

# Kwantowa metoda wariacyjna

## Metody Monte Carlo w Fizyce

Julia Potempa (411073)



Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

18. czerwca 2025r.

# 1 Cel ćwiczenia

Odnalezienie stanu podstawowego i wzbudzonego atomu wodoru kwantową metodą wariacyjną Monte Carlo (w skrócie VQMC).

## 2 Wstęp

Zagadnienie problemu kwantowego zostanie rozważone we współrzędnych sferycznych. Hamiltonian jednoelektronowy po odseparowaniu zależności kątowej rozwiązania przyjmie postać:

$$H = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{1}{r} \quad (1)$$

W wykorzystanej metodzie VQMC wykorzystujemy zależność na wartość oczekiwaną energii (całkujemy tylko po zmiennej  $r$ )

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty p(r) \varepsilon_{loc}(r) dr \quad (2)$$

gdzie  $\Psi_T(r)$  to funkcja próbna,  $p(r)$  to unormowana funkcja gęstości prawdopodobieństwa z funkcji próbnej, która ma postać:

$$p(r) = \frac{r^2 |\Psi_T(r)|^2}{\int_0^\infty |\Psi_T(r)|^2 dr} \quad (3)$$

oraz  $\varepsilon_{loc}(r)$  to energia lokalna, która ma postać:

$$\varepsilon_{loc}(r) = \frac{H\Psi_T(r)}{\Psi_T(r)} \quad (4)$$

### 2.1 Funkcja próbna

Interesują nas dwa rozwiązania funkcji  $\Psi_{nlm}$  o najniższej energii dla zerowego momentu pędu ( $l = m = 0$ ). Ich postaci analityczne wyglądają następująco:

$$\Psi_{100}(r) = 2 \cdot e^{-r}$$

$$\Psi_{200}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-\frac{r}{2}}$$

Natomiast my definiujemy funkcję próbną:

$$\Psi_T(r) = (1 + cr)e^{-ar}$$

która będzie obejmowała dwa przypadki:

$$a = 1, \quad c = 0, \quad E_{100} = -\frac{1}{2}$$

$$a = \frac{1}{2}, \quad c = -\frac{1}{2}, \quad E_{200} = -\frac{1}{8}$$

## 2.2 Energia lokalna

Podstawiamy funkcję próbną  $\Psi_T(r)$  do wyrażenia na energię lokalną w wyniku czego otrzymujemy:

$$\varepsilon_{loc}(r) = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T} = \frac{-a^2cr^2 + (-a^2 + 4ac - 2c)r + 2a - 2c - 2}{2cr^2 + 2r}$$

## 2.3 Algorytm Metropolis

Wartość całki (2) jest szacowana dla ustalonych  $a$  i  $c$  standardowo:

$$\langle \varepsilon^m(a, c) \rangle \approx \overline{\varepsilon^m}(a, c) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}^m(r_i; a, c), \quad m = 1, 2$$

Położenie punktów  $r_i$  wyznaczamy za pomocą algorytmu Metropolis:

$$r_{new} = r_i + \Delta r \cdot (2U_1 - 1), \quad U_1 \sim U(0, 1)$$

następnie obliczamy prawdopodobieństwo akceptacji:

$$p_{acc} = \min \left\{ \frac{p(r_{new}; a, c)}{p(r_i; a, c)}, 1 \right\}$$

gdzie  $p(r; a, c)$  określamy wzorem (3) i sprawdzamy warunek:

$$r_{i+1} = \begin{cases} r_i & \Longleftrightarrow r_{new} \leq 0 \\ r_{new} & \Longleftrightarrow U_2 \leq p_{acc}, \quad U_2 \sim U(0, 1) \\ r_i & \Longleftrightarrow U_2 > p_{acc}, \quad U_2 \sim U(0, 1) \end{cases}$$

## 2.4 Odnajdywanie stanów własnych

Na podstawie mechaniki kwantowej wiemy, że w stanie własnym operatora funkcja falowa spełnia równanie:

$$H\Psi_n = \varepsilon_n\Psi_n$$

tę własność można wykorzystać we wzorze na energię lokalną (4):

$$\varepsilon_{loc} = \frac{H\Psi_n}{\Psi_n} = \frac{\varepsilon_n\Psi}{\Psi} = \varepsilon_n$$

Oznacza to, że jeżeli zaproponujemy poprawną postać funkcji próbnej to energia lokalna będzie wszędzie taka sama, co z kolei prowadzi do tego, że będzie równa energii całkowitej:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{loc}(r_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_n = \varepsilon_n$$

wówczas wariancja będzie miała postać:

$$var\{\varepsilon\} = \int_0^\infty p(r)[\varepsilon(r) - e_n]^2 dr = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = 0$$

co oznacza, że dla stanów własnych wariancja będzie równa 0. W ten sposób zostaną one zidentyfikowane.

### 3 Metodyka

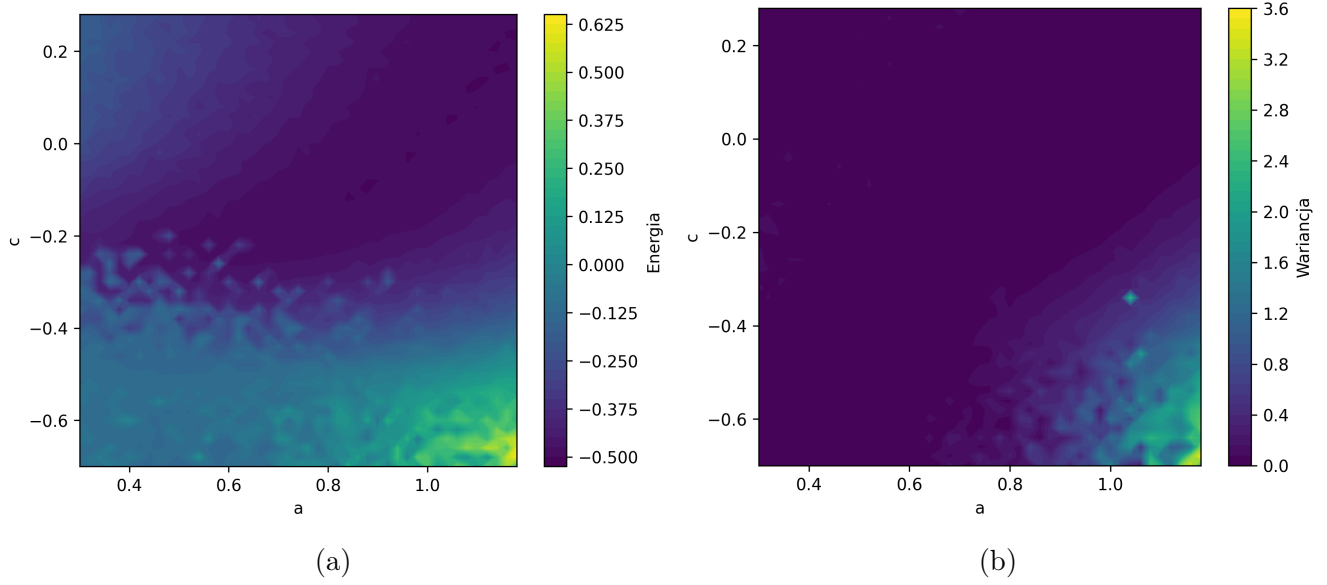
Został przygotowany program w języku C++ realizujący algorytm VQMC. Parametry przyjęte w symulacji wynosiły:

- $N = 10^6$ ,  $\Delta r = 0, 1$ ,  $a \in [0, 3; 1, 2]$ ,  $c \in [-0, 7; 0, 3]$ , gdzie  $a$  i  $c$  zmieniały się co 0,02

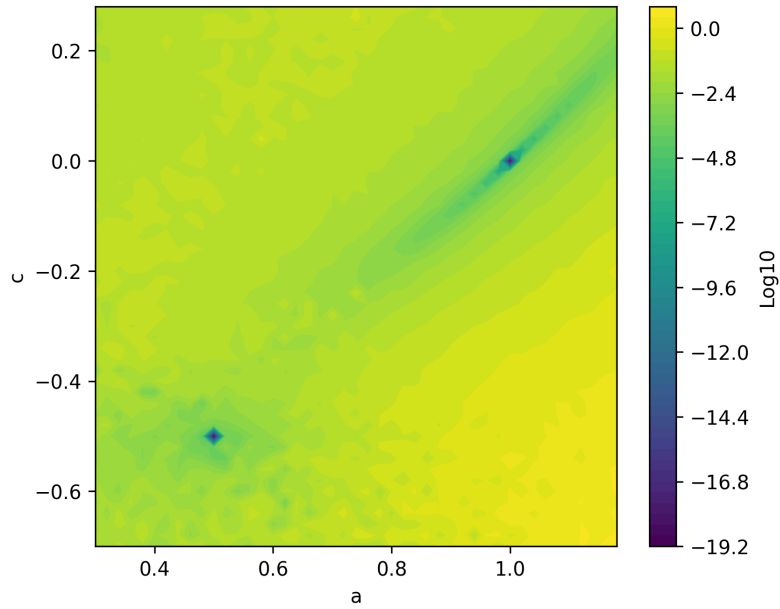
Zostały sporządzone mapy:  $\bar{\varepsilon}(a, c)$ ,  $\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c)$  oraz  $\log(\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c) + 10^{-20})$ . Mapa logarytmu została skorygowana o czynnik  $10^{-20}$ , żeby uniknąć osobliwości podczas obliczania jego wartości. Dla stanu podstawowego:  $a = 1$ ,  $c = 0$  został sporządzony histogram wylosowanych punktów, który został porównany z przeskalowanym dokładnym rozkładem:  $p_{exact}(r) = r^2 |\Psi_{100}(r)|$ . Wszystkie wizualizacje danych zostały wykonane w Jupyter Notebook.

### 4 Wyniki

Mapy dla energii i wariancji pokazały satysfakcjonujące wyniki, natomiast mapa logarytmu potwierdziła obecność stanów własnych dla przewidzianych parametrów. Zaciemnienie widać w miejscu o pozycji (1; 0) oraz (0, 5; -0, 5).

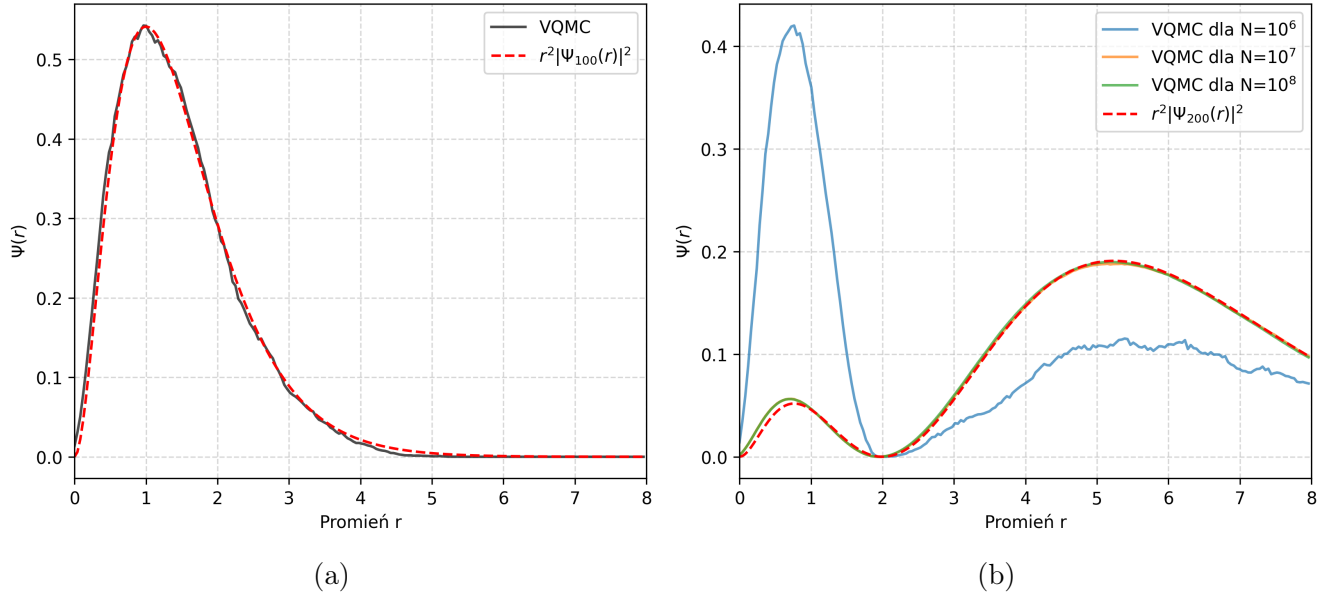


Rysunek 1: Mapy wartości a) energii oraz b) wariancji.



Rysunek 2: Mapa logarytmu z wariancji.

Dla wspomnianych stanów zostały wykreślone wykresy histogramu funkcji  $\Psi(r)$  wraz z wartościami teoretycznymi. Dla pierwszego przypadku  $n l m = 100$  widzimy dobrą zgodność wykresu. Dla  $n l m = 200$  widzimy, że dla większych wartości  $N$  wykres jest coraz bardziej zbliżony do teoretycznego kształtu.



Rysunek 3: Funkcja  $\Psi(r)$  w zależności od promienia  $r$  dla a)  $nlm = 100$  i b)  $nlm = 200$ .

## 5 Wnioski

Metoda VQMC pozwala na precyzyjne wyznaczenie wartości własnych hamiltonianu atomu wodoru. Dodatkowo dokładność metody można kontrolować parametrem  $N$ , im większy tym bardziej jest ona dokładna. Metoda ta ma także zaletę w kwestii kosztowności obliczeniowej - obliczenia przebiegają dość szybko.