

Základy metody Monte Carlo

MC 1

Literatura: Koonin, NUM.Rec.

→ (až na opakování náhodné proměnné)

PŘÍKLAD: Rambova metoda určení plochy obrazce
(to co děláte experimentálně v černu)

$$S \approx \frac{S}{11} = \frac{\sum \text{sáček}}{N}$$



nebo s kochem na pravideln. rozdělení $S \approx \frac{\sum_{i=1}^N p_i}{N}$

pozn: není tak úplně metoda jak vypadá. Pro integraci ve vyšších dimenzích. počítač má k dispozici generátor náhod. proměnných.

1) Základní pojmy z teorie náhodných proměnných (statistiky) ^{Mat.}
na elementární úrovni .. bez teorie měř.

Diskrétní náhodná proměnná f :

≡ kvalitativně \square , každá máci jednu z hodnot $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$
s pravidelností $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$: $p_i > 0$; $\sum p_i = 1$

Statistický soubor: provedena N měření proměnné $f \rightarrow \{1, 2, 3, 4, \dots, 1\} N$

n měř. ≠ hodnota x_i se vyskytne k_i krát $0 \leq k_i \leq N$

"základní veličin čísel": $\frac{k_i}{N} \rightarrow p_i$ pro $N \rightarrow \infty$

1) Střední hodnota: $\langle f \rangle \equiv \sum_i x_i p_i$

podle zákona vel. čísel totiž dostaneme středovou hodnotu pro vel. x vel.

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \sum_i x_i \frac{k_i}{N} \rightarrow \sum_i x_i p_i = \langle f \rangle$$

obecně m -tý moment $\mu_m = \sum_i x_i^m p_i$; často používáme
druhý moment ve formě:

$$\text{linearity } \langle \alpha f + \beta \rangle = \alpha \langle f \rangle + \beta$$

$$\sigma_f^2 \equiv \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \\ \equiv \mu_2 - \mu_1^2$$

1) obecně pro náhod. proměnné .. $f(x_i) \rightarrow f(x_1) \dots f(x_n)$
 $p_i \dots p_n$
 $\langle f(f) \rangle \equiv \sum_i f(x_i) p_i \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \frac{1}{N} \sum_i f(f_i)$

př: káran' volbou $x_i = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ $p_i = \{\frac{1}{6}, \dots, \frac{1}{6}\}$

spojitá náhodná proměnná

maá hodnoty z dané množiny (např. interval $\langle a, b \rangle$) tak, že hodnotu x najdeme s hustotou poděpodobnosti $p(x)$, tj. pravd. salzení $x \in \langle x_1, x_2 \rangle$ je dána $\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx \equiv P_{\langle x_1, x_2 \rangle}$

zákon vel. č. $\frac{K_{\langle x_1, x_2 \rangle}}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} P_{\langle x_1, x_2 \rangle}$ $K_{\langle x_1, x_2 \rangle}$ - počet vol. souřev $\{x_i\}$ padnůvšv do $\langle x_1, x_2 \rangle$

$p(x)$ splňuje: $p(x) > 0$; $\int p(x) dx = 1 \equiv (-)$

Momenty: $k \in \langle \rangle \equiv \int x^k p(x) dx$ $k_1 = \langle x \rangle$; obce $\langle f(x) \rangle = \int f(x) p(x) dx$
 $\sigma^2 \equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = k_2 - k_1^2$

kvantilové intervaly:

Př: rovnoměrné rozložení na $x \in \langle 0, 1 \rangle \dots p(x) = 1$
 $\langle x \rangle = \int_0^1 x dx = \frac{1}{2}$ $\sigma^2 = \int_0^1 x^2 dx - (\frac{1}{2})^2 = \frac{1}{3} - \frac{1}{4} = \frac{1}{12}$

Př: normální (Gaussovská) rozložení (normální, rozdělení)

$p(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2})$ na $x \in \langle -\infty, \infty \rangle$
 $\mu = 0$ $\sigma^2 = \sigma^2$
bylo na německé 10 bankovce

Pravd. salzení x v intervalu $\langle x_1, x_2 \rangle$ lze vyjádřit pomocí Erf:
 $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$
wiki

důležitá čísla: pravidlo 3 σ : $P_{\langle -3\sigma, +3\sigma \rangle} = 0.997$

pravd. ch. chyba μ : $P_{\langle \mu - 2.57\sigma, \mu + 2.57\sigma \rangle} = 0.9$
 $\mu = 0.6745 \cdot \sigma$

Centrální limitní věta ... "jak velké se $\frac{1}{N} \sum p_i \rightarrow \langle \rangle$ "

nějak identické náhodné veličiny $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$; nezávislé (poděpji) (v. směn) krize
tj. $\langle x_i \rangle = \mu$; $\sigma_{x_i} = \sigma$

prav. náhodná proměnná $S_N \equiv x_1 + x_2 + \dots + x_N$ se blíží

normální pro $N \rightarrow \infty$ $\langle S_N \rangle = N \mu$ $\sigma_{S_N} = N \sigma^2$

tj. $\frac{1}{N} S_N \approx M_N$... $\langle M_N \rangle = \mu$ $\sigma_{M_N} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$
tj. pravd. chyba 0.67 σ a "max. chyba" 3 σ
 \rightarrow jako $\frac{1}{\sqrt{N}}$

Obecné schéma metody MC

1) Úkol: náhodná veličina m
 přefor mulovat jako $m = \langle \xi \rangle$, kde ξ je složka náhod. prom.

MC výpočet: generujeme náhodný součet $\{\xi_1, \dots, \xi_N\}$

ukázan $m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i \equiv m_N$ slyban $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$

přesněji pokud ξ_i má σ_ξ ... provádí se m_N lepší má $\langle m - \frac{1}{N} \sum \xi_i \rangle = 0$
 je jen 0.3 %

PŘÍKLAD: jak formulovat úlohu jako střed. náhod. prom.?

stacionární integrace, statistická fyzika, kvantovka:
 ... variční principy
 čítní přes trajektorie
 - Feynman

Různou metodu: analýza náhodná proměnná $\vec{x} = (x_1, x_2) =$

distribuční funkce $p(x_1, x_2) = 1$... $(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$
 $= 0$... $(x_1, x_2) \notin \mathbb{R}^2$

$\langle f \rangle = \int_{\mathbb{R}^2} p(x) f(x) dx = \int_{\mathbb{R}^2} f(x) dx = S$
 střední prom $\int = 1$... proud S

$\langle x \rangle = 0$ $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = S - 0^2$

$\sigma_0 = \dots \sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1$ se korekcí se dýba $\sim \frac{S - \sigma^2}{\sqrt{N}}$

nel. dýla
 $\sim \sqrt{\frac{1}{S - \sigma^2}}$
 ... má pro $\sigma \rightarrow 0$
 tj. vlnění
 pro \int úlohu
 řeší

Integrace metodou MC

využívá se $(b-a)$
 $I \equiv \int_a^b f(x) dx \equiv \langle f(x) \rangle$ kde \int je normovaná
 rozdělím na (a, b)
 $\langle f \rangle \equiv \int_a^b f(x) \frac{dx}{(b-a)}$ $p(x)$ pro (a, b) \leftarrow dá se def. $\sigma_f^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$

tj generujeme náh. součet ξ_i rovnoměrně na (a, b)

$\rightarrow I_N \equiv \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(\xi_i) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} I$... dýla $\sim \frac{\sigma_f}{\sqrt{N}}$

srovná s jinými metodami .. Newton-Cotes: $\sum w_i f(x_i)$... optimální w_i
 Gauss $\sum w_i f(x_i)$... optimální w_i, x_i

ade ... náhodné x_i

Metody Monte-Carlo (Integrace, ...)

$$I = \int_a^b f(x) dx$$

klasické metody: lichoběžník, Simpson → Romberg

$$\text{Gauss: } \int_a^b f(x) \omega(x) dx = \sum_i f(x_i) w_i$$

→ N-bodů: máme polynom řádu $2N-1$

Těžké najít w_i a x_i → náhodně?!

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

rozepsat -- $\sigma_{\text{pro } \sum u} \Rightarrow \sigma_{\text{pro } I}$

neuvěřitelně malá (variance) → centrální limitní věta (viz str 41)
(střední kvadr. odchylka)

$$\sigma_I^2 \approx \frac{1}{N} \sigma_f^2 = \frac{1}{N} (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2) = \frac{1}{N} \left[\frac{1}{N} \sum f_i^2 - \left(\frac{1}{N} \sum f_i \right)^2 \right]$$

CLV - viz 41 jen připomen. definice $\langle \rangle$

$$\rightarrow \sigma_I \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \dots \dots \text{storn. lichoběžník. proc. } \sigma \approx N^{-2}$$

ale boží uvědomte, že výsledné ve více dimenzích

Pro jaké fce vhodné?

$$\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 - 2f\langle f \rangle + \langle f \rangle^2 \rangle$$

$$f = \text{konst} \Rightarrow \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = 0 \rightarrow \text{přesný výsledek pro } N=1$$

obecně lepší pro hladké fce
Příklad: Gaussova e^{-x^2}

$$\langle f^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$$

$$\langle f \rangle^2 = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \frac{\pi}{a}$$

$$\text{tedy } \sigma_f = \frac{\pi}{a} - \frac{\pi}{2a} = \frac{\pi}{2a}$$

π souvisí s integrací - používáme $\frac{1}{a}$ polusí, aby se vepřelo do plochy velikosti a

důsledek ... MC-integrace se nedodá na úzké pásy (malé oblasti prostoru s velkým příspěvkem)

Takže úplně blbě
... sledování by zahrnovalo $\frac{1}{\infty}$
(délka intervalu $\langle -\infty, \infty \rangle$)

Normované medělení x_1, x_2 na $(0,1)$:

$$y_1 = \sqrt{-2 \ln x_1} \cos 2\pi x_2$$
$$y_2 = \sqrt{-2 \ln x_1} \sin 2\pi x_2$$

$$\Leftrightarrow \begin{aligned} x_1 &= e^{-\frac{1}{2}(y_1^2 + y_2^2)} \\ x_2 &= \frac{1}{2\pi} \arctan \frac{y_2}{y_1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta(x_1, x_2)}{\delta(y_1, y_2)} = \frac{1}{2\pi} e^{-y_1^2/2} \cdot e^{-y_2^2/2} \quad \dots \text{2D Gauss}$$

*

100

Modifikace metody ... vyložen $f(x)$ - podobně jako Gauss

$$I = \int_0^1 \frac{f(x)}{w(x)} w(x) dx \quad \text{kde} \quad \int w(x) dx = 1 \quad \dots \text{váhová funkce}$$

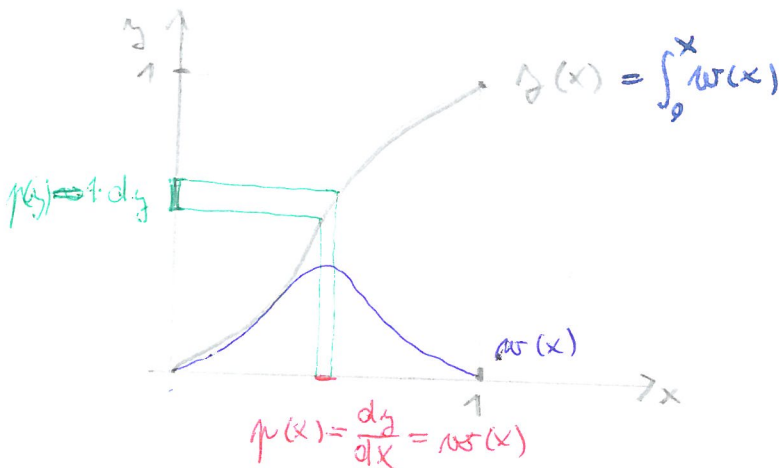
$w(x) > 0$... aby $f(x)$ měla

Změna proměnných: $y \in [0, 1] \Rightarrow \int_0^x w(x') dx' \dots$ tj $\frac{dy}{dx} = w(x)$

$$I = \int_0^1 \frac{f(x(y))}{w(x(y))} dy \xrightarrow{\text{M.C.}} I = \frac{1}{N} \sum \frac{f(x(y_i))}{w(x(y_i))}$$

má smysl, pokud f/w je hladší než f

Jiný pohled: ... konvenční distribuce $y_i \rightarrow$ distribuce x_i daná



fci $w(x) = \frac{dy}{dx}$
nepotřebujeme
tj. schválně volíme bodů
na malých dy oblasti.

viz Příklad PF-11-39b

Průběh zobecnění do více dim:

každá hodnota od např. Gausse přinesená

$$I = \int d^m x f(x) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad \dots \text{odhad díky resursum}$$

$$\sigma_I^2 = \frac{1}{N} (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)$$

OBEZNĚ

$$I = V \left[\langle f \rangle \pm \sqrt{\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{N}} \right]$$

Váhová funkce?

absolutně velmi těžké najít $\vec{y}(\vec{x})$ tak, aby Jacobian $\left| \frac{d\vec{y}}{d\vec{x}} \right| = w(x)$,
ale dá se vybrat přímo a generování bodů $\{x_i\}$ tak, aby
měly rovnom. rozložení $w(x)$

viz PR

Rychlost konvergence:

Příklad 1D: 1000 bodů $\approx 10^4$ po 5000 bodech
i liché bodů na 10^{-5} a 5000 bodech

Více dim: Lichoběžník v m -dimenzích: .. byla $O(h^2) = O(N^{-2/m})$
ale potřebujeme $N = \left(\frac{1}{h}\right)^m$ bodů tj. \dots

M.C. integrace .. vždy $O(N^{-1/2})$ tj lepší pro

váží se na funkci .. pomocí na $\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2$ pro každé více dim $\rightarrow \left(\frac{1}{a}\right)^m$

$N \geq 4$

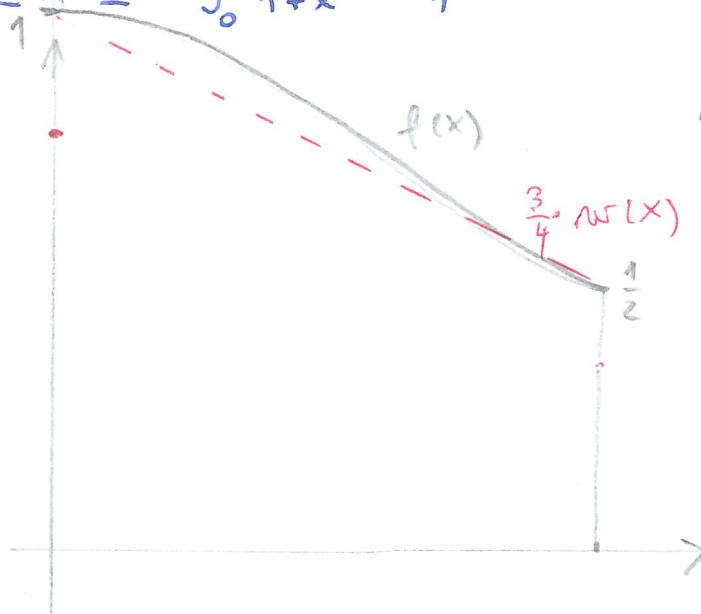
PF-11-39b

8. Monte Carlo Methods

Table 8.1 Monte Carlo evaluation of the integral (8.4) using two different weight functions, $w(x)$. The exact value is 0.78540.

N	$w(x)=1$		$w(x)=\frac{1}{3}(4-2x)$	
	I	σ_I	I	σ_I
10	0.81491	0.04638	0.79982	0.00418
20	0.73535	0.03392	0.79071	0.00392
50	0.79606	0.02259	0.78472	0.00258
100	0.79513	0.01632	0.78838	0.00194
200	0.78677	0.01108	0.78529	0.00140
500	0.78242	0.00719	0.78428	0.00091
1000	0.78809	0.00508	0.78524	0.00064
2000	0.78790	0.00363	0.78648	0.00045
5000	0.78963	0.00227	0.78530	0.00028

Prüfblad: $I = \int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = \frac{\pi}{4} \doteq 0.78540$



$$w(x) = \frac{1}{3}(4-2x)$$

Generování náhodných prom. s danou distribucí

① Víme-li jme, že je náhodná vel. $\frac{dy}{dx} = w(x)$ (*)

a náhodně generovat y_i pomocí inverzní vztahu $y(x)$

testujeme $x_i \equiv x(y_i)$ s distribucí $w(x)$

Problém: 1) w ne vždy umíme $\int^x w(x') dx'$

2) ne vždy umíme $x(y_i) = \tilde{y}^{-1}(x) |_{y=y_i}$

Jiné metody:

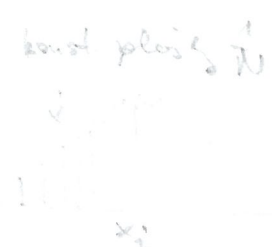
① Numerická integrace (*):

... rovnoměrný grid $y_i = \frac{i}{N} = \int_0^{x_i} w(x') dx'$

... rovněž, že x_i mají stejnou hustotu $w(x)$

naborem jednoduchou kvadraturou, např.: $\frac{1}{N} = y_{i+1} - y_i = w(x_i) [x_{i+1} - x_i]$

dá rekurentní vzorec $x_{i+1} = x_i + \frac{1 \Delta y}{w(x_i) N}$

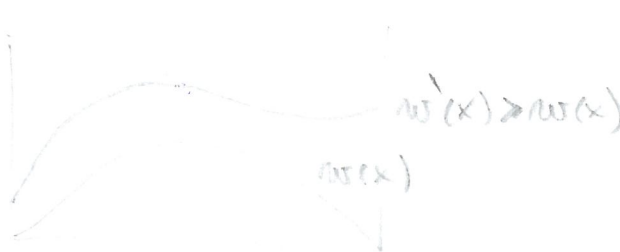


② Neumannovo odhození (Neumann rejection):

a) generují náhodně body v obdélníku pod $c \rightarrow$ přijmeme je $y < w(x_i)$

b) \uparrow kalazuje často příliš mnoho bodů \rightarrow sníží efektivitu

zlepšení:



Generujeme náhodně body

pod $w'(x)$... rovnoměrně

a opět kalazíme $y_i > w(x_i)$

jak generovat rovnoměrně body pod $w'(x)$?

\rightarrow generujeme náhodně x_i s diver. $w'(x)$ dle bodu (0) či jiné

analytické a pomocí \tilde{y}_i rovnoměrně $\in (0,1)$ pak $y_i = \tilde{y}_i w'(x_i)$

$$\text{rovinné } y^{(j)} = \frac{j}{M} = \int_0^{x_j} w(x') dx' \quad \Leftrightarrow$$



$$\text{Jednoduchý případ: } y^{(j+1)} - y^{(j)} = \frac{1}{M} = w(x^j) [x^{(j+1)} - x^{(j)}]$$
$$x^{(j+1)} = x^{(j)} + \frac{1}{M w(x^j)}$$

③ Gaussovo normální rozdělení

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{\sigma} \varphi\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right) \in G(\mu, \sigma^2)$$

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

.. metoda s vede na erf .. ne nejlepší volba

Centr. Lim. věta

x_1, x_2, \dots posl. náhodných proměnných s rozdělením

po něm $\langle x \rangle = \bar{x}$ a $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sigma_x^2$

Pak $S_n = x_1 + \dots + x_n$ má $\langle S \rangle = n\bar{x}$ a $\sigma_s^2 = n\sigma_x^2$

$$a \quad \lim_{n \rightarrow \infty} W(S) \longrightarrow G(n\bar{x}, n\sigma_x^2)$$

Tj: algoritmus:

abych generoval $\varphi(x)$ generuji n náh. čísel $\langle 0, 1 \rangle$

... tři body $\frac{1}{2}$ náhod. hodil $\bar{y} = \frac{1}{2}$ $\sigma_y^2 = \frac{1}{12}$

$P \neq n$:
 $\langle X+2 \rangle = \langle X \rangle + 2$
 $\sigma_{2X} = 2\sigma_X$

a spíše $X = \left[\sum_{i=1}^n y_i - n\bar{y} \right] \cdot \frac{1}{\sigma_y \sqrt{n}}$

Např: pro $n=12$

$$X = \sum_{i=1}^{12} y_i - 6$$

chyba distr. fce $\sim 2\%$ (tj. 3:15%)
 ... rozehraje, le histogram,
 je docela pěkně funguje

$$= \left[\sum_{i=1}^n y_i - \frac{n}{2} \right] \sqrt{\frac{12}{n}}$$

První metoda:

např. v 2D (jinde funguje lépe)

$$\text{přech. bodů v oblasti} \sim e^{-\frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2)} dx_1 dx_2 = e^{-\frac{1}{2}r^2} r dr d\theta$$

$$= e^{-u} du d\theta \quad \text{ kde } u = \frac{1}{2}r^2$$

tj. náh. generoval kononěrně $\theta \in (0, 2\pi)$ a exp. rozložením u

(např. pomocí tab. \odot) potom $x_1 = \sqrt{2u} \cos\theta$ $x_2 = \sqrt{2u} \sin\theta$

$$y = \int_0^x e^{-u} du = [-e^{-u}]_0^x = 1 - e^{-x} \quad \dots \quad x \in (0, \infty) \rightarrow y \in (0, 1)$$

$$tj. kononěrně generováni $y \in (0, 1) \rightarrow x = -\ln(1-y)$$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$$\int_0^1 x^2 dx - \left(\int_0^1 x \right)^2 = \frac{1}{3} - \frac{1}{9} = \frac{1}{12}$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sigma_x^2 \quad \therefore \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{12}}$$

^

ī

ī

ī

~

Praktické otázky

tedy jsou vhodné

- volba délky kroku $\delta \dots$

- moc malý ... staro vědy přijmeme a musíme udělat hodně
kroků abychom se k němu dostali (ve fáz. prost.)

- moc velký ... ~~musí~~ jít se dostaneme do něj staro vědní metody
sahadně ... přibližně počít. časem.

optimum: $\approx \frac{1}{2}$ skutečných kroků je přijata

- volba poč. podmínky ... nejlepší vedol relaxoval (povídal jsem
přibližně, chvilu)

- Problém: distribuce X_i má správné rozdělení $w(x)$, ale
sáledující X_i nejsou statisticky nezávislé. např. odhad

chyby $\sigma_E^2 = \frac{1}{N} [\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2]$ nepřelali

Léčba: speciál autokorel. f_i

$$C(k) \equiv \frac{\langle f_i f_{i+k} \rangle - \langle f_i \rangle^2}{\langle f_i^2 \rangle - \langle f_i \rangle^2}$$

hde $\langle f_i f_{i+k} \rangle \equiv \frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^{N-k} f(x_i) f(x_{i+k})$

$C(0) = 1$
málo korelační
body s kladem k
ab $C(k) \ll 1$
např. 9.1

pro integrál $\int f(x) w(x) dx$ potřebný pro stat. sti.

hadat $\int f(x) w(x) dx / \int w(x) dx$

Do dattek:

Korelační koeficient (funkce náhodných prom.)

Mějme $\alpha, \beta \dots$ dvě náhodné veličiny

Def: korelační koeficient $C_{\alpha\beta} \equiv \frac{\langle (\alpha - \langle \alpha \rangle)(\beta - \langle \beta \rangle) \rangle}{\sigma_\alpha \sigma_\beta}$

Vlastnosti: $C_{\alpha\beta} = \frac{\langle \alpha\beta \rangle - \langle \alpha \rangle \langle \beta \rangle}{\sigma_\alpha \sigma_\beta} = \frac{\langle \alpha\beta \rangle - \langle \alpha \rangle \langle \beta \rangle}{\sqrt{\langle \alpha^2 \rangle - \langle \alpha \rangle^2} \sqrt{\langle \beta^2 \rangle - \langle \beta \rangle^2}}$ (před α, β náhodné veličiny)

• Vypočet pomocí stat. souboru:

$C_{\alpha\beta} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_i (\alpha_i - \mu_\alpha)(\beta_i - \mu_\beta)}{\sqrt{\sum_i (\alpha_i - \mu_\alpha)^2} \sqrt{\sum_i (\beta_i - \mu_\beta)^2}}$

• tvrzení: $|C_{\alpha\beta}| \leq 1$ -- (a)

$= \frac{\langle X|Y \rangle}{\|X\| \|Y\|} = \cos \theta$

ale $|X\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ \alpha_i - \mu_\alpha \\ \vdots \end{pmatrix}$ $|Y\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ \beta_i - \mu_\beta \\ \vdots \end{pmatrix}$

(b) dvojici (α, β) chápu jako

vektorovan náhod. proměnná s hustotami (α, β) a rozdělením $p(\alpha, \beta)$

pak např: $\langle \alpha\beta \rangle = \int \alpha \beta p(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$

$\langle \alpha \rangle = \int \alpha [p(\alpha, \beta) d\beta] d\alpha = \int \alpha \mu_\alpha(a) da$

potom $(\cdot, \cdot) = \int \cdot \cdot p(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$ def. skalární součin a pro $|X\rangle = \alpha$, $|Y\rangle = \beta$

speciálně ... nezávislé náhod. prom. ... $p(\alpha, \beta) = \mu_\alpha(a) \mu_\beta(b)$

$\rightarrow \langle \alpha\beta \rangle = \int \alpha \beta \mu_\alpha(a) \mu_\beta(b) da db = \langle \alpha \rangle \cdot \langle \beta \rangle \Rightarrow \boxed{C_{\alpha\beta} = 0}$

100% funkce měřené t ; když součin $\alpha = a \Rightarrow \beta = a$

t ; $p(\alpha, \beta) = \delta(a-b) \mu(a) \dots t$; $\mu_\alpha(a) = \mu_\beta(a) = \mu(a)$

$\rightarrow \langle \alpha\beta \rangle = \int \alpha \beta \delta(a-b) \mu(a) da db = \int a^2 \mu(a) da = \langle a^2 \rangle$

$\Rightarrow \boxed{C_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_\alpha^2}{\sigma_\alpha \cdot \sigma_\alpha} = 1}$

korelační funkce: postupně náhod. proměnné $\{f_0, f_1, f_2, \dots\}$

def $C_{f_0, f_k} \equiv \frac{\langle f_0 f_k \rangle - \langle f_0 \rangle \langle f_k \rangle}{\langle f_0^2 \rangle - \langle f_0 \rangle^2} = \frac{\langle f_i f_{i+k} \rangle - \langle f_i \rangle^2}{\langle f_i^2 \rangle - \langle f_0 \rangle^2}$ (předp. invar. v časové a posuvné)

v náhod. souboru $\langle f_i f_{i+k} \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^{N-k} f_i f_{i+k}$

plác pro Metropolis

PŘÍKLAD POUŽITÍ:

Kvantová Monte Carlo pro molekulu H_2

- Přímé vlastnosti základního stavu molekuly H_2

Formulace problému:

Bornova - Oppenheimerova aproximace

Problém se redukuje na potenciál $\frac{1}{R} + E_0(R)$

kde R je nejmenší vzdálek jader (protonů) \uparrow repulze protonů \leftarrow elektronová energie při fix. R

$$H(R) \equiv -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \left[\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{2R}} \right] + \frac{1}{R} \equiv \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta - V(r)}_{6D\text{-prostor}}$$



① Variační Monte Carlo ... Ritzův var. princ. + M.C.}

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int d\mathbf{r} \phi^2(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{\phi} H \phi \right)}{\int d\mathbf{r} \phi^2(\mathbf{r})} = \frac{\int \epsilon(\mathbf{r}) \phi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \phi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}$$

kde $\epsilon(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\phi} H \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi^2(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$... lokální energie

→ Lokální energie

celk. energie = $\langle \rangle \epsilon(\mathbf{r})$ přes sestřidim prostor \mathbf{r} a váhou $\phi^2(\mathbf{r})$

■ P ■
â

½

■
ÁÁ ~ Iâ

?Á
½ ± - Á? ± ½

Á Á0m0v9m85vyO ! ^

â0m0v9m86vyO! íÁÁíÁâí

Áí
íâ

â
íââ âI â
íÁíâí) íUÁâÁ

íââ0m0v9m95vyO

$$\epsilon = v(\lambda) = \frac{-\nabla^2 \phi(\lambda)}{\phi(\lambda)}$$

$$\epsilon(\lambda) = \tau_q[\phi] + v(\lambda)$$

Tabla variacních funkcí:

Pořadovky ... vyjádření ϕ^2 matricí; $\text{tr} \in(\mu) + \text{dobrá approx.}$ \rightarrow přes $\psi_0(\mu)$

pozn. ... pokud $\phi = \psi_0$... pak $\in(\mu) = E_0$... M.C. \int je přesný a $\text{tr} \mathbf{I} = 0$

+ fyzikální pořadovky: symetrie $\mu_1 \leftrightarrow \mu_2$

(dodělat jako sadární ovicení ... Koonin str 208-209)

Difusion

2) ~~Path Integral~~ P.C. \rightarrow Průměrná energie sáhl. stavu

hledáme sáhlodní stav ψ_0 ... a energii E_0

idea: def $\psi(\mu, t)$ jako

soln. rovnice Schrödingerova

$$\psi(\mu, t) = \exp \left[\int_0^t E_n(t') dt' \right] e^{-Ht} \phi(\mu)$$

ade $\phi(\mu)$ je testovací řešení (nártitel)

motivace: $\psi(\mu, t)$ řeší i difúze $\partial_t \psi = -H\psi$
(až na čas. záv. normalizaci)

hledá ná řešení $\psi = \sum_n e^{-E_n t} \phi_n \psi_n(\mu)$

ade ψ_n base \sim řeš. H $H\psi_n = E\psi_n$

a $\phi(\mu) = \sum \phi_n \psi_n(\mu)$

řešení konver. sáhl. stavu nejmenšímu významí a

$\psi(\mu, t) \rightarrow \psi_0(\mu)$ jako $e^{-t(E_1 - E_0)} \rightarrow 0$ \uparrow nefunguje na degener. sáhl. stav!

(bá matricí, tedy adeln symetrie!)

Uvažujme násl. fciální energii:

$$E(t) = \frac{\langle \phi | H | \psi(t) \rangle}{\langle \phi | \psi(t) \rangle} = \frac{\int d\mu \phi(\mu) \psi(\mu, t) \varepsilon(\mu)}{\int d\mu \phi(\mu) \psi(\mu, t)}$$

Domnoování: 1) $E(t=0) = E_0$ \leftarrow variacní energie

2) ~~$E(t) = E_0$~~ $E(t)$ konver. na E_0 \leftarrow normalizace

3) $E(t \rightarrow \infty) = E_0$

Teď upravím ve formě vhodné pro MC: $E(t) = \frac{\int d\mu G(\mu, t) \varepsilon(\mu)}{\int d\mu G(\mu, t)}$

$G(\mu, t) \equiv \phi(\mu) \psi(\mu, t)$

iiâ

É0m0v9m101vyO@UTUPUTUTUPUTUTUHU@U@U@U@ (UTU@

UU@

Tç>0m0v9m98vxOĤ>0m0w9m122vx£■

Klíčový vztah:

$E(t=0)$ speciálně ke stat. rovnici $\{E_i\}$ a dříve $\phi(r)^2$
 + časový vývoj rovnice $\{E_i\}$ a evoluční rovnice pro $G(r,t)$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = [E_n(t) - \phi(r) + \frac{1}{\phi(r)}] G(r,t) = \text{načítají nejzápornější } E(r)$$

$$= \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r} [D(r) G(r,t)] - [E(r) - E_n(t)] G(r,t) \quad *$$

kde $D(r) = m \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{\partial \ln \phi}{\partial r} \dots$ má význam driftu ve směru r vztáhn ϕ

DK: $G(r,t) = \phi(r) \psi(r,t)$ $\psi(r,t) = e^{\int_0^t E_n(t') dt'} e^{-Ht} \phi(r)$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = [E_n(t) - \phi + \frac{1}{\phi}] G(r,t) \quad H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r)$$

spíše $= [E_n(t) - V(r) + \frac{1}{2m} \phi \nabla^2 \frac{1}{\phi}] G$

Společně $\frac{1}{2} \phi \nabla^2 \left(\frac{1}{\phi} G \right) = \frac{1}{2} \Delta G - \frac{\nabla \phi}{\phi} \cdot \nabla G - \frac{1}{2} G \frac{\Delta \phi}{\phi} + G \frac{(\nabla \phi)^2}{\phi^2}$

$$2) \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \phi}{\phi} \cdot G \right) = \frac{\nabla \phi}{\phi} \cdot \nabla G - \frac{(\nabla \phi)^2}{\phi^2} G + \frac{\Delta \phi}{\phi} G$$

→ *

Časový vývoj po Δt : do řádku $O(\Delta t^2)$

ke neshodě využijeme členy ① a ②

t_j : ① $\frac{\partial G}{\partial t} = -[E(r) - E_n(t)] G(r,t) \rightarrow G(t+\Delta t) = e^{-[E(r) - E_n(t)] \Delta t} G + O(\Delta t^2)$

② $\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} - \frac{\partial}{\partial r} [D(r) G(r,t)] \quad *$

.. metodou G-fce .. $G_0(r, r', \epsilon)$: ① $G_0(\epsilon \rightarrow 0) \rightarrow \delta(r - r')$

② * G_0 splňuje * jako fce $r, t = \epsilon$

$$\rightarrow G(r, t + \Delta t) = \int dr' G_0(r, r', \Delta t) G(r', t)$$

pro * : $G_0(r, r', \Delta t) = \left(\frac{m}{2\pi \Delta t} \right)^{\frac{3m}{2}} \exp \left\{ -\frac{m}{2\epsilon} [r - r' - D(r') \Delta t]^2 \right\}$

plní ② ~~...~~ s chybou 2. ř. Δt

motivace ... člen $\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} G$ splňuje rovnovážní vyhlásk $\frac{1}{m}$ } G-fce
 + driftu } po dif. ni
 + driftu

iÉjÅiÉ

Ⓟ

T

Ⓢ

Celkem máme:

$$G(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \int d\mathbf{r}' P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Delta t) G(\mathbf{r}', t)$$

$$\text{kde } P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \Delta t) = e^{-[\epsilon(\mathbf{r}) - E_n(t)]\Delta t} \left(\frac{m}{2\pi\Delta t}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{D}\mathbf{r}')\Delta t)^2}{2\Delta t m^1}}$$

Tj algoritmus:

① Provedeme variační Monte-Carlo s vhodnou fúí $\phi(\mathbf{r})$

tj; generujeme soubor $\{\mathbf{r}_i\}$ s rozložením $\phi^2(\mathbf{r})$ Metropolis. alg.

a spočítáme energii $E = \frac{\langle \epsilon(\mathbf{r}) \rangle_{\phi^2(\mathbf{r})}}{\langle 1 \rangle_{\phi^2(\mathbf{r})}} \equiv G(\mathbf{r}, t=0)$
 $E = \frac{\sum \epsilon(\mathbf{r}_i)}{N} = \frac{1}{N} \sum \epsilon(\mathbf{r}_i)$

② Provedeme úpravu $\{\mathbf{r}_i\}$ aby byly rozloženy dle $G(\mathbf{r}, t + \Delta t)$

tj: a) umístění do \mathbf{r}_i s rozdělením $\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i - \mathbf{D}\mathbf{r}_i)\Delta t)^2}{2\Delta t m^1}}$

b) různá důležitosti této konfigurace faktorem

$$e^{-[\epsilon(\mathbf{r}_i) - E_n(t)]\Delta t}$$

to prakticky provedeme: 1) buď přidáváme / odstraňujeme konfigurace

2) Při zavěšení váh w_i

$$w_i = e^{-[\epsilon(\mathbf{r}_i) - E_n]\Delta t}$$

a modifikováno $E = \langle \epsilon \rangle = \frac{\sum \epsilon(\mathbf{r}_i) w_i}{\sum w_i}$

standardně částečně nelineární neboť propozice i body s $w_i \approx 0$

dyktem se nedostali do problému je třeba dle přibližně

čerst. počet částic tj; $N = \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, t) \dots$ bez povídk volby

$$E_n \neq E(\mathbf{r}) : N = \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}, t) = \sum_i e^{E_n \Delta t} e^{-\epsilon(\mathbf{r}_i)} \quad \text{tj; zvolím } e^{-E_n \Delta t} = \frac{1}{N} \sum_i e^{-\epsilon(\mathbf{r}_i)}$$

Pozn:

- Efektivita metody je kriticky závislá na volbě ϕ

- $E_n \dots$ není vislý odhad celk. energie .. rovnal $\triangleright E = \langle \epsilon \rangle$

- Pokud $G(\mathbf{r}, t)$ relaxuje dává další číselný vývoj již je pro větší stat. soubor ... odhad .. $t \gg \frac{1}{E_0 - E(t)}$

- Závislost na $\Delta t \dots$ vyboril velikost Δt a schop. a $\Delta t = 0$

- Statistická nezavislost, ... bez odhadu a ustávení. je odhadu $E(t_i) \rightarrow$ bez vyžadovat žít refunguje

centr. lim. teorém

PŘÍKLAD: Polární frekvence

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0 \quad \omega_0 = \kappa/lm$$

Klasická polární frekvence: $Z(\beta) = \int e^{-\beta H(p_1 \dots p_N, q_1 \dots q_N)} d^{3N}p d^{3N}q$

LHO: 1D: $Z(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta(p^2+q^2)} dp dq =$
 $\sim 3\sqrt{\frac{2}{\beta}} \sim 10^{-5} \quad 4 \cdot \sqrt{\frac{2}{\beta}} \sim 10^{-8}$

3D: $Z(\beta) =$

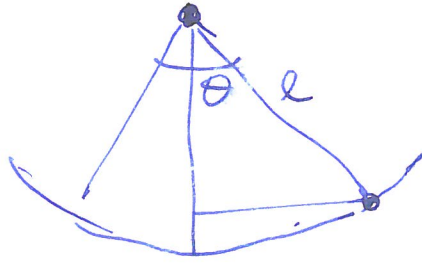
$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 x^2) \rightarrow \frac{1}{2} (p^2 + q^2)$$

per $m=1$

$$\omega = \sqrt{k/m} \rightarrow k = \omega^2$$

$$H(p, q) = \frac{1}{2} (p^2 + q^2 + 1q^4)$$

Velle' grado

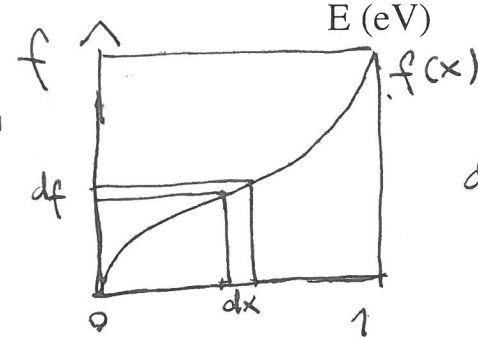
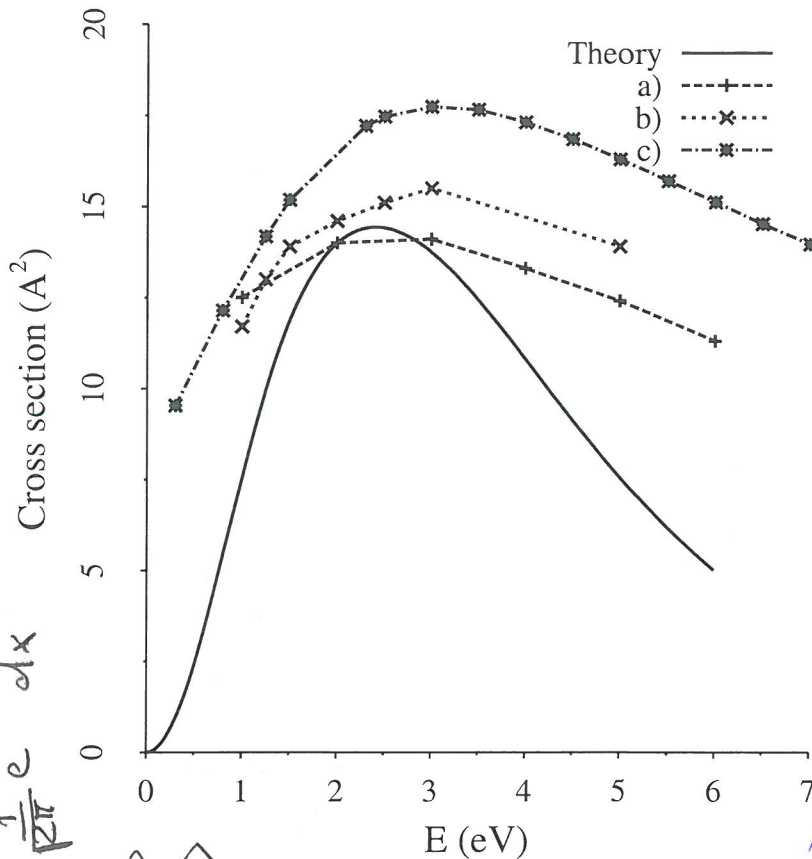


$$U = l \cos \theta$$

$$T = \frac{1}{2} m (l \dot{\theta})^2$$

$L =$

$\langle \frac{f(x)}{\omega} \rangle_{\omega} = \int_0^1 \frac{f(x)}{\omega} \omega dx$
 $\langle \frac{f(x)}{\omega^2} \rangle_{\omega} = \int_0^1 \frac{f(x)}{\omega^2} \omega dx$
 $\rho(x) = 1$
 $\rho(x) = \frac{1}{\omega}$
 $\int_0^1 x^{-1/2} dx$
 $\frac{1}{\sqrt{x}}$
 $\int_0^1 x^{-1/2} dx = 2x^{1/2} \Big|_0^1 = 2$
 $\langle f \rangle = \int_0^1 f(x) dx$
 $dx = \frac{df}{f'(x)}$



$$df = f'(x) dx$$

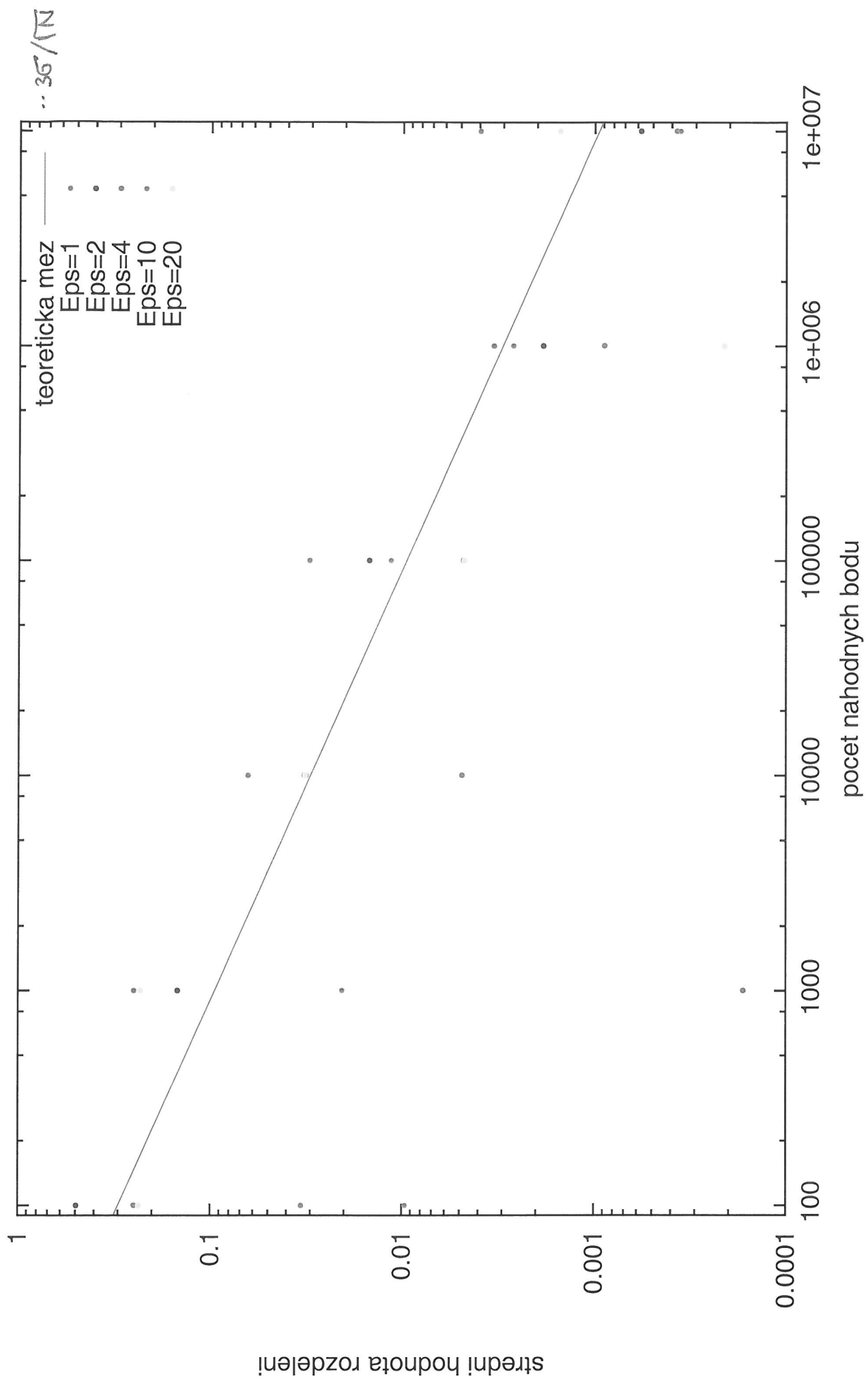
$x = 3 \sqrt{\frac{1}{5}}$
 $(x / \sqrt{5})^2$

$$e^{-1/2} x^2$$

Figure 1: Calculated resonance contribution to the integral elastic electron scattering for the ground rovibrational state of the hydrogen molecule (solid line). Experimental data: a) rotationally resolved measurement of Linder and Schmidt [8], b) measurement of Brunger and Buckman [30]. Nonresonant theory of Lee and Mazon [20] (c).

$$\rho(f) df = dx = \frac{df}{f'(x)}$$

Test Metropolisise - Gaussovo rozdeleni



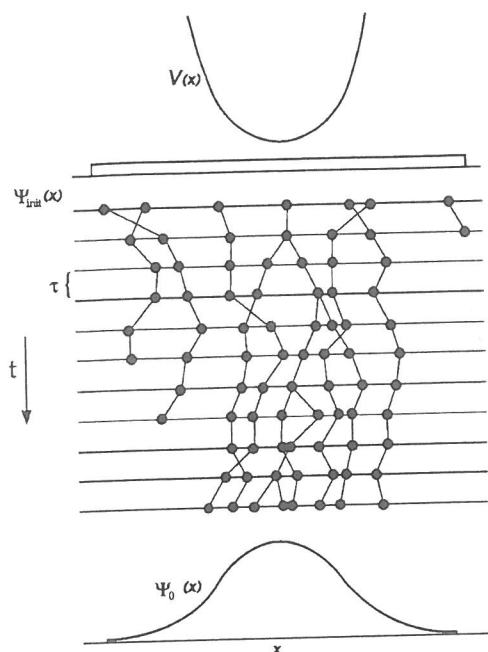


FIG. 2. Illustration of the walker evolution in the diffusion Monte Carlo (DMC) method. The example shows a one-dimensional problem in which a single particle is confined by a potential well $V(x)$. The initial walker distribution samples a uniform Ψ_{init} . As the imaginary-time propagation proceeds, the distribution converges towards the ground state Ψ_0 . Note the occasional disappearance of walkers in the region of high potential energy and the proliferation around the potential minimum.

from a uniform distribution on the interval $[0,1]$. From the expression for P it is clear that in regions of high potential energy the walkers disappear, while in regions of low potential energy they proliferate. The branching algorithm therefore transforms the weight accumulation in the low-energy regions into an increase in the density of walkers there.

The energy offset E_T , which determines the overall asymptotic renormalization [see Eq. (3.27)], is used to control the total population of walkers. During the propagation E_T is occasionally adjusted so that the overall number of walkers fluctuates around a desired mean value. Typical mean values of the number of walkers used in simulations are between 10^2 and 10^3 . Figure 2 illustrates this DMC algorithm for the case of a single particle moving in a one-dimensional potential well.

So far we have assumed that the wave function is positive everywhere. However, the fermion antisymmetry implies that many-fermion wave functions cannot be positive everywhere and must take both positive and negative values. Unfortunately, probabilistic methods such as DMC can handle only positive distributions. A straightforward generalization of the DMC algorithm, such as an assignment of sign variables to walkers, while formally correct, leads to the fermion sign problem and an exponentially decaying signal-to-noise ratio. More elaborate algorithms with walker signs have been suc-

cessfully applied to small molecules, but practical applications are restricted to few-electron systems (Diedrich and Anderson, 1992). Nevertheless, for small enough systems, very impressive results have been obtained. For example, the energy surface for the reaction $\text{H}_2 + \text{H}$ has been evaluated at a few thousand points with an astonishing accuracy of 0.01 kcal/mol (Wu, Kuppermann, and Anderson, 1999), improving existing results by an order of magnitude. The investigation of approximation-free algorithms for fermions is a very active area of current research, but deeper analysis is outside the scope of this review; we refer the reader to the literature (Hammond, Lester, and Reynolds, 1994; Kalos and Pederiva, 1999).

2. The fixed-node approximation

Fixed-node DMC (Anderson, 1975, 1976; Moskowitz *et al.*, 1982; Reynolds *et al.*, 1982) is an alternative method for dealing with the fermion antisymmetry. Although not exact, it gives ground-state energies that satisfy a variational principle and are usually very accurate. Furthermore, unlike the exact methods described above, the fixed-node algorithm is stable in large systems. The fixed-node approximation is therefore used in almost all current large-scale applications of DMC. The version described here assumes that the ground-state wave function is real and hence works only in systems with time-reversal symmetry (i.e., a real Hamiltonian). There is, however, a successful generalization known as the fixed-phase approximation (Ortiz, Ceperley, and Martin, 1993) for use in systems without time-reversal symmetry. This is particularly useful for studying interacting electrons in an applied magnetic field or states with non-zero angular momentum.

The basic idea behind fixed-node DMC is very simple. A trial many-electron wave function is chosen and used to define a trial many-electron nodal surface. In a three-dimensional system containing N electrons, the many-electron trial state is a function of $3N$ variables (the x , y , and z coordinates of each electron) and the trial nodal surface is the $(3N-1)$ -dimensional surface on which that function is zero and across which it changes sign. The fixed-node DMC algorithm then produces the lowest-energy many-electron state with the given nodal surface. Fixed-node DMC may therefore be regarded as a variational method that gives exact results if the trial nodal surface is exact. It differs from VMC, however, in that no assumptions are made about the functional form of the state between the nodes.

a. One-electron example

The fixed-node approximation is best introduced by means of a simple example. Figure 3 illustrates the standard DMC algorithm for the case of a particle in a box. Walkers initially distributed according to the starting state (the broken line) diffuse randomly until they cross one of the box walls, at which point they are removed from the simulation. This boundary condition follows from Eq. (3.35), which shows that the reweighting factor P is zero where the potential is infinite.

$$1 \text{ kcal/mol} = 0.0433 \text{ eV}$$

Problem: Jistě veličiny není energie? v přes. době. stavu $|\psi_0\rangle$

$$\langle \psi_0 | A | \psi_0 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle}{\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle} = \frac{\int \psi^2 \frac{A\psi}{\psi}}{\int \psi^2}$$

... distribuce ψ^2 rovnice ... jen $G = \phi\psi$, ale

řesněji
 $\frac{\langle \phi | A | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} + \frac{\langle \psi | A | \phi \rangle}{\langle \psi | \phi \rangle}$

$$\langle \psi_0 | A | \psi_0 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} 2 \frac{\langle \phi | A | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \frac{\langle \phi | A | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + O(\|\delta\psi\|^2)$$

$$\downarrow \int \phi A \frac{1}{\phi} G dx = \langle a(x) \rangle_G = \frac{1}{N} \sum_i a(x_i) \quad \text{ kde } |\delta\psi\rangle = |\psi\rangle - |\phi\rangle$$

Dk: $\frac{\langle \phi + \delta | A | \phi + \delta \rangle}{\langle \phi + \delta | \phi + \delta \rangle} = \frac{\langle \phi | A | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + 2 \frac{\langle \phi | A | \delta \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - 2 \frac{\langle \phi | \delta \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \frac{\langle \phi | A | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + \dots$

$$\langle \phi | \delta \rangle + 2 \langle \phi | \delta \rangle$$

$$\frac{\langle \phi | A | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} = \frac{\langle \phi | A | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} + \frac{\langle \phi | A | \delta \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} - \frac{\langle \phi | \delta \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \frac{\langle \phi | A | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

Technical detail: (níže níže modif. před na str. 43)

Jak obějíš korelace u odhadu dyb:

$$\underbrace{E_1 \ E_2 \ E_3 \ \dots \ E_F}_{\sigma_1} \quad \underbrace{E_{F+1} \ \dots \ E_{2F}}_{\sigma_F} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_2} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_3} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_4} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_5} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_6} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_7} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_8} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_9} \quad \dots \quad \underbrace{\dots}_{\sigma_{10}}$$

$$\langle E \rangle_1 \quad \dots \quad \langle E \rangle_F \quad \dots \quad \sigma^2 = \frac{1}{N} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right]$$

+ dva odhady dyb:

① ~~σ~~ $\langle E \rangle = \frac{1}{F} \sum \langle E \rangle_k \quad \sigma^2 = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{F} \sum \langle E \rangle_k^2 - \left(\frac{1}{F} \sum \langle E \rangle_k \right)^2 \right]$

② $\sigma^2 = \frac{1}{F} \sum \sigma_k^2 \quad \dots$ Počet F dostatečně $\sigma = 2$

$$f(r) = \frac{1}{r}$$

$$\langle f^2 \rangle_{\Omega} - \langle f \rangle_{\Omega}^2$$

$$\dots \Omega = \int_{\Omega} d\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3 - \pi^2$$

$$\langle f \rangle = \int_{\Omega} dx \cdot x^2 d\Omega \cdot \frac{1}{x} = 4\pi \int_{\Lambda}^R x dx = 4\pi \frac{1}{2} (R^2 - \Lambda^2) = 2\pi (R^2 - \Lambda^2) \left(\frac{4}{3}\pi (R^3 - \Lambda^3) \right) = \frac{3}{2} \frac{R + \Lambda}{R^2 + R\Lambda + \Lambda^2}$$

$$\langle f^2 \rangle = \int_{\Omega} dx \cdot x^2 d\Omega \cdot \frac{1}{x^2} = 4\pi \int_{\Lambda}^R dx = 4\pi (R - \Lambda) \left(\frac{4}{3}\pi (R^3 - \Lambda^3) \right) = 3 \frac{1}{R^2 + R\Lambda + \Lambda^2}$$

$$\sigma^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = 4\pi (R - \Lambda) - 4\pi^2$$

$$R^3 - \Lambda^3 = (R - \Lambda)(R^2 + R\Lambda + \Lambda^2)$$

$$= \frac{3}{R^2 + R\Lambda + \Lambda^2} \left(1 - \frac{3}{4} \frac{R^2 + 2R\Lambda + \Lambda^2}{R^2 + R\Lambda + \Lambda^2} \right) = \frac{3}{4(R^2 + R\Lambda + \Lambda^2)^2} [4R^2 + 4R\Lambda + 4\Lambda^2 - 3R^2 - 6R\Lambda - 3\Lambda^2]$$

$$= \frac{3}{4} \frac{(R - \Lambda)^2}{R^2 + R\Lambda + \Lambda^2} \xrightarrow{\Lambda \rightarrow 0} \frac{3}{4}$$

$$R^2 - 2R\Lambda + \Lambda^2 = (R - \Lambda)^2$$

Opakování: Difúze Q-MC

$$\psi(r, t) = \exp\left[\int_0^t E_m(t') dt'\right] e^{-Ht} \phi(r) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \psi_0$$

$$E(t) = \frac{\langle \phi | H | \psi(t) \rangle}{\langle \phi | \psi(t) \rangle} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} E_0$$

$$= \frac{\int dr G(r, t) \epsilon(r)}{\int dr G(r, t)} = \langle \epsilon(r) \rangle_{\{r \in \{r_i(t)\}\}}$$

$\epsilon(r) = \frac{H\phi(r)}{\phi(r)}$
 distr. $G(r, t) dr$

kde $G(r, t) = \phi(r) \psi(r, t) \Big|_{t=0} = \phi^2(r)$

$$G(r, t + \Delta t) = \int dr' P(r, r', \Delta t) G(r', t)$$

+ kopírovat str. 47

Algoritmus:

① Variační Q-MC s vhodnou volbou $\phi(r)$

t_j ; Metropolis $\rightarrow \{r_i\}$... rozděl. $\phi^2(r) d^3r$

$$[E = \langle \epsilon(r) \rangle_{\{r_i\}} \equiv \frac{1}{N} \sum \epsilon(r_i)]$$

② Přechod od $\{r_i\}_t \rightarrow \{r_i\}_{t+\Delta t}$

a) \tilde{r}_i náhodně \tilde{r}_i náhodná volba s rozdělením

$$\left(\frac{m}{2\pi\Delta t}\right)^{\frac{3m}{2}} e^{-\frac{(\tilde{r} - r - \vec{D}(r)\Delta t)^2}{2\Delta t m}}$$

t_j Gauss se středem $\tilde{r} = r + \vec{D}(r)\Delta t$ $\vec{D} = \frac{1}{m} \frac{1}{\phi} \nabla \phi$

a s šířkou $\sigma = \sqrt{\Delta t/m}$

b) vážení faktorem $e^{-[\epsilon(\tilde{r}_i) - E_m(t)]\Delta t}$

- (1992).
- [11] D. E. Atems and J. M. Wadehra, *J. Phys. B* **26**, L759 (1993).
- [12] P. L. Gertitschke and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **47**, 1031 (1993).
- [13] G. A. Gallup, Y. Xu, and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. A* **57**, 2596 (1998).
- [14] Y. Xu and I. I. Fabrikant, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2598 (2001).
- [15] A. Dalgarno and J. C. Browne, *Astron. J.* **149**, 231 (1967).
- [16] J. C. Y. Chen and J. L. Peacher, *Phys. Rev.* **168**, 56 (1968).
- [17] J. C. Browne and A. Dalgarno, *J. Phys. B* **2**, 885 (1969).
- [18] R. J. Bieniek and A. Dalgarno, *Astron. J.* **228**, 635 (1979).
- [19] K. Sakimoto, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 294 (1989).
- [20] M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke, *J. Phys. B* **31**, 2571 (1998).
- [21] H. S. Taylor and F. E. Harris, *J. Chem. Phys.* **39**, 1012 (1963).
- [22] J. N. Bardsley, A. Herzenberg, and F. Mandl, *Planet. Space Sci.* **89**, 305 (1966).
- [23] J. C. Y. Chen and J. L. Peacher, *Phys. Rev.* **167**, 30 (1968).
- [24] C. W. McCurdy and R. C. Mowrey, *Phys. Rev. A* **25**, 2529 (1982).
- [25] M. Berman, C. Mündel, and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **31**, 641 (1985).
- [26] R. J. Bieniek, *J. Phys. B* **13**, 4405 (1980).
- [27] V. I. Khvostenko and V. M. Dukel'skii, *Sov. Phys. JETP* **7**, 709 (1958).
- [28] R. E. Hurley, *Nucl. Instrum. Methods* **118**, 307 (1974).
- [29] W. Aberth, R. Schnitzer, and M. Anbar, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1600 (1975a).
- [30] J. Horáček, M. Čížek, K. Houfek, P. Kolorenč, and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **70**, 052712 (2004).
- [31] W. W. A. K. Belyaev, Y. Xu, A. Zhu, C. Xiao, and Xue-Feng Yang, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 512 (2003).
- [32] M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke (unpublished).
- [33] M. Čížek (unpublished) ✗
- [34] J. Horáček, M. Čížek, K. Houfek, P. Kolorenč, and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **73**, 022701 (2006).
- [35] M. Allan, *J. Phys. B* **18**, 451 (1985).
- [36] M. Allan, M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke, *J. Phys. B* **33**, L209 (2000).
- [37] H. Gnaser and R. Golser, *Phys. Rev. A* **73**, 021202(R) (2006).
- [38] O. Heber, R. Golser, H. Gnaser, D. Berkovits, Y. Tokar, M. Eritt, M. L. Rappaport, and D. Zajfman, *Phys. Rev. A* **73**, 060501(R) (2006).
- [39] W. Domcke, *Phys. Rep.* **208**, 97 (1991).
- [40] M. Čížek, J. Horáček, M. Allan, and W. Domcke, *Czech. J. Phys.* **52**, 1057 (2002).
- [41] R. J. Bieniek, *Phys. Rev. A* **18**, 392 (1978).
- [42] E. Narevicius and N. Moiseyev, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1681 (2000).
- [43] S. A. Gurvitz, *Phys. Rev. A* **38**, 1747 (1988).
- [44] W. Domcke, *Phys. Rev. A* **28**, 2777 (1983).
- [45] J. Senekowitsch, P. Rosmus, W. Domcke, and H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **111**, 211 (1984).
- [46] L. Pichl, *Czech. J. Phys.* **55**, 167 (2005).
- ~~[47] R. E. Hurley, *Nucl. Instrum. Methods* **118**, 307 (1974b).~~
- ~~[48] W. Aberth, R. Schnitzer, and M. Anbar, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1600 (1975b).~~
- [49] Y. K. Bae, M. J. Coggiola, and J. R. Peterson, *Phys. Rev. A* **29**, 2888 (1984).

• http://utf.mff.cuni.cz/~cizek/naseclanky/Poster_ECAMP2004.pdf
 ✗ in ICPEAC (Rosario, Argentina 2005) Abstracts of contributed papers (to be published).

Metody vážení:

~~1) Umazávání / Přidávání konfigurací~~

nejdříve potřeba zvolit $E_n(t)$ tak, aby se saskloboval (publičně) počet konfigurací t_i

$$N = \int dr G(r, t) = \sum_i e^{E_n \Delta t} e^{-\epsilon(\tilde{r}_i)}$$

t_i volba $e^{-E_n \Delta t} = \frac{1}{N} \sum_i e^{-\epsilon(\tilde{r}_i)}$ $E_n = -\frac{1}{\Delta t} \ln \langle e^{-\epsilon(r)} \rangle$

1) Umazávání / Přidávání konfigurací:

$p_i = e^{-[E(\tilde{r}_i) - E_n \Delta t]}$... $p_i > 1$.. přidáme novou konfigur. $\tilde{r}_j = \tilde{r}_i$
 > proud $(p_i - 1)$
 ... $p_i < 1$.. ubereme konfigur. s proudem $(1 - p_i)$

2) Vážení konfigurací:

t_i srovnáme váhu w_i : $w_i(t=0) = 1$

$t \rightarrow t + \Delta t$ $w_i \rightarrow \tilde{w}_i = w_i \cdot p_i$

+ můžeme modifikovat středování $\langle f(r) \rangle_{\{r_i\}} = \frac{\sum w_i f(r_i)}{\sum w_i}$

\rightarrow výpočet $\langle \epsilon(r) \rangle$; $\langle e^{-\epsilon(r)} \rangle$ odd.

pozor: rovnoběžnost ... snižuje se efektivita tím, že propozujeme i konfigur. které se stávají neefektivními ($w_i \approx 0$)

- závislost na volbě ϕ ... 1. rychlost. konverg.
 2. $\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$

- E_n poskytuje reáln. odhad energie

na $t \rightarrow \infty$ $\psi \rightarrow \psi_0$ a moment by měla být konstantní $e^{+E_n t}$

- dvě fáze vývoje ... 1) relaxace $t \gg \frac{1}{E_0 - E_1}$

- závislost na Δt ... zvolit velikost Δt a extrapolovat $\Delta t \rightarrow 0$

- na $t \gg \frac{1}{E_0 - E_1}$ lze humánně odhadnout pro malé, stat. soubory
 + učinit pro odhad chyby

... pozor na stat. závislost ... absolutní fáze

ϵ_t $t = t_1, \dots, t_N$ kde t_1 je dost velká

$C_k = \frac{\langle \epsilon_i \epsilon_{i+k} \rangle - \langle \epsilon_i \rangle^2}{\langle \epsilon_i^2 \rangle - \langle \epsilon_i \rangle^2}$... odhad spárové korelace se souborem ϵ_t $t = t_1, t_{k_1}, t_{2k_1}, \dots$

$C_k \rightarrow 0$ $k \rightarrow \infty$ $\sigma_\epsilon^2 = \frac{1}{N} (\langle \epsilon \rangle^2 - \langle \epsilon^2 \rangle)$

tained for $E_T = -10$ meV of are given in parentheses in Table I. We observe that the energies are shifted down by 3–7 meV and that changes in the lifetime by a factor of 2 are easily possible. Furthermore, the lifetimes of the resonances with a high dissociation rate are extremely sensitive to the position of their energy relative to the top of the outer potential barrier. These resonances are not included in Table I, since their lifetimes are not that large, with the exception of the $(J, v) = (27, 0)$ resonance in H_2^- . The lifetime of this resonance changed by three orders of magnitude (from 2 ns to 6 μ s) as a consequence of the small change in the potential energy. The lifetime obtained with the modified potential is very close to the measured value of $8.2 \pm 1.5 \mu$ s. There are no such dissociating resonances for HD^- . Some dissociating resonances in D_2^- are similarly sensitive to changes in the potential, but their lifetimes are not in the microsecond range.

The potential-energy curve $V_d(R)$ for $R > 3a_0$ is based on data of Senekowitsch *et al.* [45] which were recently found to be accurate within a few meV [46]. The effects of correlated electron and proton motion are of similar size [46]. In addition, there are dynamic effects of the nuclear rotation on the electronic energies. Considering these limitations of the model, the calculated lifetimes are in full agreement with the measured data. We conclude, in particular, that it does not seem necessary to invoke the existence of ~~the~~ other electronic states of H_2^- [38] for the explanation of the lifetimes of H_2^- and its isotopomers.

V. CONCLUSIONS

We have employed the projection-operator method to calculate the energies and lifetimes of resonances within the nonlocal resonance model for H_2^- . The method has been applied to characterize the outer-well resonances in H_2^- , HD^- , D_2^- , and T_2^- . A comprehensive set of resonance energies and lifetimes has been calculated.

The predicted lifetimes generally are in qualitative agreement with experiment [38], although the calculated lifetime is too low by an order of magnitude for H_2^- . For HD^- , the deviation from experiment is within a factor of 2. The calculated lifetimes of D_2^- are in good agreement with the three measured lifetimes [38].

We predict the existence of many more resonances with lifetimes below 1 μ s, down to the picosecond range. The detection of these short-lived species and the accurate pre-

diction of their lifetimes represents a challenge to both experiment and theory, considering the sensitivity of the lifetimes to the internuclear potential and the autodetachment width. We have shown that the deviation from experiment can be explained by a rather small (~ 10 meV) modification of the *ab initio* $H+H^-$ potential. The resonances that decay primarily by dissociation into $H+H^-$ are particularly sensitive to changes in the $H+H^-$ potential. The lifetimes of the resonances that decay primarily by autodetachment are much less sensitive to details of the H_2^- potential-energy function.

Furthermore we have calculated the energies and the lifetimes of the T_2^- states. It is predicted that these resonances have lifetimes up to 0.1 s.

An issue that deserves further attention is the mechanism of the creation of these metastable species under various conditions. The creation of the metastable states in binary $e^- + H_2$ or $H+H^-$ collisions is difficult, although cross sections at resonance exceed 200 \AA^2 . Since the widths are of the order of $10^{-6} - 10^{-9}$ eV, the production rates with any realistic experimental energy resolution would be very small. This might explain the mixed success of the experimental efforts to detect these species [47–49]. Recent experiments [1,37] have shown that it is possible to create metastable H_2^- species in ion collisions with hydrogen-rich surfaces. We expect that the creation of these species may be feasible in collisions involving molecular targets, like $H^- + H_2$. It would also be interesting to investigate the destruction mechanism of the anions in collisions with H and H_2 . A better understanding of these processes is important for the optimisation of plasma conditions for the efficient generation of H^- , D^- , or T^- anions.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Xue-Feng Yang (Dalian University of Technology, China) for bringing the controversy about the existence of metastable molecular hydrogen anions to our attention and Hartmut Hotop (Technical University of Kaiserslautern) for drawing our attention to the experiments of Gnaser and Golser. This work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic as Project No. GAČR 202/03/D112. Support from the Czech Academy of Sciences by the Grant No. GAAV IAA400400501 and by Výzkumný záměr Grant No. MSM0021620835 “Fyzika molekulárních, makromolekulárních a biologických systému” of MŠMT is acknowledged.

- [1] R. Golser, H. Gnaser, W. Kutschera, A. Priller, P. Steier, A. Wallner, M. Čížek, J. Horáček, and W. Domcke, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 223003 (2005).
 [2] Y. N. Demkov, *Phys. Lett.* **15**, 235 (1965).
 [3] J. N. Bardsley, A. Herzenberg, and F. Mandl, *Proc. Phys. Soc. London* **89**, 321 (1966).
 [4] J. M. Wadehra and J. N. Bardsley, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1795 (1978).

- [5] J. M. Wadehra, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 917 (1979).
 [6] J. N. Bardsley and J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **20**, 1398 (1979).
 [7] J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **29**, 106 (1984).
 [8] C. Mündel, M. Berman, and W. Domcke, *Phys. Rev. A* **32**, 181 (1985).
 [9] A. P. Hickman, *Phys. Rev. A* **43**, 3495 (1991).
 [10] D. E. Atoms and J. M. Wadehra, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 525

[28,29,49]

$$\phi(r) = \psi(r) + \chi(r)$$

① Generovat $|\phi|^2 \rightarrow$ Metropolis } \rightarrow jíz body $x_1, \dots, x_N \in \mathbb{R}^D$
 Function $|\phi|^2$

② Umět počítat $\langle \epsilon \rangle \dots$ pro $\epsilon(x)$
 $\hookrightarrow \frac{1}{N} \sum_i \epsilon(x_i)$

③ Cyklus: aproximace rozložení $\{x_i\}$ podle G

... funkce (vektorová) $\vec{D}(\vec{x})$

... G -rozdělení ... náhla a normalizace

• $v \neq$ lokální minimum $\langle \epsilon \rangle$

$$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

• jednou za k -kroky normalizovat E_0

konkrétně: LHO: $\phi(r) = e^{-r^2/2}$ $\phi' = -r e^{-r^2/2}$ $\phi'' = (r^2 - 1) e^{-r^2/2}$

$$H = (-\Delta^2 + r^2) / 2$$

$$H\phi(r) = \frac{1}{2} \phi(r)$$

$$E(r) = \phi(r)^{-1} \cdot H\phi(r)$$

obecný odhad $\boxed{\phi(r) = e^{-\alpha r^2}}$ $\phi' = -2\alpha r e^{-\alpha r^2}$ $\phi'' = (4\alpha^2 r^2 - 2\alpha) e^{-\alpha r^2}$

$$H\phi = \frac{1}{2} (1 - 4\alpha^2) r^2 + 2\alpha e^{-\alpha r^2}$$

$$\boxed{E(r) = \frac{1}{2} (1 - 4\alpha^2) r^2 + \frac{2\alpha}{2}} \quad \langle \epsilon \rangle = \frac{4\alpha^2 + 1}{4\alpha}$$

$\langle \epsilon = 5 \rangle$... odhad vyjádří pro $\sim 2Q$ kroky

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} D(r) = -2\alpha r$$



40 tis: DAMOP 2008, Pennsylvania
mirel 12.3. - 16.3

4 000/20 = 200 €

Výběr témat: Teorie atomových procesů s aplikacemi v nerelativistické astrofyzice. Kvantová teorie rozptylu. Atomy a ionty, atomová spektra, srážky atomárních částic, molekulární procesy, resonance. Pro 4. a 5. roč. TF a AA. Důraz na jednotlivá témata se upřesňuje dle zájmu posluchačů.
Atomová spektra: Rydbergova série, kvantový defekt, autoionizační stavy, atomy ve vnějších polích.
Reakce: Elastický a neelastický rozptyl, formální teorie rozptylu, srážky elektronů s atomy a molekulami, prahové jevy, vibrační a rotační excitace, disociační molekuly.
Resonance: Analyticitu rozptylových veličin v hybnosti a energii a její důsledky. Definice rezonance, procesy probíhající prostřednictvím rezonančních stavů a jejich význam pro fyziku a astrofyziku, projekční techniky.
Výpočetní techniky: Metody výpočtu srážkových procesů a reakcí, aplikace na srážky elektronů s atomy a dvoatomovými molekulami.
Moderní oblasti atomové fyziky: Optická manipulace a chlazení. Magneto-optické pasti. Bose-Einsteinova kondenzace. Femto-sekundová spektroskopie.
Rozsah jednotlivých témat lze upřesnit dle zájmu a potřeb posluchačů.

Anotace
Teorie atomových procesů s aplikacemi v nerelativistické astrofyzice. Kvantová teorie rozptylu. Atomy a ionty, atomová spektra, srážky atomárních částic, molekulární procesy, resonance. Pro 4. a 5. roč. TF a AA. Důraz na jednotlivá témata se upřesňuje dle zájmu posluchačů.

Výsledek úmluvy: koná se 27.10 - 12.11

Pokud máte o přednášku zájem, ale nemůžete se dostavit na ve zmiňném termínu, prosím ozvěte se (do té úmluvy) e-mailem: cizek@mbbox.troja.mff.cuni.cz a napište vaše případné časové možnosti.

Martin Čížek

probléme ve úterý 9.10. v 9:10 v posluchárně prof. Kvasnicki na UTF

Teoretická atomová fyzika [TMF030]

Úmluva na výběrovou přednášku

