

Kwantowa metoda wariacyjna (VQMC)

Metody Monte Carlo w fizyce
Nanoinżynieria materiałów

Łukasz Ruba



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

16 czerwca 2024

Spis treści

	Cel ćwiczenia	3
1	Wstęp teoretyczny	3
2	Metodyka	4
3	Wyniki	4
4	Wnioski	5
	Literatura	6

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia było odnalezienie stanu podstawowego i stanu wzbudzonego atomu wodoru za pomocą wariacyjnej metody Monte Carlo (QCMC).

1 Wstęp teoretyczny

W celu odnalezienia stanu podstawowego i wzbudzonego atomu wodoru rozważa się hamiltonian jednoelektronowy po odseparowaniu zależności kątovej (współrzędne sferyczne). Po odseparowaniu zależności kątovej ma on postać (a_b - jednostka długości, Ha - jednostka energii) [1]:

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

W wariacyjnej metodzie MC (QVMC) wykorzystuje się zależność na wartość oczekiwaną energii:

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^\infty p(r) \epsilon_{\text{loc}}(r) dr, \quad (2)$$

gdzie: $\Psi_T(r)$ to funkcja próbna, zaś $p(r)$ jest unormowaną funkcją gęstości prawdopodobieństwa skonstruowaną z funkcji próbnej i wyraża się równaniem:

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

Energia lokalna obliczana wtedy jest jako:

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

Funkcję próbną definiuje się w postaci:

$$\Psi_T(r) = (1 + cr) e^{-ar}, \quad (5)$$

i obejmuje ona dwa przypadki dla atomu wodoru przy zerowym momencie pędu ($l = m = 0$):

$$\Psi_{100}^{\text{exact}}(r) = 2 \cdot e^{-r}; \quad a = 1, \quad c = 0, \quad E_{100} = -\frac{1}{2}, \quad (6)$$

$$\Psi_{200}^{\text{exact}}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - r) e^{-\frac{r}{2}}; \quad a = \frac{1}{2}, \quad c = -\frac{1}{2}, \quad E_{200} = -\frac{1}{8}. \quad (7)$$

Po podstawieniu funkcji próbnej [5] do wzoru na energię lokalną [4] otrzymuje się jej zależność od położenia:

$$\epsilon_{\text{loc}}(r) = \frac{H \Psi_T(r)}{\Psi_T(r)} = \frac{-a^2 cr^2 + (-a^2 + 4ac - 2c)r + 2a - 2c - 2}{2cr^2 + 2r}. \quad (8)$$

W celu obliczenia kolejnych momentów energii skorzystano ze standardowego podejścia:

$$\langle \epsilon^m(a, c) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \epsilon_{\text{loc}}^m(r_i, a, c), \quad m = 1, 2, \quad (9)$$

przy czym położenie punktów r_i wyznaczamy generując je algorytmem Metropolis'a. Określanie nowego położenia wyrażone jest formułą:

$$r_{\text{new}} = r_i + \Delta r \cdot (2U_1 - 1), \quad U_1 \sim U(0, 1), \quad \Delta r - \text{ustalone}. \quad (10)$$

Po wylosowaniu nowego położenia należy jeszcze dokonać jego akceptacji na podstawie warunku:

$$r_{i+1} = \begin{cases} r_i & \Leftrightarrow & r_{\text{new}} \leq 0, \\ r_{\text{new}} & \Leftrightarrow & U_2 \leq p_{\text{acc}}, \quad U_2 \sim (0, 1), \\ r_i & \Leftrightarrow & U_2 > p_{\text{acc}}, \quad U_2 \sim (0, 1), \end{cases} \quad (11)$$

przy czym wartość p_{acc} obliczana jest jako:

$$p_{\text{acc}} = \min \left\{ \frac{p(r_{\text{new}}, a, c)}{p(r_i, a, c)}, 1 \right\}. \quad (12)$$

Stan własny w atomie wodoru możemy odnaleźć poprzez znalezienie miejsca w przestrzeni (a, c) , w którym wariancja wynosi zero. Wynika to z faktu, że w stanie własnym funkcja falowa spełnia równanie:

$$H\Psi_n = \epsilon_n\Psi_n, \quad (13)$$

co po podstawieniu do wzoru na energię lokalną [4] daje wynik:

$$\epsilon_{\text{loc}} = \frac{H\Psi_n}{\Psi_n} = \frac{\epsilon_n\Psi_n}{\Psi_n} = \epsilon_n, \quad (14)$$

a zatem:

$$\text{var}\{\epsilon\} = \int_0^\infty p(r)[\epsilon(r) - \epsilon_n]^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = 0. \quad (15)$$

2 Metodyka

W programie napisanym w języku *C++* zaimplementowano metodę QVMC, która spełnia zasady opisane we wstępie teoretycznym (1).

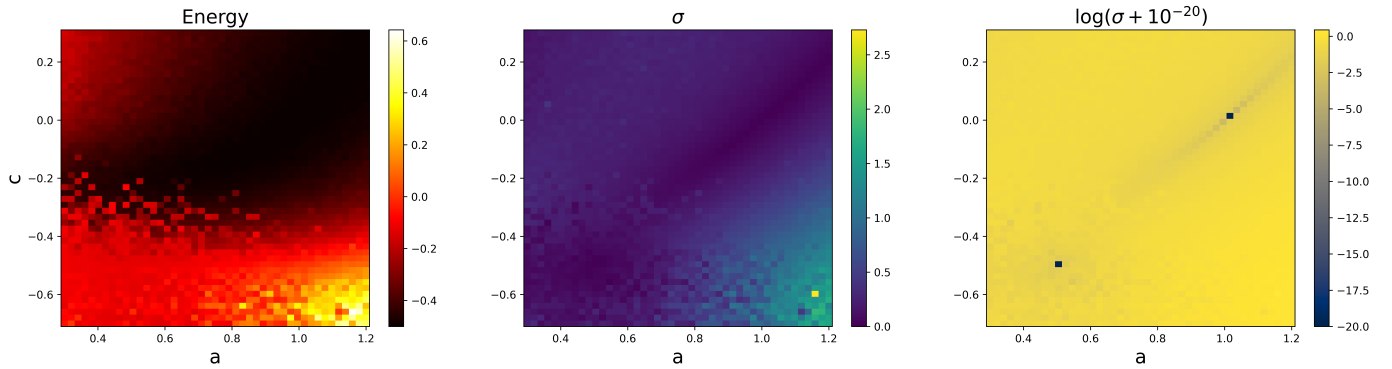
Na tej podstawie dokonano obliczeń dla przestrzeni parametrów (a, c) , gdzie $a \in [0.3, 1.2]$ oraz $c \in [-0.7, 0.3]$ z krokiem $\Delta_a = \Delta_c = 0.02$. W każdym punkcie obliczono wartość średnią energii oraz jej odchylenie standardowe dla liczby łańcuchów $N = 10^6$, a następnie sporządzono z nich mapy.

Dodatkowo stworzono histogram zliczeń dla r w przedziale wartości $[0, 8]$ dla parametrów $a = 1$ i $c = 0$, co odpowiada stanowi podstawowemu $\Psi_{100}^{\text{exact}}$.

Wszystkie grafiki wykonano przy pomocy biblioteki *matplotlib* w *Python*.

3 Wyniki

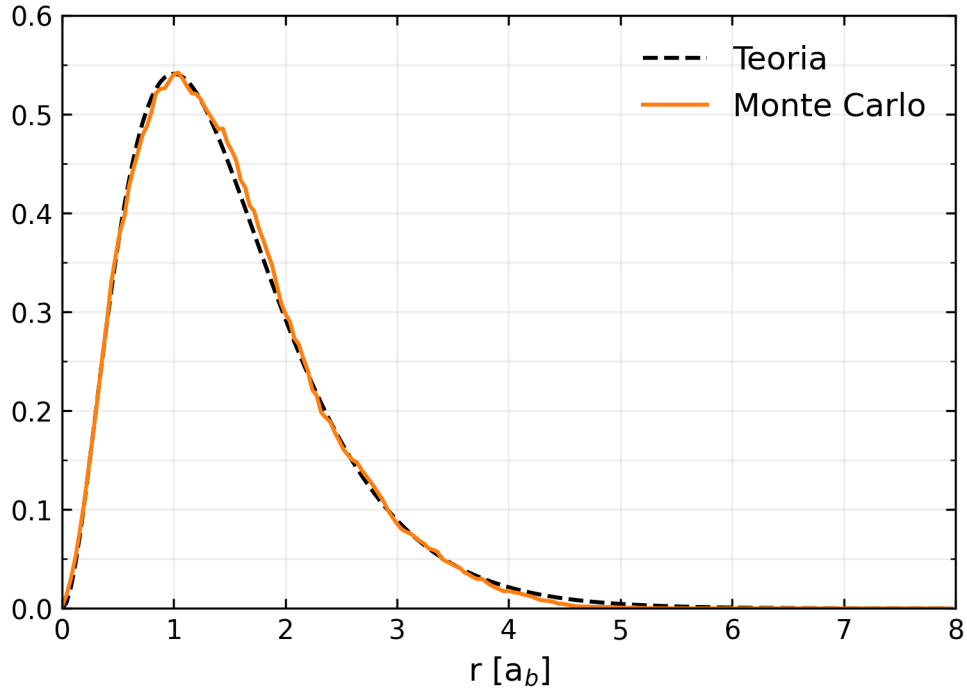
Na Rysunku 1 przedstawiono trzy mapy w przestrzeni (a, c) , gdzie w każdym punkcie obliczono: energię, odchylenie standardowe oraz logarytm sumy odchylenia standardowego i liczby 10^{-20} .



Rysunek 1: Mapy energii, odchylenia standardowego oraz logarytmu sumy odchylenia standardowego i liczby 10^{-20} .

Analizując mapę energii niewiele jesteśmy w stanie powiedzieć o stanach podstawowym i wzbudzonym w atomie wodoru. W tym celu powołując się na zależność z równania [15] obliczono wszędzie odchylenie standardowe energii (samo równanie mówi o wariancji, ale pierwiastkowanie nie wpływa na wyniki). Analizując ją możemy dostrzec, że najbardziej prawdopodobne miejsca występowania wspomnianych stanów powinny znajdować się na przekątnej (ciemny kolor), jednak ze względu na niewielkie wartości odchylenia nie można oszacować dokładnego ich położenia. W tym celu wykorzystano matematyczną sztuczkę, polegającą na zlogarytmowaniu całej mapy, jednak w szukanych punktach docelowo występuje wartość zerowa, co oznacza, że wartość logarytmu w tych miejscach wyniosłaby $-\infty$. Aby tego uniknąć dodano do wariancji liczbę 10^{-20} . W efekcie powstała mapa z dobrze widocznymi dwoma punktami odpowiadającymi stanowi wzbudzonemu i podstawowemu. Wracając do mapy energii można wywnioskować, że punkt w prawym górnym rogu ($a = 1$, $c = 0$) odpowiada parametrom stanu podstawowego (niska energia), zaś punkt z lewego dolnego rogu ($a = \frac{1}{2}$, $c = -\frac{1}{2}$) stanowi wzbudzonemu (wysoka energia).

Następnie wykonano histogram zliczeń (Rys. 2) dla różnych promieni w stanie $a = 1$, $c = 0$. De facto odpowiada on funkcji gęstości prawdopodobieństwa, czyli daje informację o możliwie największym prawdopodobieństwie występowaniu elektronu w przestrzeni. Zgodnie przewidywaniami maksimum znajduje się w promieniu o wartości 1, tak samo jak w modelu teoretycznym (wzór 6).



Rysunek 2: Histogram zliczeń dla w algorytmie QVMC dla różnych promieni (linia pomarańczowa) z wykresem teoretycznym (przerywana linia czarna).

4 Wnioski

Kwantowa metoda wariacyjna Monte Carlo daje bardzo dobre rezultaty względem obliczeń teoretycznych i pozwala z dużą skutecznością odnajdywać stany układu atomu wodoru. Jak pokazano wypadła bezbłędnie w obu symulacjach co pozwala wnioskować, że nadaje się do bardziej skomplikowanych obliczeń. Dodatkowo jej dużą zaletą jest szybkość wykonywania obliczeń oraz łatwa implementacja.

Literatura

- [1] Tomasz Chwiej, dr hab. inż., skrypt do zadania “*Monte Carlo: kwantowa metoda wariacyjna (VQMC)*”, AGH, Kraków, 21 czerwca 2022.