



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](mailto: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  $^4\text{He}$  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  $\alpha$  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  $E_{\alpha}$  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  $\beta_2$ . 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:

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

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  $\alpha$  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;<sup>1</sup>
- $\alpha \in [\alpha_{\text{start}}, \alpha_{\text{end}}]$  con  $\alpha_{\text{start}} = 10 \text{ \AA}^2$ ,  $\alpha_{\text{end}} = 50 \text{ \AA}^2$  e passo  $\alpha_{\text{step}} = 1 \text{ \AA}^2$ .

<sup>1</sup>Il valore di  $\delta$  è stato scelto in modo da avere un'accettanza di  $\sim 50\%$  per ogni valore di  $\alpha$ .

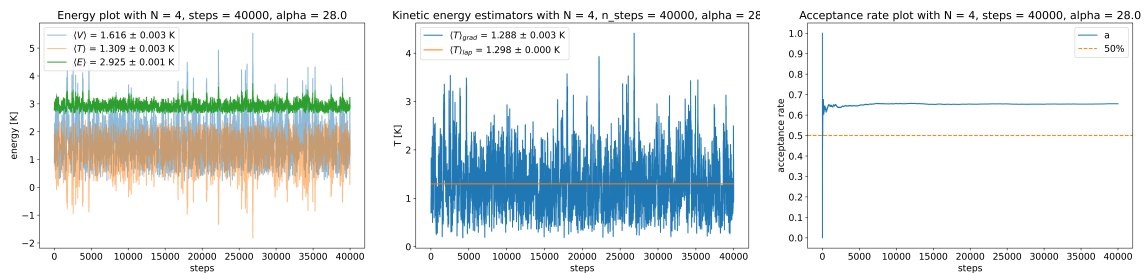
```

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  $\alpha$ .

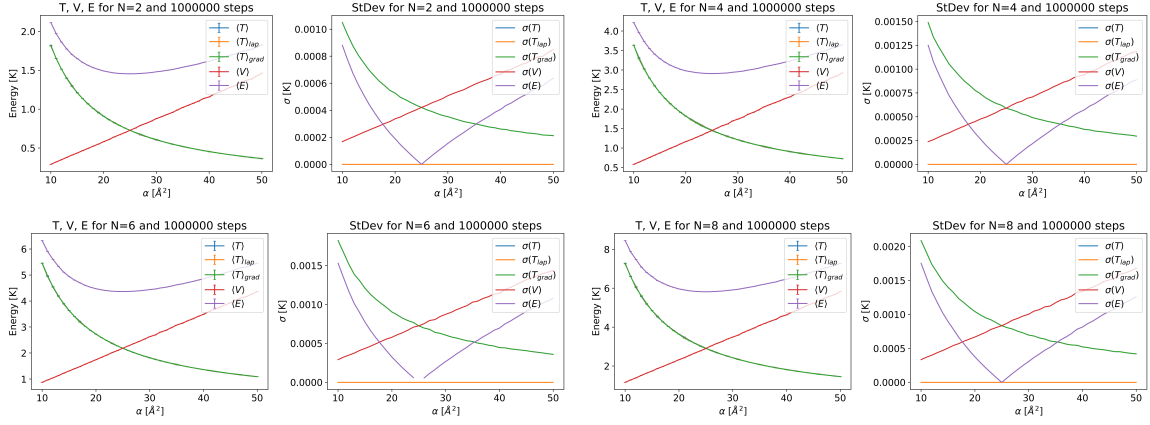
Le posizioni iniziali sono campionate da una distribuzione uniforme tra  $-a_0$  e  $a_0$  per ogni coordinata, in modo che il potenziale di trappola non sia troppo elevato. Poi, ad ogni step di MC, si sceglie una particella alla volta e si propone uno spostamento uniforme di  $\delta$  in ogni direzione. 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.



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

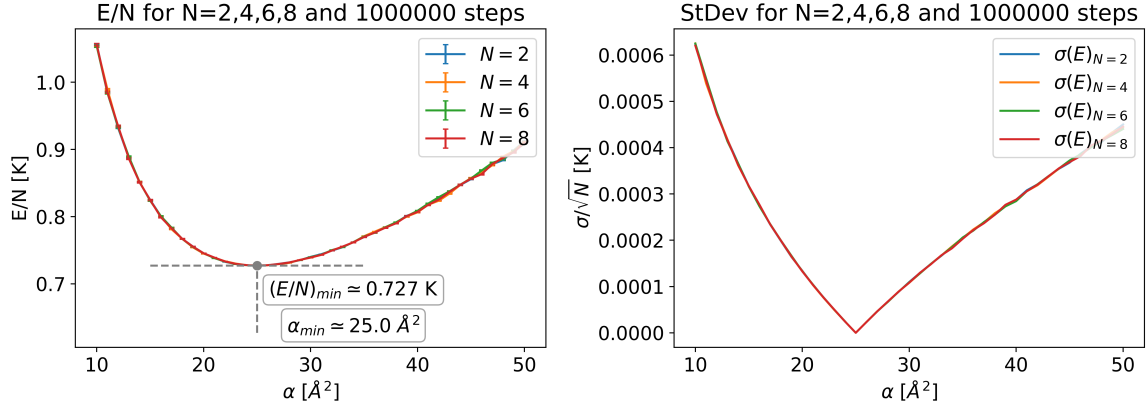
Si presenta in Fig. 2 un esempio di andamento delle osservabili in funzione dello step Monte Carlo, con  $N = 4$  e  $\alpha = 28 \text{ \AA}^2$ . È necessario precisare che si mostrano solo i primi  $4 \times 10^4$  step per facilitare la visualizzazione, grazie al fatto che il tempo di equilibrizzazione 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.

Il risultato della computazione effettiva ( $10^6$  step) per i valori di  $\alpha$  considerati è riportato in Fig. 3. Si nota che il comportamento funzionale delle osservabili e della loro varianza in funzione di  $\alpha$  non



**Figura 3:** Risultati della simulazione per il sistema non interagente e senza correlazione a due corpi.

cambia al variare di  $N$ , ma differiscono per un fattore. Conviene quindi mostrare  $E/N$  in funzione di  $\alpha$ , in modo da poter anche confrontare i risultati con l'energia esatta. In Fig. 4 si ottiene un



**Figura 4:** Energia per particella in funzione di  $\alpha$  per il sistema non interagente e senza correlazione a due corpi.

meraviglioso risultato:

$$\min_{\alpha} \frac{E_{\alpha}}{N} = 0.72715 \text{ K}, \quad \operatorname{argmin}_{\alpha} \frac{E_{\alpha}}{N} = 25.0 \text{ \AA}^2, \quad \min_{\alpha} \frac{\sigma_{\alpha}}{\sqrt{N}} = 0 \text{ K}.$$

Ciò è in accordo con Eq. 2 e mostra che il metodo variazionale funziona correttamente.

### 3 Sistema interagente e con correlazione a due corpi

Si considera ora il sistema con potenziale di Lennard-Jones e correlazione a due corpi ( $\beta_1 \neq 0$ ). Innanzitutto, per verificare che la simulazione funzioni, si fissano  $\alpha = a_0^2$  e  $\beta_1 = 2.5 \text{ \AA}$  e si calcolano le energie dei 4 sistemi.