\beta}(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \right)^2 \right].$$

1.2 Energia totale per 2 particelle

Nel caso in cui $N = 2$, i contributi all'energia cinetica sono esprimibili in modo semplice, e l'energia totale risulta

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{6}{\alpha} + u''_{\beta}(r_{12}) + 2 \frac{u'_{\beta}(r_{12})}{r_{12}} - \frac{1}{\alpha^2} (r_1^2 + r_2^2) - \frac{1}{\alpha} r_{12} u'_{\beta}(r_{12}) - \frac{1}{2} (u'_{\beta}(r_{12}))^2 \right] + \frac{1}{2} m \omega^2 (r_1^2 + r_2^2) + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Inoltre, si vuole che l'energia sia finita per $r_{12} \rightarrow 0$, e da questo si può fissare il parametro β_2 . Ciò è dovuto dal fatto che le derivate di $u_\beta(r)$ si comportano nel seguente modo:

$$u'_\beta(r) \propto \frac{1}{r^{1+\beta_2}}, \quad u''_\beta(r) \propto \frac{1}{r^{2+\beta_2}},$$

e quindi il termine dominante nell'hamiltoniano è quello che contiene $(u'_\beta(r))^2 \propto 1/r^{2+2\beta_2}$, che deve cancellare il termine dominante $1/r^{12}$ nel potenziale di Lennard-Jones. Si ha quindi che $\beta_2 = 5$.

2 Sistema non interagente e senza correlazione a due corpi

Per prima cosa, si considera il sistema senza interazione ($V_{LJ} = 0$) e senza correlazione a due corpi ($\beta_1 = 0$). I due contributi all'energia del sistema sono quindi l'energia cinetica e il potenziale di trappola armonica.

2.1 Semplificazione del sistema

In questo caso, la funzione d'onda si riduce a $\Psi_\alpha(\mathbf{R}) = \exp\left(-\frac{1}{2\alpha} \sum_{i=1}^N r_i^2\right)$ e gli stimatori dell'energia cinetica media sono

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{\text{lap}} &= -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_{i=1}^N \langle \nabla_i^2 \log \Psi \rangle = \frac{\hbar^2}{4m} \frac{3N}{\alpha}, \\ \langle T \rangle_{\text{grad}} &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \langle (\nabla_i \log \Psi)^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\alpha^2} \sum_{i=1}^N r_i^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\alpha^2} \sum_{i=1}^N r_i^2. \end{aligned}$$

Inoltre, il sistema si riduce così ad un oscillatore armonico in 3 dimensioni per N particelle (cioè $3N$ gradi di libertà), e dunque lo spettro di energia è calcolabile analiticamente:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad E_n = 3N\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow E_0 = 3N\frac{\hbar\omega}{2} \simeq N(0.72715 \text{ K}).$$

Anche la funzione d'onda dello stato fondamentale è analitica e, a meno di un fattore di normalizzazione, è

$$\psi_0(\mathbf{R}) \propto \exp\left(-\frac{1}{2a_0^2} \sum_{i=1}^N r_i^2\right) = \Psi_\alpha(\mathbf{R})|_{\alpha=a_0^2},$$

quindi ci si aspetta che il metodo variazionale fornisca il valore esatto di energia per $\alpha = a_0^2 = 25 \text{ \AA}^2$. Per questo motivo si decide di variare α in un intorno di a_0^2 e di confrontare i risultati ottenuti con il valore esatto.

2.2 Simulazione e risultati

L'algoritmo di Metropolis usato per la simulazione è lo stesso usato nel Monte Carlo classico, con la differenza che qui si sta campionando dalla distribuzione $|\Psi_\alpha(\mathbf{R})|^2$.

Lo schema del codice è presentato in Fig. 1. I parametri utilizzati sono:

- $N = 2, 4, 6, 8$ particelle;
- $n_{\text{steps}} = 10^6$ passi Monte Carlo;
- $\delta = 3.5 \text{ \AA}$ per la scelta del passo uniforme;¹
- $\alpha \in [\alpha_{\text{start}}, \alpha_{\text{end}}]$ con $\alpha_{\text{start}} = 10 \text{ \AA}^2$, $\alpha_{\text{end}} = 50 \text{ \AA}^2$ e passo $\alpha_{\text{step}} = 1 \text{ \AA}^2$.

¹Il valore di δ è stato scelto in modo da avere un'accettanza di $\sim 50\%$ per ogni valore di α .

```

1  for (double alpha = alpha_start; alpha <= alpha_end; alpha += alpha_step) {
2      // initial configuration (positions)
3      for (int i = 0; i < 3 * N; i++) {
4          double csi = 2. * (rand() / (1.0 + RAND_MAX)) - 1.;
5          r[i] = A0 * csi;
6      }
7
8      // MC simulation with fixed alpha
9      for (int i = 1; i <= n_steps; i++) {
10         // choose the particle to move
11         int part_index = i % N;
12         copy_array(r, r_old, 3 * N);
13
14         // update positions with T function (uniform)
15         for (int j = 0; j < 3; j++) {
16             double csi = 2. * (rand() / (1.0 + RAND_MAX)) - 1.;
17             double x_test = csi * delta;
18             r[3 * part_index + j] += x_test;
19         }
20
21         // accept or refuse the proposed step
22         double a = acceptance(r_old, r, var_param, N);
23         double a_rand = rand() / (1.0 + RAND_MAX);
24         if (a < a_rand) {
25             copy_array(r_old, r, 3 * N);
26             rej_rate += 1.;
27         }
28
29         // calculate observables
30         T = kinetic_energy(r, var_param, N);
31         V = potential_energy(r, var_param, N);
32         E = T + V;
33
34         // calculate kinetic estimators
35         T_lap = kinetic_estimator_laplacian(r, var_param, N);
36         T_grad = kinetic_estimator_gradient(r, var_param, N);
37     }
38 }
39

```

Figura 1: Schema del codice per la simulazione del sistema non interagente e senza correlazione a due corpi. L'unico parametro variazionale è α .

Le posizioni iniziali sono campionate da una distribuzione uniforme tra $-a_0$ e a_0 per ogni coordinata, in modo che il potenziale di trappola non sia troppo elevato. Poi, ad ogni step di MC, si sceglie una particella alla volta e si propone uno spostamento uniforme di δ in ogni direzione. Se la mossa è accettata, si mantiene la configurazione, altrimenti si ripristina la configurazione precedente. Si calcolano energia cinetica e potenziale, assieme agli stimatori dell'energia cinetica. La stima delle osservabili è data dai valori medi, a cui si aggiunge una stima dell'errore calcolando la varianza.

Si presenta in Fig. 2 un esempio di andamento delle osservabili in funzione dello step Monte Carlo, con $N = 4$ e $\alpha = 28 \text{ \AA}^2$. È necessario precisare che si mostrano solo i primi 4×10^4 step per facilitare la visualizzazione, grazie al fatto che il tempo di equilibrizzazione risulti trascurabile. Dal primo grafico si osserva che le osservabili sono stabili attorno ad un valor medio, e soprattutto che la varianza di E è ridotta rispetto a quelle di T e V . Ciò è probabilmente dovuto al fatto che nel calcolo delle energie ci sono dei termini anticorrelati che si compensano. Il secondo grafico mostra come i due stimatori dell'energia cinetica siano compatibili tra loro: questo è un buon modo per verificare la correttezza della simulazione. Infine, il terzo grafico mostra che l'accettanza è stabile attorno ad un valore poco distante dal 50%, che è una condizione necessaria per il buon funzionamento di Metropolis.

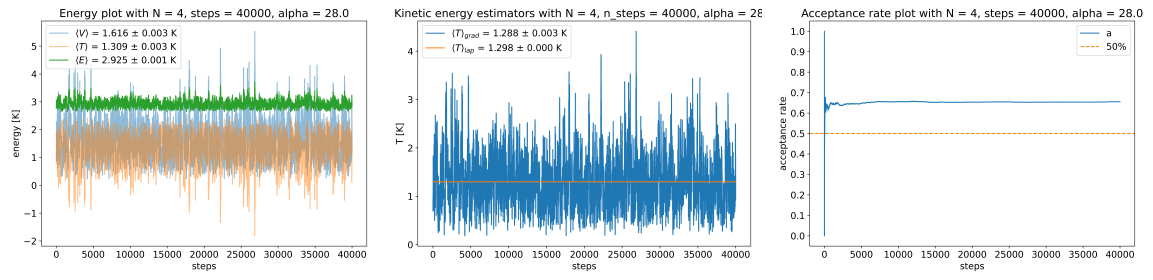


Figura 2: Grafici delle osservabili per $N = 4$, $\alpha = 28 \text{ \AA}^2$ e $n_{\text{steps}} = 4 \times 10^4$.