Příklady použití metody MC na probl. QM

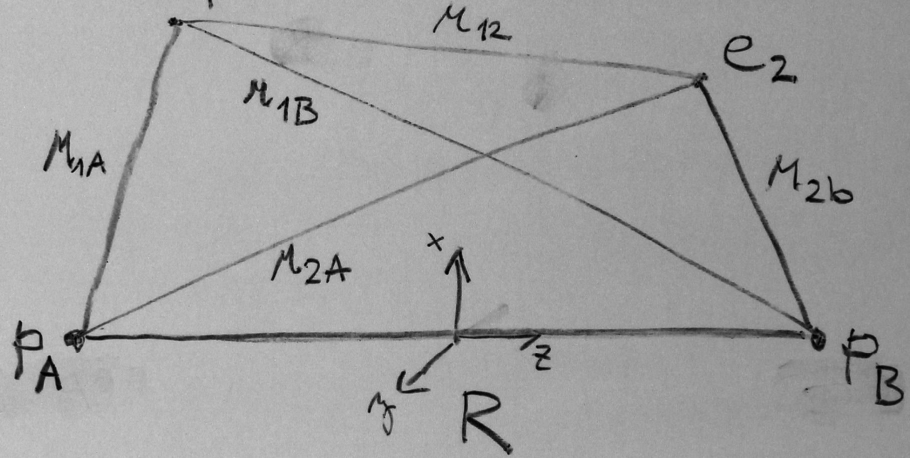
① Variační MC metoda

princip: Ritzův variační princip + variační výpoč. integrálů

$$\xrightarrow{} \text{minim} \quad E[\phi] \equiv \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int dr\, \phi^2(r) \left[\frac{1}{\phi} \hat{H} \phi \right]}{\int dr\, \phi^2(r)} \equiv \frac{\int \phi^2(r)\, \epsilon(r)}{\int \phi^2\, dr}$$

Def: "Lokální energie" $\epsilon(r) \equiv \frac{1}{\phi} \hat{H} \phi(r)$

PŘ: molekula H_2 ... v Bornově-Oppenheimerově aproximaci (fixní jádra)



$r \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

$r_{1A} \equiv |\vec{r}_1 - \vec{r}_A|$

atd.

Born-Oppenheimerův potenciál $V(R) \equiv \frac{1}{R} + \underset{\text{zákl. stav } \hat{H}_{el}(R)}{E_0(R)}$

$$\hat{H}_{el}(R) \equiv -\frac{1}{2}\left(\nabla^2_{r_1} + \nabla^2_{r_2}\right) + \boxed{\frac{1}{r_{12}} - \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2B}}\right)} \to V(r)$$

$\hookrightarrow E_0(R)$ minimum $\quad E[\phi] \equiv \frac{\langle\phi|H_-(R)|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \equiv \frac{\int d^6r\, \phi^2(r)\,\epsilon(r)}{\int \phi^2(r)\,dr}$

$$\epsilon(r) \equiv \frac{1}{\phi} H\phi(r) = -\frac{1}{2}[\phi(r)]^{-1}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)\phi(r) + V(r)$$

postup variační MC metody:

(1) volba analytické fce $\phi(r) \equiv \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{\alpha})$

variační parametry

... např. $\phi = \phi_A(\vec{r}_1, \alpha_1)\,\phi_B(\vec{r}_2, \alpha_2)$

vodíkové fce s exp. α

(lepší odhady obsahují r_{12} .. ē-korelace)

(2) výpočet $\epsilon(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ (analyticky)

(3) MC výpočet $\int \epsilon(r)\,\boxed{\phi^2(r)\,dr} = \langle \epsilon(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{N}\sum_i \epsilon(\xi_i)$

s-pravd rozděl

přes náhod prom $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ 6dim

... např: Metropolisův algoritmus pro $p(r) \equiv \phi^2(r)$

... generuje $\{\xi_i\}_{i=1}^{N}$

(4) opakování (3) pro různá $\vec{\alpha}$ a nalezení minimální $E_0(R)$

$\boxed{\text{pozn}}$ ...

ad (3) ... chyba integrace $\dfrac{\sigma_\epsilon}{\sqrt{\tilde{N}}}$

centrální limitní věta předp. stat nezáv. náhod. prom ξ_i

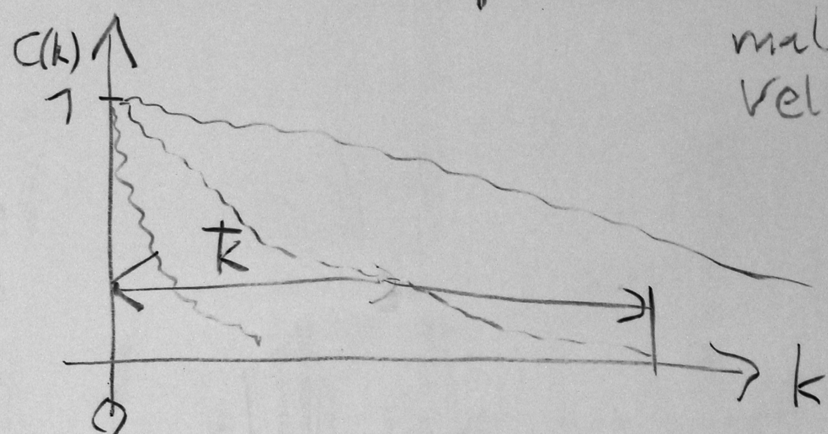
autokorelační fce $C(k) = \dfrac{\langle \xi_i \xi_{i+k} \rangle - \langle \xi_i \rangle^2}{\langle \xi_i^2 \rangle - \langle \xi_i \rangle^2}$

$\langle \xi_i \rangle = \frac{1}{N} \sum \xi_i$

$\langle \xi_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum \xi_i^2$

$\langle \xi_i \xi_{i+k} \rangle = \frac{1}{N+k} \sum_{i=1}^{N-k} \xi_i \xi_{i+k}$

ξ_i z Metropolis-algoritmu:



malé δ

velké δ

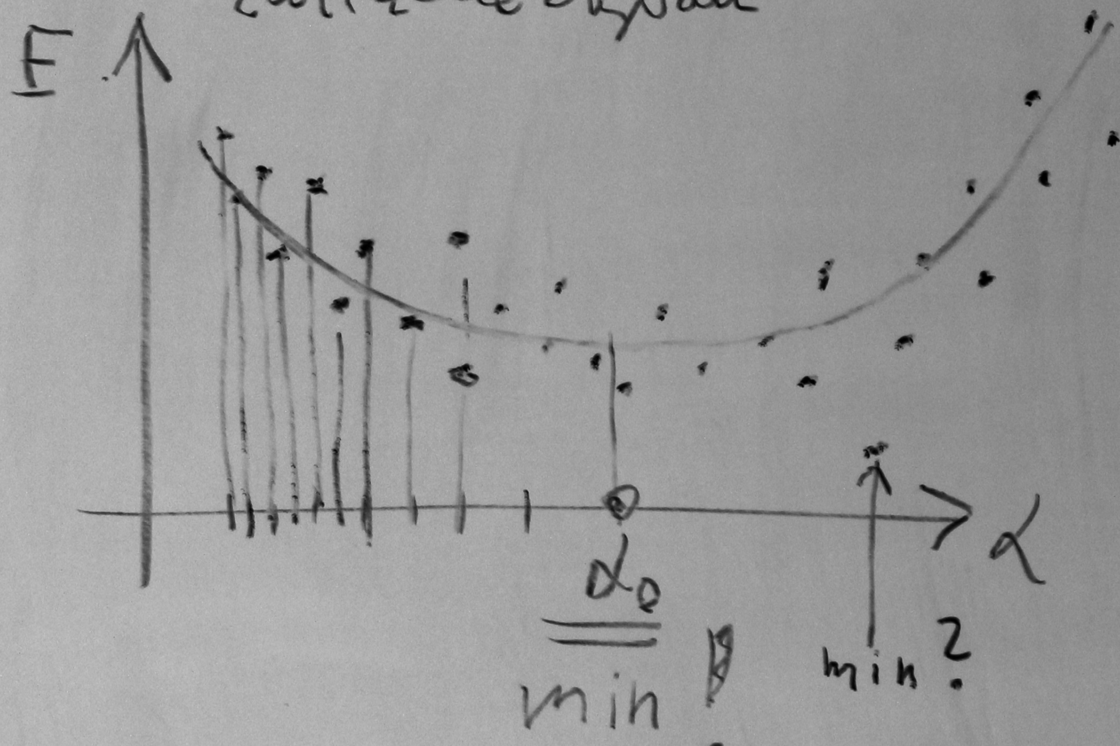
korelační délka $\bar{k}$

$\rightarrow \tilde{N} = \dfrac{N}{\bar{k}}$

$\boxed{\text{pozn}}$ ..

ad (4) minimum fce $E[\vec{\alpha}, R] \equiv E_0(R)$

zatížené chybou



Difúzní MC – přesná energie zákl. stavu

Úloha: nalézn zákl. stav $|\psi_0\rangle$ a jeho energii E_0
pro daný hamiltonián $\hat{H} \longrightarrow \hat{H}_{el}(R)$

PŘ: pro H_2 molekulu ... molekulární potenciál $V(R) = \frac{1}{R} + E_0(R)$

Idea: • $\psi(x,t) \equiv N e^{-\hat{H}t} \phi(x)$ řeší rovnici difúze: $\partial_t \psi = -\hat{H}\psi$
a konverguje k zákl. stavu

DK: def $H|\psi_\lambda\rangle = E_\lambda|\psi_\lambda\rangle$ .... $|\psi(0)\rangle = \sum c_\lambda |\psi_\lambda\rangle \cdot N$

t.j. $|\psi(t)\rangle = N \sum_\lambda c_\lambda |\psi_\lambda\rangle e^{(E_0 - E_\lambda)t} \xrightarrow[t\to\infty]{} c_0|\psi_0\rangle e^{(E_0-E_0)t}$

průběžný Nástřel ... $N(t) \sim e^{E_0 t}$

energie $E_m(t)$ ... volba $N(t) = \exp\left\{\int_0^t E_m(\tau)\,d\tau\right\}$

Difúzní MC – přesná energie zákl. stavu

tj def: $\psi(r,t) = \underbrace{e^{\int_0^t E_m(\tau)d\tau}}_{N(t)} e^{-\hat{H}t} \phi(r) \xrightarrow{t\to\infty} \psi_0(r)$

... $\phi(r)$ .. poč. nástřel $\phi \equiv \psi(t=0)$

$E_m(\tau) \longrightarrow E_0$ ... průběžný odh. energie

+ MC: $\boxed{\text{def } E(t) \equiv \frac{\langle\phi|\hat{H}|\psi(t)\rangle}{\langle\phi|\psi(t)\rangle}} = \frac{\langle\psi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\psi\rangle} = \frac{\int dr\, \epsilon(r)\,\phi(r)\,\psi(r,t)}{\int dr\, \phi(r)\psi(r,t)}$

platí:

1) $E(t=0) = E_{var}$ ... variační odh. z Ritz. principu
2) $E(t)$ nezávisí na $\underline{N(t)}$ tj na $E_m(t)$
3) $E(t\to\infty) \longrightarrow E_0$ ... přesná hodnota

MC formulace $E(t) \equiv \frac{\int dr\, G(r,t)\,\epsilon(r)}{\int dr\, G(r,t)} = \langle \epsilon(r) \rangle$ .. náhodn

$\boxed{G(r,t) = \underbrace{\phi(r)\psi(r,t)}_{p(r)}}$

tj. postup difůzního MC: $E(t) = \langle \epsilon(r) \rangle$

- středování přes čas zák. stat. soubor $\{r_i(t)\}$.. s distr $G(r,t)$

počáteční distribuce v $t=0$ $\{r_i\} \equiv \{\xi_i\}$ pro $p(\vec{r}) = \phi(r)^2$

např Metropolisem konstruovaný

- pak pro $t>0$ pravidla pro pohybování $r_i(t)$ ... difůze! ... přesná pravidla:

máme def: $G(r,t) \equiv \phi(r)\,\psi(r,t) \equiv \phi(r)\, \underline{e^{\int^t E(\tau)d\tau}}\, \underset{\sim}{e^{-\hat{H}t}} \phi(r)$

$$\Rightarrow \frac{\partial G}{\partial t} = \left[\underline{E_m(t)} - \underset{\sim\sim\sim}{\phi(r)\, \hat{H}\, \frac{1}{\phi(r)}} \right] G(r,t)$$

$-\frac{1}{2}\Delta + V(r)$

$\epsilon(r) = -\frac{1}{2} \phi^{-1} \Delta\phi + V(r)$

... úpravy

$$= \frac{1}{2}\Delta G - \nabla\cdot\left[\vec{D}(r)\, G(r,t)\right] - \left[\epsilon(r) - E_m(t)\right] G(r,t)$$

$$\boxed{\vec{D}(r) \equiv \frac{1}{\phi}\nabla\phi = \nabla \ln\phi}$$

Numerické řešení (*)

$$\partial_t G = \frac{1}{2}\Delta G - \nabla\cdot\left(\vec{D}\, G\right) - \left[\epsilon(r) - E_m(t)\right] G \qquad (*)$$

<u>krok</u> $t \to t+\Delta t$ ... do řádu $O(\Delta t^2)$

① $\dfrac{\partial G}{\partial t} = -\left[\epsilon(r) - E_m(t)\right] G(r,t)$ ... $G(t+\Delta t) = e^{-\left[\epsilon(r)-E_m(t)\right]\Delta t}\, G + O(\Delta t^2)$

② $\dfrac{\partial G}{\partial t} = \dfrac{1}{2}\Delta G - \nabla\cdot\left[\vec{D}(r)\, G\right]$ ... advekce-difúze

řešení G-funkcí $G_0(r, r', \tau) \longrightarrow \delta(r - r')$ pro $\tau \to 0$

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

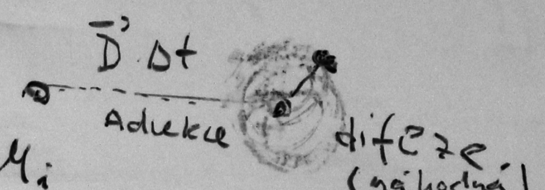
G_0 je pro AD známá: $G_0(r, r', \Delta t) = \left(\dfrac{1}{\sqrt{2\pi\Delta t}}\right)^{3n} e^{-\frac{1}{2\Delta t}\left[r - \underbrace{r' - D(r')\Delta t}_{\text{Advekce (pohyb)}}\right]^2}$

splňuje ② s chybou $O(\Delta t^2)$

počet částic = 2 elektrony

difúze (rozmazání)

ODRÁŽÍ pohyb $\vec{r}_i(t)$:



Numerické řešení (*)

$$\partial_t G = \frac{1}{2}\Delta G - \nabla\cdot(\vec{D}\, G) - \underline{[\epsilon(r) - E_m(t)]\, G} \qquad (*)$$

kroky ① a ② dohromady

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

$$P(r, r', t) = e^{-\underbrace{[\epsilon(r) - E_m(t)]}\Delta t} \boxed{\left(\frac{1}{2\pi\Delta t}\right)^{\frac{3m}{2}} e^{-\frac{(r - r' - \vec{D}(r')\Delta t)^2}{2\Delta t}}}$$

maximalizace rozdělení v místech s největší energii

vliv volby počátečního $\phi(r)$

GAUSS rozdělení umíme generovat přímo

rozšiřování balíku
- vliv neurčitosti
- minimalizace kin. energie

Algoritmus – difúzní kvantové MC

diffusion Quantum MC

1. Provést variační MC → optimální fce $\phi(r)$

   \+ generuje $\{r_i\}_{i=1}^{N}$ ... poč. stat. soubor s rozd. $\phi(r)^2$

   \+ počáteční energie $E(0) = \langle \epsilon \rangle_{\{r_i\}} \equiv \frac{1}{N} \sum_i \epsilon(r_i) \equiv G(t=0, r)$

2. Cyklus $t \to t + \Delta t$ ... úprava $\{r_i\} \longrightarrow \{\tilde{r}_i\}$

   rozdělení $G(r,t)$ → rozdělení $G(r, t+\Delta t)$

a) náhodné rozmístění $\tilde{r}_i$ do bodu s rozdělením (Gauss) $\forall i$

$$\left(\frac{1}{2\pi \Delta t}\right)^{\frac{3n}{2}} \exp\left\{ \frac{(\tilde{r}_i - r_i - D(r_i)\Delta t)^2}{2\Delta t} \right\}$$

b) vážení důležitosti konfigurace faktorem

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

I přidáváním / mazáním konfigurací

II zavedením váhových faktorů

Algoritmus – difúzní kvantové MC

ad b) ..defaity : vážení faktorem $e^{-[\epsilon(\tilde{r}_i)-E_n(t)]\Delta t} \equiv p_i$

I přidávání/mazání

pro $p_i > 1$ přidáme do $\{r_i\}$ novou kopii $\tilde{r}_i$ s pravd $(p_i - 1)$

pro $p_i < 1$ konfiguraci $\tilde{r}_i$ s pravd $(1 - p_i)$ vyškrtneme

II vážení

k $\{r_i\}$ přidáme ještě $\{w_i\}$ takže $\widetilde{w_i} = w_i e^{-[\epsilon(\tilde{r}_i)-E_n]\Delta t}$

a střední hodnoty se nyní počítají s váhou

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{N}\sum_i w_i \epsilon(r_i)$$

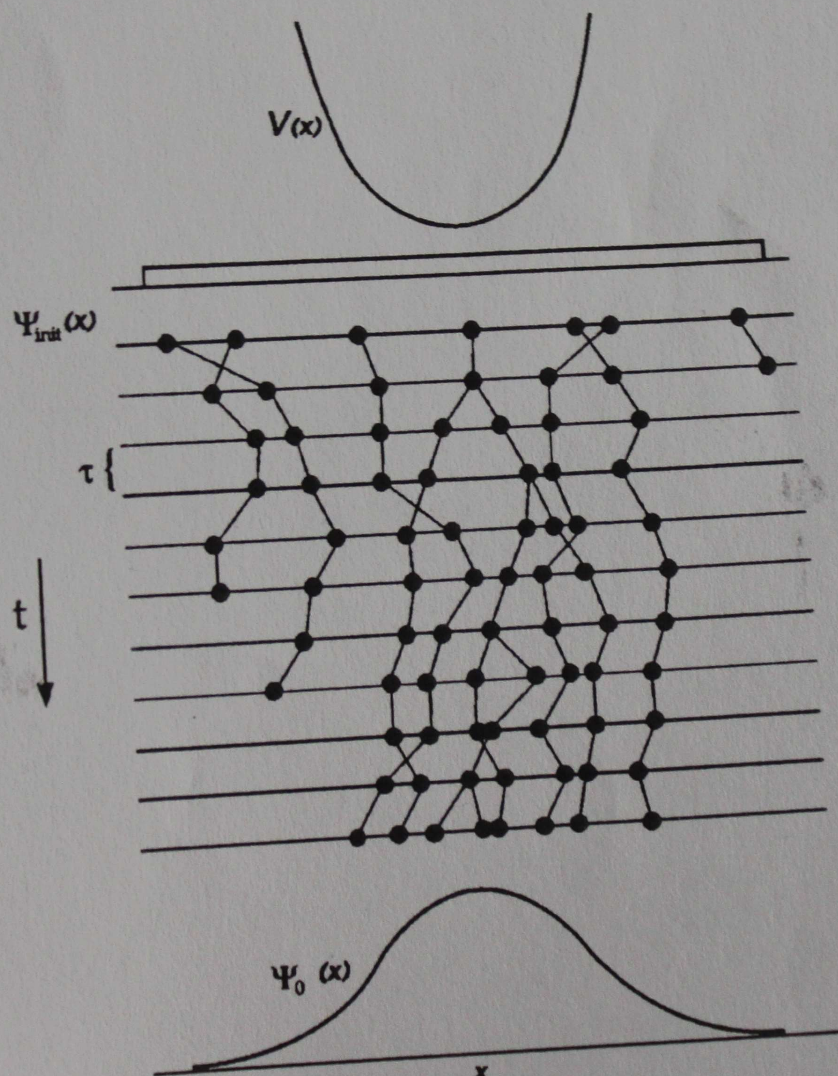


FIG. 2. Illustration of the walker evolution in the diffusion Monte Carlo (DMC) method. The example shows a one-dimensional problem in which a single particle is confined by a

cessf
catio
and
syste
exan
beer
ishi
And
of 1
alg
res
rev
Le

2.

et
m
th
is
F
t
f

Algoritmus – difúzní kvantové MC

Volba $E_m(t)$ ... v každém kroku update

... dobré, aby se zachovával počet konfig (norm ≈ 1)

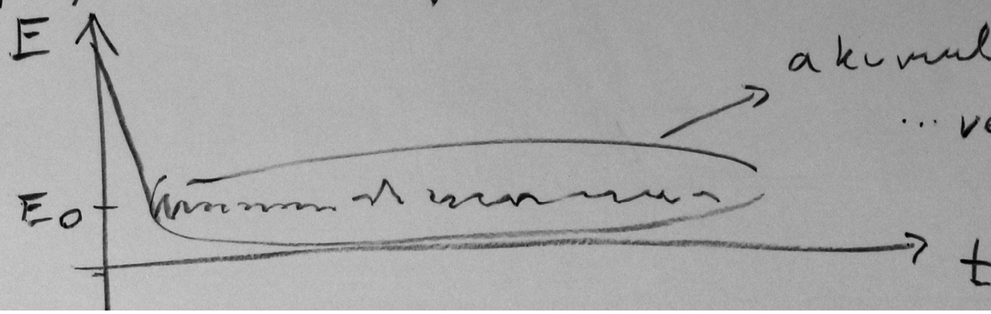
$$N = \int dr\, G(r, t+\Delta t) = \sum_i p_i = \sum_i e^{E_m \Delta t} \cdot e^{-\epsilon(\tilde{r}_i)\Delta t}$$

tj $$e^{-E_m \Delta t} = \frac{1}{N}\sum_i e^{-\epsilon(\tilde{r}_i)\Delta t} \quad \dots \quad E_m = -\frac{1}{\Delta t}\ln \left\langle e^{-\epsilon(r)\Delta t}\right\rangle_{\{\tilde{r}_i\}}$$

poskytuje nezávislý odh. Energie

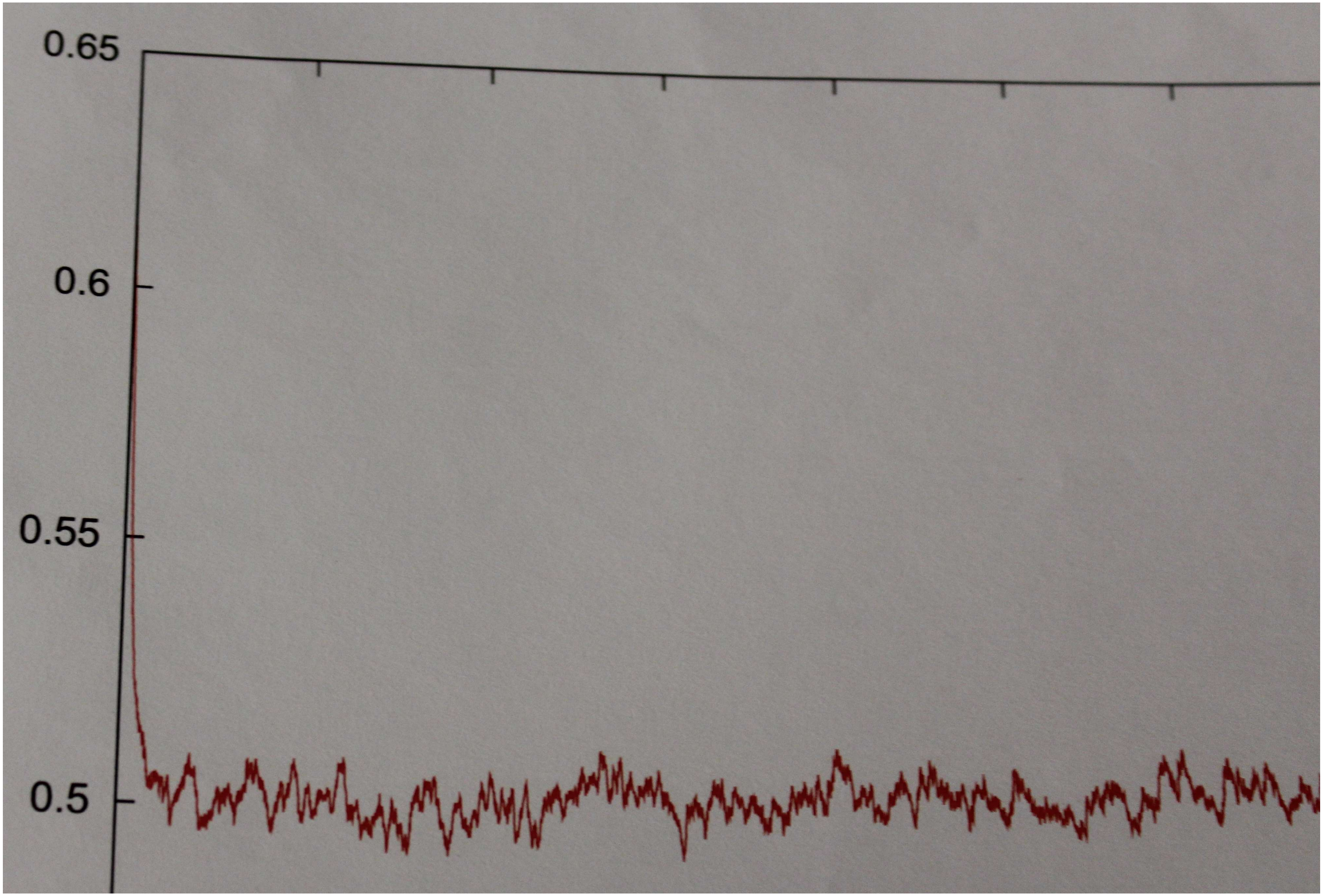
Poznámky:

- teoreticky metoda konverg. pro libovol počát $\phi(r)$, ale $\sigma_\epsilon = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$ a rychl konverg. vyžaduje "dobré" ϕ
- dvě fáze vývoje ... konvergence / statistika



akumulace dat

... větší N


0.65
0.6
0.55
0.5

Algoritmus – difůzní kvantové MC

– statistický soubor $\{r_i\}$ lze využít i k určení dalších vlastností systému popsaného $|\psi_0\rangle$

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

podob jako $\langle E\rangle$

problém … nemáme stat. soubor pro ψ_0^2 ale jen $G = \phi\psi_0$

… ní se DK:

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

$\delta\psi = \psi - \phi$

stac. hodnota funkcionálu ("variační" formulace)

$$= 2\langle a\rangle_G - \langle a\rangle_{\phi^2}$$