

# Projekt 14: Kwantowa metoda wariacyjna (VQMC).

Kacper Połuszejko, 412183

## 1 Wstęp

Na zajęciach rozwiązano problem kwantowy polegający na poszukiwaniu stanu podstawowego i stanu wzbudzonego atomu wodoru. Rozważanie prowadzimy we współrzędnych sferycznych, w których hamiltonian jednoelektronowy po odseparowaniu zależności kątowej rozwiązania (harmoniki sferyczne) ma postać ( $a_b$  – jednostka długości,  $Ha$  – jednostka energii)

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

W wariacyjnej metodzie MC (QVMC) wykorzystujemy zależność na wartość oczekiwaną energii (całkujemy tylko po zmiennej radialnej:  $r^2$  pochodzi z jakobianu)

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

gdzie:  $\Psi_T(r)$  to funkcja próbna (zdefiniujemy ją poniżej),

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

jest unormowaną funkcją gęstości prawdopodobieństwa skonstruowaną z funkcji próbnej,

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

jest energią lokalną.

### 1.1 Funkcja próbna

Interesują nas dwa rozwiązania ( $\Psi_{nlm}$ ) o najniższej energii dla zerowego momentu pędu ( $l = m = 0$ ), znamy ich postaci analityczne, które wykorzystamy do porównania uzyskanych wyników

$$\Psi_{100}^{\text{exact}}(r) = 2 \cdot e^{-r} \quad (5)$$

oraz

$$\Psi_{200}^{\text{exact}}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - r) e^{-\frac{r}{2}} \quad (6)$$

Funkcję próbną definiujemy w postaci

$$\Psi_T(r) = (1 + cr) e^{-ar} \quad (7)$$

która obejmuje oba powyższe przypadki

$$a = 1, \quad c = 0, \quad E_{100} = -\frac{1}{2} \quad (8)$$

$$a = \frac{1}{2}, \quad c = -\frac{1}{2}, \quad E_{200} = -\frac{1}{8} \quad (9)$$

## 1.2 Energia lokalna

Po wstawieniu funkcji próbnej do wzoru na  $\varepsilon_{\text{loc}}$  dostajemy jej zależność od położenia

$$\varepsilon_{\text{loc}}(r) = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T} = \frac{-a^2cr^2 + (-a^2 + 4ac - 2c)r + 2a - 2c - 2}{2cr^2 + 2r} \quad (10)$$

## 1.3 Całkowanie + algorytm Metropolis'a

W MC wartość całki (energii układu i drugi moment) dla ustalonych wartości  $a$  i  $c$  szacujemy postępując standardowo

$$\langle \varepsilon^m(a, c) \rangle \approx \bar{\varepsilon}^m(a, c) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\text{loc}}^m(r_i; a, c), \quad m = 1, 2 \quad (11)$$

przy czym położenie punktów  $r_i$  wyznaczamy generując je algorytmem Metropolis'a. Określamy nowe proponowane położenie ( $r_i$  to stare położenie)

$$r_{\text{new}} = r_i + \Delta r \cdot (2U_1 - 1), \quad U_1 \sim U(0, 1), \quad \Delta r - \text{ustalone} \quad (12)$$

obliczamy prawdopodobieństwo akceptacji nowego położenia

$$p_{\text{acc}} = \min \left\{ \frac{p(r_{\text{new}}; a, c)}{p(r_i; a, c)}, 1 \right\} \quad (13)$$

gdzie  $p(r, a, c)$  określone jest wzorem (3) i sprawdzamy warunki

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

## 1.4 Wariancja jako miara dopasowania

Z mechaniki kwantowej wiemy, że w stanie własnym operatora funkcja falowa spełnia równanie

$$H\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n \quad (14)$$

wykorzystajmy tę zależność w energii lokalnej

$$\varepsilon_{\text{loc}} = \frac{H\Psi_n}{\Psi_n} = \frac{\varepsilon_n \Psi_n}{\Psi_n} = \varepsilon_n \quad (15)$$

Wynik ten oznacza tyle, że jeśli zaproponujemy poprawną postać funkcji próbnej, to energia lokalna będzie wszędzie taka sama, a to oznacza, że jest równa energii całkowitej

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\text{loc}}(r_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_n = \varepsilon_n \quad (16)$$

Co się stanie wówczas z wariancją?

$$\text{var}\{\varepsilon\} = \int_0^\infty p(r) [\varepsilon(r) - \varepsilon_n]^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2 = 0 \quad (17)$$

Jeśli uda nam się znaleźć stan własny, to wówczas wariancja znika. Tę właściwość wykorzystamy do poszukiwania takich stanów.

## 2 Metodyka

1. Zaimplementowano metodę całkowania Monte Carlo w postaci funkcji, której argumentami są:  $a$ ,  $c$ ,  $\Delta r$ ,  $N$ . Funkcja zwraca wartość całki oraz wariancję średniej.
2. Obliczono wartość energii elektronu i jej wariancję dla:  $N = 10^6$ ,  $\Delta r = 0.1$ ,  $a \in [0.3; 1.2]$ ,  $c \in [-0.7; 0.3]$ , zmieniając wartości parametrów wariacyjnych  $a$  i  $c$  co  $\Delta a = \Delta c = 0.02$ . Sporządzono mapy:

- $\bar{\varepsilon}(a, c)$
- $\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c)$
- $\log(\sigma_{\bar{\varepsilon}}(a, c) + 10^{-20})$

3. Dla stanu podstawowego  $a = 1$ ,  $c = 0$  sporządzono histogram wylosowanych punktów (tablica `dist[0-M]`), przyjmując:

$$M = 200 \quad (\text{liczba przedziałów}) \quad (19)$$

$$r_{\max} = 8 \quad (\text{zakres histogramu}) \quad (20)$$

$$\delta_r = \frac{r_{\max}}{M} \quad (\text{szerokość przedziału}) \quad (21)$$

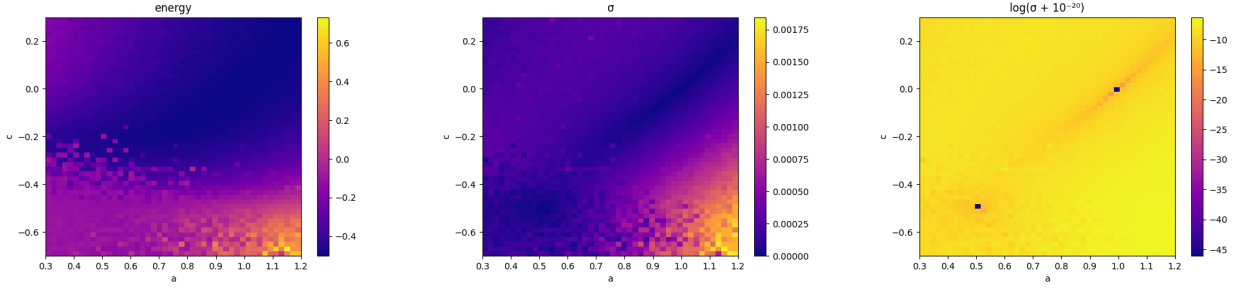
$$r \leq r_{\max} \implies k = \left\lfloor \frac{r_k}{\delta_r} \right\rfloor \implies \text{dist}[k] += \frac{1}{N\delta_r} \quad (22)$$

Narysowano histogram i porównano go z przeskalowanym rozkładem dokładnym

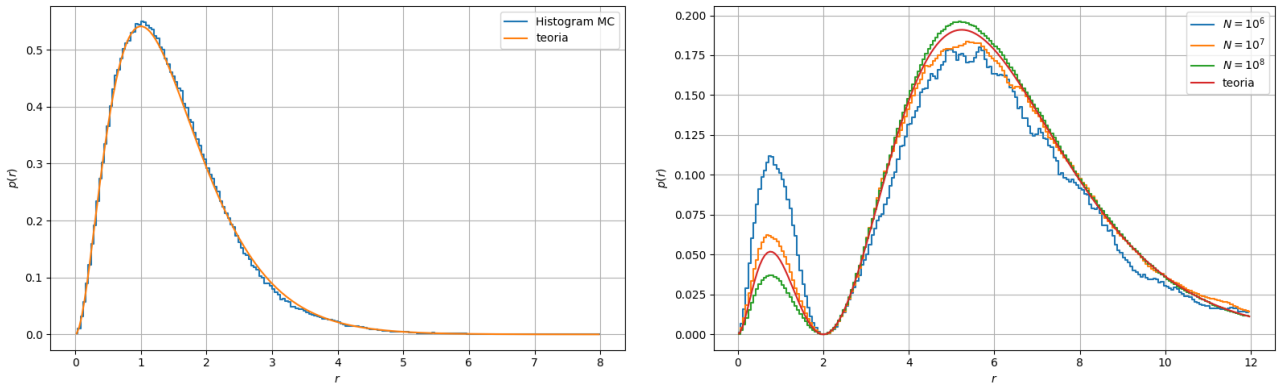
$$p_{\text{exact}}(r) = r^2 |\Psi_{100}^{\text{exact}}(r)|^2.$$

4. Powtórzono obliczenia z poprzedniego punktu dla  $a = 0.5$ ,  $c = -0.5$  oraz  $N = 10^6, 10^7, 10^8$ . Wyniki porównano z  $p_{\text{exact}}(r) = r^2 |\Psi_{200}^{\text{exact}}(r)|^2$ .

### 3 Wyniki



**Rys. 1:** Rozkład energii  $\bar{\epsilon}$ , odchylenia standardowego  $\sigma_{\bar{\epsilon}}$  i logarytmu z odchylenia standardowego.



**Rys. 2:** Rozkłady: (a)  $r^2|\Psi_{100}(r)|^2$  oraz (b)  $r^2|\Psi_{200}(r)|^2$  uzyskane z symulacji MC dla  $(a, c) = (1, 0)$  [(a)] i  $(a, c) = (0.5, -0.5)$  [(b)].

Na podstawie rysunku 1 można wyznaczyć miejsca, w których zeruje się wariancja. Wartości  $a$  oraz  $c$ , które odpowiadają tym punktom, odpowiadają również funkcjom próbnym będącym stanami własnymi. Porównanie tych funkcji otrzymanych z symulacji z wartościami teoretycznymi widnieje na rysunku 2. Jak widać wartości te dość dobrze odwzorowują teorię. Im większe  $N$  tym lepiej.