

# Veza energije i širine kvantnih trimera u 2D

---

Ćavar, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:391390>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno-matematički fakultet

# **Veza energije i širine kvantnih trimera u 2D**

Diplomski rad

Ana Čavar

Split, rujan 2024.

## Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu  
Prirodoslovno–matematički fakultet  
Odjel za fiziku  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Diplomski rad

### Veza energije i širine kvantnih trimera u 2D

Ana Čavar

Sveučilišni diplomski studij Fizika, smjer Računarska fizika

#### Sažetak:

Ovaj rad istražuje osnovno energijsko stanje vezanog kvantnog sustava od tri čestice (trimera) u Lennard-Jones potencijalu. Primijenjene su dvije stohastičke metode: varijacijski Monte Carlo (VMC) i difuzijski Monte Carlo (DMC) algoritmi. VMC simulacija dala je stabilne rezultate i procijenila gornju granicu energije osnovnog stanja sustava. Utvrđeni su optimalni parametri probne korelacijske funkcije za nekoliko sustava, a detaljnije prezentirani za dva. Primjenom DMC algoritma sustav je postigao stanje niže energije, ali uz nešto veće fluktuacije srednjih vrijednosti u usporedbi s VMC simulacijom, što upućuje na moguće tehničke ili teorijske izazove. Istražena je ovisnost energije dobivene DMC algoritmom o imaginarnom vremenskom koraku te je procijenjeno stvarno osnovno stanje sustava. Mogući uzroci nepravilnosti primjećениh u DMC algoritmu uključuju neadekvatno odabrane parametre, poteškoće u kontroliranju fluktuacija energije i broja šetača, ili tehničke probleme u kodu. Koristeći rezultate iz obje simulacije, istražena je univerzalnost skaliranja energije i širine trimera u 2D. Zaključno, za precizniju procjenu osnovnog stanja trimera potrebno je povećati računalnu snagu, proširiti VMC simulaciju na veći broj parametara, te unaprijediti DMC algoritam dodavanjem čistih estimatora.

**Ključne riječi:** trimer, VMC, DMC, računalna simulacija, stohastičke simulacije, Monte Carlo

**Rad sadrži:** 49 stranica, 40 slika, 0 tablica, 16 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Petar Stipanović

**Ocjenjivači:** izv. prof. dr. sc. Petar Stipanović,  
izv. prof. dr. sc. Damir Kovačić,  
Josipa Šćurla, mag. phys.

**Rad prihvaćen:** 26. 9. 2024.

Rad je pohranjen u Knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

## Basic documentation card

University of Split  
Faculty of Science  
Department of Physics  
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Master thesis

### Energy-size relation of quantum trimers in 2D

Ana Ćavar

University graduate study programme Physics, orientation Computational Physics

#### Abstract:

This paper investigates the ground state energy of a bound quantum system consisting of three particles (trimer) in the Lennard-Jones potential. Two stochastic methods were applied: the variational Monte Carlo (VMC) and the diffusion Monte Carlo (DMC) algorithms. The VMC simulation yielded stable results and estimated the upper bound of the system's ground state energy, with optimal parameters for the trial correlation function being determined for examples of two potentials. By applying the DMC algorithm, the system reached a lower energy state, but with somewhat larger fluctuations in average quantities compared to the VMC simulation, indicating potential technical or theoretical challenges. The dependence of the energy simulated by the DMC algorithm on the imaginary time step was studied, and the true ground state of the system was estimated. Possible causes include inadequately chosen parameters, difficulties in controlling energy fluctuations and walker numbers, or technical issues in the code. Using the results from VMC, the universality of the relation between energy and size of trimers in 2D has been investigated. In conclusion, to obtain a more accurate estimate of the trimer's ground state, it is necessary to increase the computational power, expand the VMC simulation to cover a broader range of parameters, and improve the DMC algorithm by adding pure estimators,

**Keywords:** trimer, VMC, DMC, computer simulation, stochastic simulation, Monte Carlo

**Thesis consists of:** 49 pages, 40 figures, 0 tables, 16 references. Original language: Croatian.

**Supervisor:** Asoc. Prof. Dr. Petar Stipanović

**Reviewers:** Asoc. Prof. Dr. Petar Stipanović,  
Asoc. Prof. Dr. Damir Kovačić,  
Josipa Šćurla, M. Phys.

**Thesis accepted:** September 26th, 2024

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

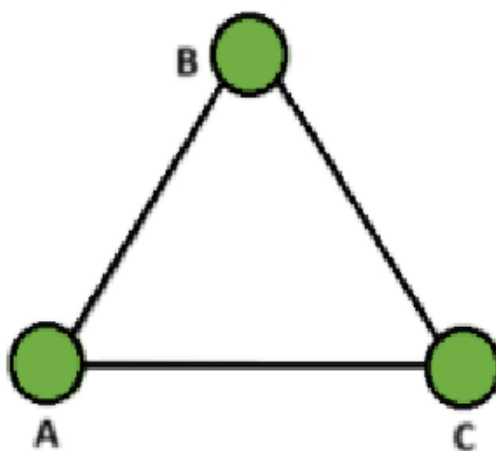
# Sadržaj

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Uvod</b>                                   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Klasteri                                      | 1         |
| 1.2      | Monte Carlo simulacije                        | 2         |
| <b>2</b> | <b>Metoda rada</b>                            | <b>4</b>  |
| 2.1      | Varijacijski Monte Carlo (VMC) algoritam      | 7         |
| 2.1.1    | Varijacijski princip                          | 7         |
| 2.1.2    | Metropolis algoritam                          | 8         |
| 2.1.3    | Implementacija VMC algoritma                  | 9         |
| 2.2      | Difuzijski Monte Carlo (DMC) algoritam        | 15        |
| 2.2.1    | Schrödingerova jednačba u imaginarnom vremenu | 15        |
| 2.2.2    | Distribucija značajnog odabira                | 19        |
| 2.2.3    | Algoritam drugog reda                         | 20        |
| 2.2.4    | Djelovanje triju operatora                    | 21        |
| 2.2.5    | Implementacija DMC algoritma                  | 24        |
| <b>3</b> | <b>Rezultati i rasprava</b>                   | <b>27</b> |
| 3.1      | Rezultati VMC algoritma                       | 28        |
| 3.1.1    | Varijacija parametara                         | 29        |
| 3.1.2    | VMC distribucije                              | 31        |
| 3.2      | Rezultati DMC algoritma                       | 34        |
| 3.2.1    | DMC distribucije                              | 35        |
| 3.2.2    | Procjena osnovnog stanja sustava              | 41        |
| 3.3      | Skaliranje energije i širine trimera          | 43        |
| <b>4</b> | <b>Zaključak</b>                              | <b>47</b> |
| <b>5</b> | <b>Literatura</b>                             | <b>48</b> |

# 1 Uvod

## 1.1 Klasteri

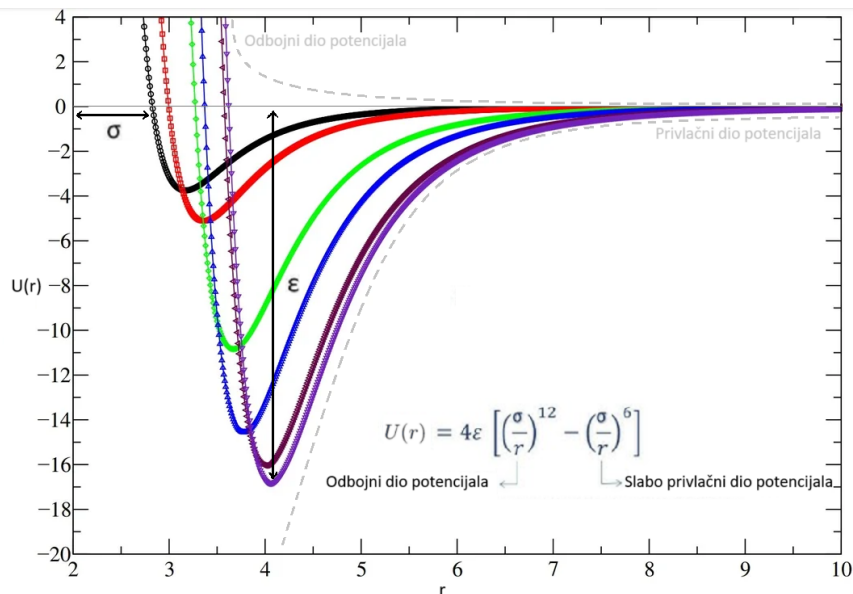
Klasteri su skupovi koji se sastoje od konačno mnogo jedinki. Klaster sastavljen od dvije čestice naziva se dimer, od tri trimer, dok se veći klasteri nazivaju tetramerima, pentamerima i tako redom, ovisno o broju jedinki koje ih čine. U ovom diplomskom radu istražuje se energija vezanja trimera u dvije dimenzije. Trimer, u ovom kontekstu, predstavlja kvantni sustav sastavljen od tri čestice koje međusobno djeluju određenim potencijalom.



Slika 1: Jednostavan trimer u 2D

Modeliranje ponašanja klastera važno je u fizici jer proučava djelovanje međučestičnih sila u sustavima s više atoma i molekula, poput van der Waalsovih sila, ionskih veza i kovalentnih veza. Također pomaže razumjeti kako se klasteri, unutar kojih su vidljivi kvantni efekti, skaliraju i organiziraju u veće, makroskopske sustave u kojima ti efekti iščezavaju. Proučavanje njihovih svojstava pomaže razumjeti kako se svojstva materijala mijenjaju s veličinom sustava. Ovi prijelazi su važni za proučavanje fizike čvrstog stanja, a i za razvoj kvantnih i nanotehnologija, gdje su poznavanje i manipulacija kvantnih stanja u manjim sustavima ključni.

Intermolekularne veze često se radi jednostavnosti i preciznosti opisuju Lennard-Jones potencijalom. Lennard-Jones potencijal je prilično jednostavan model interakcija jednostavnih čestica koji unatoč tome ima vrlo široku primjenu i daje realistične rezultate jer opisuje esenciju međučestičnih odnosa - jako odbijanje na malim i slabo privlačenje na velikim udaljenostima. Zbog toga je jedan od najbolje istraženih modela međučestičnog djelovanja. Izgled Lennard-Jones potencijala vidi se na slici 2.



**Slika 2:** Lennard-Jones potencijal za različite parametre  $\sigma$  i  $\epsilon$  [3]

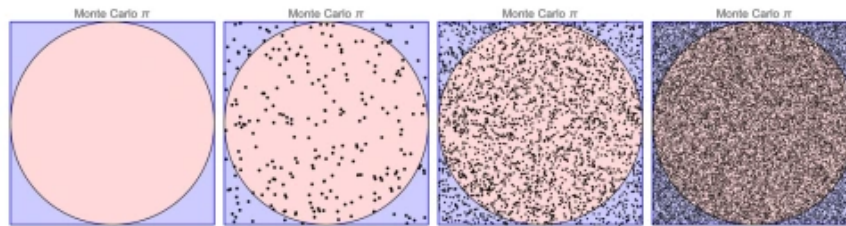
## 1.2 Monte Carlo simulacije

Schrödingerova jednačba rješiva je za atom vodika, ali ne i za više elektronske ili više atomne sustave, poput klastera. Stoga je za proučavanje dinamike i vezanja sustava od samo tri čestice već nužno koristiti numeričke i računalne metode. Odabrana metoda istraživanja u ovom radu su Monte Carlo simulacije, specifično varijacijski i difuzijski Monte Carlo algoritmi.

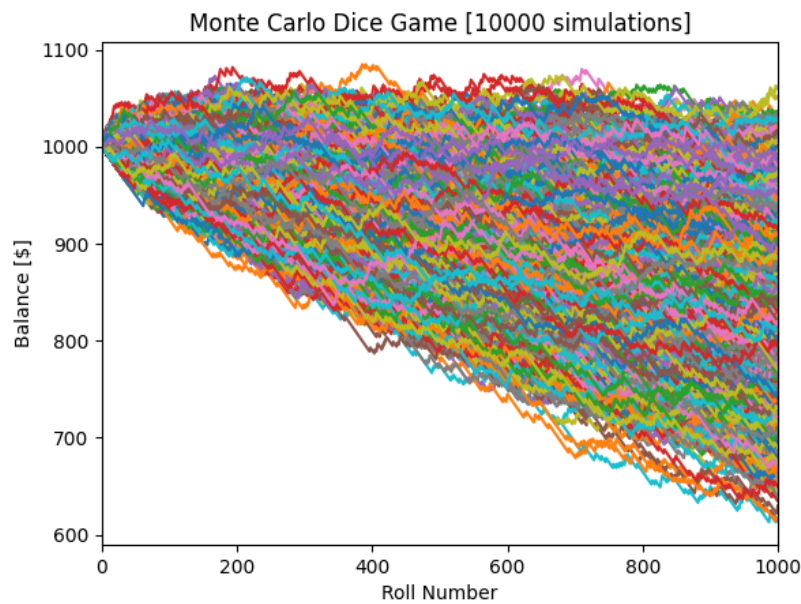
Monte Carlo metode dobro su utemeljena tehnika u računalnoj fizici koja se temelji na stohastičkom pristupu. Stohastičke metode koriste slučajne (nekolerirane) brojeve i nasumične procese za rješavanje problema kroz simulacije. Primjer rješavanja matematičkog problema pronalaska vrijednosti broja  $\pi$  Monte Carlo simulacijom i vizualizacija nasumičnog hoda vide se na slikama 3 i 4. Za simulaciju i proučavanje složenih kvantnih sustava posebno učinkovitima su se pokazale metode varijacijskog Monte Carlo (VMC) i difuzijskog Monte Carlo (DMC) algoritma. Njima je moguće rješavati Schrödingerove jednačbe za kvantne sustave s malim brojem čestica i odrediti valnu funkciju i energiju osnovnog stanja s velikom preciznošću.

Cilj ovog rada je proučiti osnovno stanje kvantnog trimera u dvije dimenzije za Lennard-Jones potencijale s različitim parametrima. Simulacija se vrši u dva dijela. Prvi dio optimiziranja probne valne funkcije obavlja varijacijski Monte Carlo. Ovim algoritmom variramo parametre probne valne funkcije dok ne dobijemo minimum energije. S pronađenim optimalnim parametrima i konfiguracijom čestica u VMC ekvilibriju ulazimo u difuzijski Monte Carlo koji nastavlja razvijati valnu funkciju sustava u njegovo osnovno stanje osiguravanjem iščezavanja svih viših pobuđenih stanja. Napokon, zbog aproksimacija napravljenih u DMC metodi potrebno je statistički analizirati rezultate te procijeniti pogrešku i stvarnu vrijednost energije osnovnog stanja. Dakle, kombinacijom VMC i DMC algoritama

nadamo se egzaktno (do na statističku grešku) odrediti svojstva osnovnog stanja bozonskog sustava ako je model potencijalne energije točan.



**Slika 3:** *Primjer rješavanja matematičkog problema pronalaska vrijednosti broja  $\pi$  upotrebom Monte Carlo metode [4]*



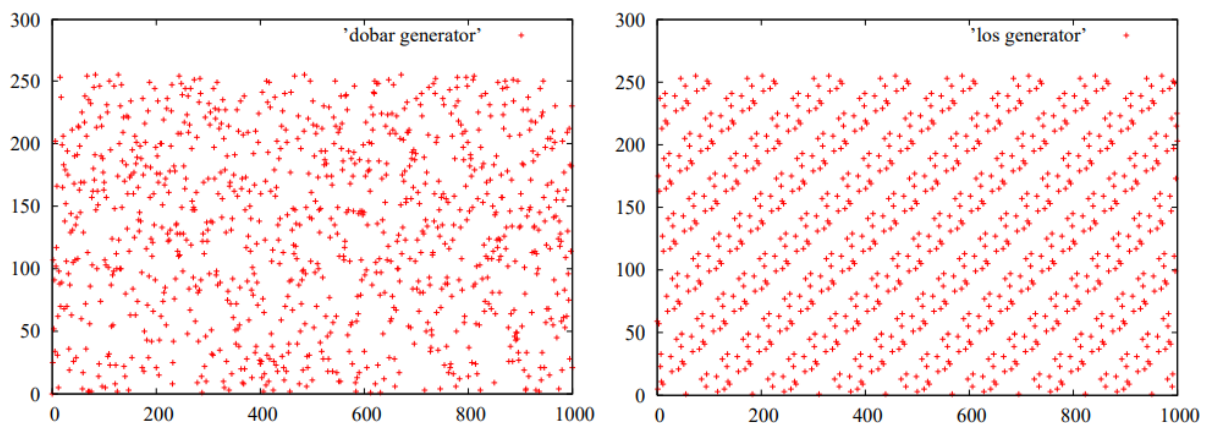
**Slika 4:** *Vizualizacija nasumičnog hoda u Monte Carlo metodi. Slika je preuzeta sa izvora [5]*

U ovom radu, simulacije sustava varijacijskim i difuzijskim Monte Carlo algoritmima implementirane su pomoću programskog jezika C, radi jednostavnosti pisanja i brzine izvođenja programa. Poveznica na online repozitorij koji sadrži cjelokupan kod simulacije može se naći u literaturi [6].



## 2 Metoda rada

Monte Carlo simulacije temelje se na stohastičkoj metodi uporabe nasumičnosti za evaluaciju i modeliranje složenih problema, posebno onih koji uključuju procese s velikim brojem varijabli i neizvjesnosti. To znači da svaka Monte Carlo simulacija koristi generator nasumičnih brojeva. Postizanje prave nasumičnosti u računalnim simulacijama predstavlja značajan izazov, jer računala po svojoj prirodi rade deterministički. Stoga se u praksi najčešće koriste generatori pseudonasumičnih brojeva. Oni se postižu složenim matematičkim algoritmima dizajniranim da daju rezultate koji se na prvi pogled čine nasumičnima. Budući da se ne radi o pravoj nasumičnosti, na većim skupovima podataka često se mogu vidjeti uzorci, koji otkrivaju pravilnosti determinističkog rada algoritma koji ih generira. Na slici 5 vidi se razlika između više i manje sofisticiranog generatora pseudonasumičnih brojeva. Još jedna od karakteristika pseudonasumičnih generatora je da, unatoč prividnoj nasumičnosti, pri svakom pokretanju generiraju istu sekvencu brojeva. Ovo svojstvo nije nužno mana, već može biti korisno jer omogućuje reproduciranje rezultata, što olakšava otkrivanje i ispravljanje eventualnih problema tijekom razvijanja simulacije.



**Slika 5:** Usporedba dvaju generatora pseudonasumičnih brojeva. Generator na lijevoj slici dobro je odabran jer je teško uočiti pravilan uzorak u rasporedu točaka, dok je generator na desnoj slici nepovoljan. Slika preuzeta iz [1]

Za potrebe razvijanja VMC i DMC algoritama u ovom radu za C programski jezik korišteni su generatori pseudonasumičnih brojeva `ran1`, koji generira brojeve iz jednolike raspodjele na intervalu od 0 do 1, te `gasdev`, koji služi za generiranje brojeva prema Gaussovoj distribuciji.

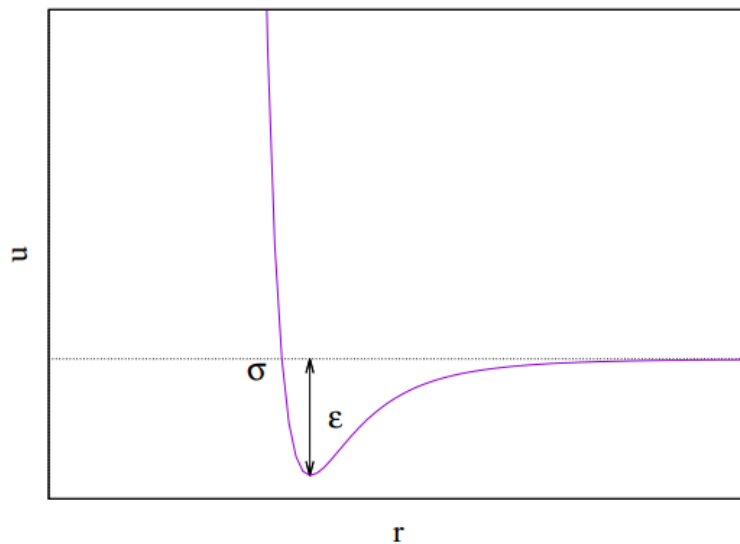
Ključan koncept u Monte Carlo simulacijama je koncept šetač (eng. *walker*). U kontekstu Monte Carlo algoritama šetač se odnosi na nasumično kretanje sustava kroz neki prostor stanja. Na primjeru trimera u 2D šetač predstavlja set  $x$  i  $y$  koordinata svake od triju čestica. Monte Carlo algoritam simulira nasumično kretanje velikog broja šetača po prostoru mogućih stanja čime se, uz primjenu kriterija prihvaćanja, istražuju pogodne konfiguracije sustava. Metoda ovog rada sastoji se od dva dijela. U prvom dijelu konstruiran je varijacijski Monte Carlo algoritam kojime se nasumično raspoređeni šetači dovode u stanje ekvilibrija uz međučestično

djelovanje Lennard-Jonesovog potencijala. Njime se zatim traže optimalni parametri valne funkcije koji će se koristiti u difuzijskoj Monte Carlo metodi. Difuzijska Monte Carlo zatim na temelju optimizirane probne valne funkcije difuzijskim procesom razvija sustav u osnovno stanje kako bi se odredila energija osnovnog stanja.

Šetača 2D trimera u Monte Carlo algoritmima možemo označiti kao  $\vec{R}$  i reprezentirati kao skup koordinata triju čestica, pri čemu su  $\{\vec{r}_i\}$  vektori položaja svake od čestica, a  $\{(x_i, y_i)\}$  njihove koordinate u kartezijevom sustavu:

$$\vec{R} = \{\vec{r}_i\} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = (x_1, y_1, x_2, y_2, x_3, y_3) \quad (2.1)$$

Između čestica djeluje Lennard-Jonesov potencijal prikazan na slici 6 i opisan formulom (3.1).



Slika 6: Lennard-Jones potencijal

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

Lijevi član u formuli Lennard-Jones potencijala predstavlja jako odbijanje između čestica pri malim međusobnim udaljenostima, dok desni član predstavlja slabo privlačenje na velikim udaljenostima. Postojanje minimuma potencijala ukazuje na mogućnost postizanja stabilnih vezanih stanja kvantnog sustava koji međudjeluje ovakvim potencijalom. Lennard-Jones potencijal ovisi samo o međusobnoj udaljenosti čestica  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ .

Kvantni sistem općenito je opisan Schrödingerovom jednačbom koja djeluje na valnu funkciju koja opisuje stanje sustava  $\Psi$ .

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{R}, t) \quad (2.3)$$

Hamiltonijan  $\hat{H}$  koji se sastoji od kinetičkog dijela  $\hat{T}$  i potencijalnog dijela  $\hat{V}$  za sustav od tri čestice može se raspisati kao:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \equiv -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) = -\sum_{i=1}^3 D_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^3 V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^3 V_p(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

U ovoj formuli  $D_i$  predstavlja pokratu koja za  $i$ -tu česticu vrijedi  $D_i = \hbar^2/(2m_i)$ , laplasijan sustava u članu kinetičke energije dan je sumom po svim česticama  $\nabla_{\vec{R}}^2 = \sum_{i=1}^3 \nabla_i^2$ , a pri modeliranju potencijala, radi jednostavnosti, uzimamo u obzir jednočestične doprinose zbog interakcije jedinke s okolinom i dvočestične doprinose interakcije svakog para jedinki koje tvore sustav. Tako potencijal  $V_{ij}$  opisuje međudjelovanje para čestica na položajima  $\vec{r}_i$  i  $\vec{r}_j$ , dok su potencijalom  $V_p(\vec{r}_i)$  opisani vanjski utjecaji na  $i$ -tu česticu u točki  $\vec{r}_i$ .

U problemu kojeg promatramo nema vanjskog potencijala ( $V_p = 0$ ), već jedino djeluje Lennard-Jones između čestica stoga se hamiltonijan sustava svodi na:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^3 D_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^3 V_{ij}(r_{ij}) = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.5)$$

Gdje je laplasijan u 2D dan kao:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \quad (2.6)$$

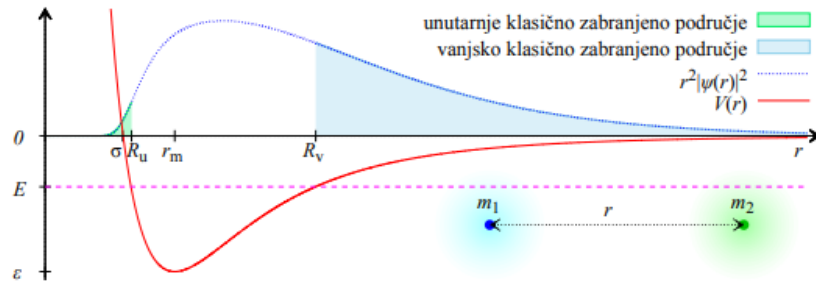
Monte Carlo metode zahtijevaju kompaktne valne funkcije koje možemo brzo izvrijedniti. Pritom moramo uvažiti i permutacijsku simetriju ukupne valne funkcije, ovisno o tome jesu li čestice koje promatramo bozoni ili fermioni. Za bozonski klaster kakav je promatrani trimer, valna funkcija mora biti simetrična na zamjenu čestice. Budući da su zanemarene sve osim dvočestičnih interakcija, možemo je zapisati kao produkt dvočestičnih korelacijskih funkcija [1]:

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{i<j}^3 f_{ij}(r_{ij}) = f_{12}(r_{12})f_{13}(r_{13})f_{23}(r_{23}) \quad (2.7)$$

Konstrukcija i oblik probne valne funkcije ovise o zadanom potencijalu interakcije u promatranom sustavu. Budući da se u ovom radu koristi Lennard-Jones potencijal, dvočestične korelacijske funkcije optimalne za male 2D klustere u zadanom potencijalu glase [1]:

$$f_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^{-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^\gamma - sr_{ij}}}{\sqrt{r_{ij}}} \quad (2.8)$$

Odabran je jednostavan oblik - produkt kratkodosežnih korelacija (gdje parametri  $\alpha$  i  $\gamma$  definiraju kratkodosežni oblik) i dugodosežnih korelacija (gdje parametar  $s$  definira pad repa valne funkcije). Izgled potencijala definira koji su izbori parametara kvantnomehanički smisleni. Na slici 7 vidi se da u dijelovima u kojim djeluje odbojno međudjelovanje gustoća vjerojatnosti mora trnuti, dok iza klasičnih točaka obrata uvijek postoji i mala vjerojatnost tuneliranja. Za vezani sustav rep valne funkcije treba trnuti to brže što je sustav jače vezan. Oblik probne korelacijske funkcije bi naravno mogao biti i složeniji, ali onda bi se trebalo uložiti još vremena za varijaciju i istraživanje parametarskog prostora.



Slika 7: Konstrukcija probne valne funkcije[1]

## 2.1 Varijacijski Monte Carlo (VMC) algoritam

### 2.1.1 Varijacijski princip

Rješavanjem stacionarne Schrödingerove jednadžbe sustava opisanog hamiltonijanom  $\hat{H}$

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.9)$$

dobivamo svojstvena stanja sustava  $|\Upsilon_m\rangle$  sa pripadnim svojstvenim energijama  $E_m$ :

$$\hat{H}|\Upsilon_m\rangle = E_m|\Upsilon_m\rangle \quad (2.10)$$

Kad je analitičko rješenje teško određivo može biti korisno aproksimativno pokušati odrediti energiju  $E_n$  za sustav koji se nalazi u stanju  $|\Upsilon_n\rangle$  čiji nam analitički oblik nije poznat. Proizvoljni vektor stanja možemo formalno razviti koristeći ortonormiranu potpunu bazu vlastitih vektora stanja  $\{|\Upsilon_m\rangle\}$ :

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\Upsilon_m\rangle \quad (2.11)$$

Gdje vrijedi norma:

$$\sum_m |c_m|^2 = 1 \quad (2.12)$$

Tada se srednja vrijednost energije za proizvoljni vektor stanja može raspisati kao:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle_\psi &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \Upsilon_n | \hat{H} | \Upsilon_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \langle \Upsilon_n | \Upsilon_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m E_m \delta_{nm} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Stoga, varijacijska Monte Carlo metoda temelji se na varijacijskom teoremu prema kojem bilo koja normirana probna valna funkcija  $\psi(\vec{R})$  daje gornju granicu energije osnovnog stanja:

$$E_0 \leq \int \psi^*(\vec{R}) \hat{H} \psi(\vec{R}) d\vec{R} \quad (2.14)$$

U svakom koraku varijacijskog Monte Carlo algoritma predlaže se pomak šetača (koordinata svake od čestica sustava) te se taj pomak prihvaća ili odbija na temelju kriterija prihvaćanja prema Metropolisovom algoritmu. Varijacijski parametri u probnoj valnoj funkciji prilagođavaju se kako bi se minimizirala energija, što vodi do aproksimacije osnovnog stanja sustava. Množenjem i dijeljenjem integranda iz 2.14 možemo transformirati izraz kako bismo uveli definiciju lokalne energije  $E_L$

$$\begin{aligned} E_{\text{VMC}}[\psi] &= \int \psi^*(\vec{R}) \hat{H} \psi(\vec{R}) \frac{\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} d\vec{R} = \int \psi^*(\vec{R}) \left[ \frac{\hat{H} \psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \right] \psi(\vec{R}) d\vec{R} \\ &\equiv \int \psi^*(\vec{R}) \psi(\vec{R}) \left[ E_L(\vec{R}) \right] d\vec{R} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Lokalna energija  $E_L$ , definirana kao (2.16), pogodna je za primjenu Metropolis algoritma.

$$E_L(\vec{R}_i) = \frac{\hat{H} \psi(\vec{R}_i)}{\psi(\vec{R}_i)} \quad (2.16)$$

### 2.1.2 Metropolis algoritam

Metropolis algoritam koristi značajan odabir kako bi generirao slučajne korake koje konvergiraju prema zadanoj gustoći vjerojatnosti na temelju određenog kriterija prihvaćanja. Koristan je za proračun prosječnih vrijednosti oblika [1]:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(x)p(x)dx}{\int p(x)dx} \quad (2.17)$$

Metropolis algoritam stvara slučajni hod točaka  $x_i$  čija se asimptotska raspodjela vjerojatnosti približava  $p(x)$  nakon velikog broja koraka. Slučajni hod definira se određivanjem vjerojatnosti prijelaza od jedne točke  $x_i$  do druge točke  $x_j$  tako da raspodjela točaka  $x_0, x_1, x_2, \dots$  konvergira ka  $p(x)$ . Generalna struktura Metropolis algoritma prikazana je na slici 8.

### Metropolisov algoritam

1. Izabere se probni položaj  $x_{\text{proba}} = x_i + \delta_i$ , gdje je  $\delta_i$  slučajni broj iz jednolike raspodjele na segmentu  $[-\delta, \delta]$ .
2. Izračuna se  $w = p(x_{\text{proba}})/p(x_i)$ .
  - i. Ako je  $w \geq 1$ , promjena se prihvaća, odnosno  $x_{i+1} = x_{\text{proba}}$ .
  - ii. Ako je  $w < 1$  generira se slučajni broj  $r$ .
  - iii. Ako je  $r \leq w$ , promjena se prihvaća i  $x_{i+1} = x_{\text{proba}}$ .
  - iv. Ako se promjena ne prihvati onda je  $x_{i+1} = x_i$ .

**Slika 8:** Metropolis algoritam [1]

Najčešće je u Metropolis algoritmu potrebno mnogo uzoraka slučajnog hoda prije postizanja asimptotske raspodjele vjerojatnosti  $p(x)$ . Postavlja se pitanje kako izabrati optimalnu veličinu koraka  $\delta$ . Ako je  $\delta$  prevelik, samo će mali broj probnih koraka biti prihvaćen pa će uzorkovanje od  $p(x)$  biti neefikasno. S druge strane, ako je  $\delta$  premalen, veliki postotak probnih koraka bit će prihvaćen pa će opet uzorkovanje  $p(x)$  biti neefikasno. Grubi kriterij za odabir veličine koraka  $\delta$  je da otprilike jedna trećina do jedne polovice koraka trebaju biti prihvaćeni kako bi Metropolis algoritam dobro funkcionirao.

### 2.1.3 Implementacija VMC algoritma

U sklopu varijacijskog Monte Carlo algoritma, definicija lokalne energije ((2.16)) odgovara obliku (2.17) te je pogodna za primjenu u Metropolis algoritmu. Metropolis algoritam pogodan je za računanje višedimenzionalnih integrala, a u ovom je slučaju posebno koristan zbog definicije lokalne energije. Naime nije potrebno normirati valnu funkciju jer bi se norme u brojniku i nazivniku formule pokratile. Srednja energija  $E_{\text{VMC}}$  određuje se usrednjavanjem lokalnih energija  $E_L$  izračunatih u točkama  $\vec{R}_i$  koje su uzorkovane tako da pomaci šetača u prostoru mogućih stanja slijede gustoću vjerojatnosti sustava  $|\psi(\vec{R})|^2$ . Omjer gustoće vjerojatnosti predloženog ( $\vec{R}_p$ ) i početnog koraka ( $\vec{R}$ ) definira vjerojatnost prijelaza  $T$  sustava iz jednog u drugo stanje prema formuli (2.18) te se koristi kao kriterij prihvaćanja u Metropolis

algoritmu. VMC algoritam opisan je po koracima na slici 9 te vizualno na slici 10.

$$T = \frac{\psi^*(\vec{R}_p)\psi(\vec{R}_p)}{\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})} \quad (2.18)$$

### VMC algoritam

Na početku simulacije, odnosno u koraku  $k = 0$ :

- koristeći (2.116) šetače  $\vec{R}$  rasporedimo nasumično unutar područja gdje je gustoća vjerojatnosti  $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$  značajna ili preuzmemo iz provedene slične simulacije;
- postavimo maksimalne duljine koordinatnog koraka  $\vec{d} = (d^x, d^y, d^z)$ .

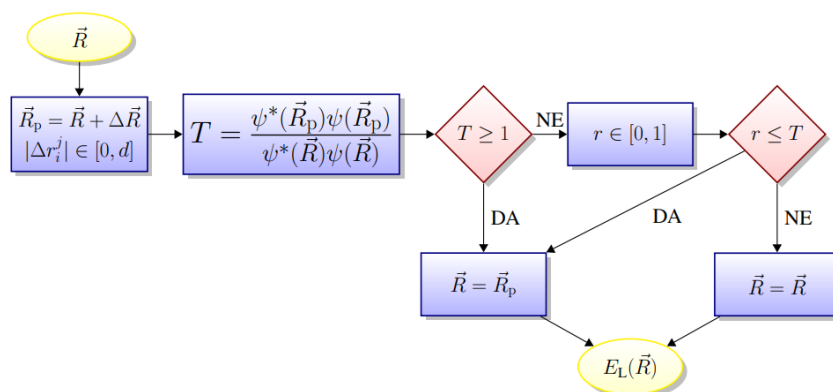
Zatim se svaki korak  $k$  simulacije realizira prema dijagramu MA-a kao na crt. 4.1:

- ⇒ nasumično odabiremo koordinatne pomake  $\Delta r_i^j \in [-d^j, d^j]$ ,  $j = x, y, z$  za svaku jedinku  $\vec{r}_i = (r_i^x, r_i^y, r_i^z)$ ;
- ⇒ odredimo probni položaj šetača  $\vec{R}_p = \vec{R} + \Delta\vec{R}$ ;
- ⇒ izračunamo vjerojatnost realizacije prijelaza  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$

$$T(\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p) = \min \left\{ \frac{\psi^*(\vec{R}_p)\psi(\vec{R}_p)}{\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})}, 1 \right\}; \quad (4.6)$$

- ⇒ ako je  $T \geq 1$ , pomak  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$  prihvaćamo:  $\vec{R} = \vec{R}_p$ ;
- ⇒ ako je  $T < 1$ , pomak  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}_p$  prihvaćamo s vjerojatnošću  $T$  što se realizira generiranjem slučajnog broja  $0 \leq r = \text{ran2} \leq 1$  uniformne razdiobe: ako je  $r \leq T$ , prihvaćamo prijelaz,  $\vec{R} = \vec{R}_p$ ; a u suprotnom slučaju odbacujemo,  $\vec{R} = \vec{R}$ ;
- ⇒ izračunamo vrijednosti  $E_L(\vec{R})$  i ostalih estimatora  $F(\vec{R})$  od interesa.

**Slika 9:** Koraci VMC algoritma [1]



**Slika 10:** Dijagram VMC algoritma tijekom jednog koraka simulacije. Usporedbom slučajnog broja i vjerojatnosti prijelaza  $T$  određenim gustoćom vjerojatnosti sustava u početnom i predloženom koraku odabire se prihvaćanje ili odbacivanje probnog položaja. Nakon odluke računa se lokalna energija sustava  $E_L$ . Dijagram je preuzet iz literature: [1]

Konačno, za konstrukciju algoritma potrebno je još pronaći analitički izraz za lokalnu

energiju. On naravno ovisi o sustavu koji promatramo, to jest o probnoj valnoj funkciji  $\psi(\vec{R})$  koja ga opisuje i hamiltonijanu  $\hat{H}$ . Cilj je izraz  $E_L$  što više pojednostaviti u kodu budući da se dio algoritma koji računa lokalnu energiju vrši jako puno puta, pri svakom koraku svakog šetača. Također biramo mjerne jedinice koje će biti primjerene dimenzijama problema. Tako se udaljenosti mjere u angstromima, energija u kelvinima putem Boltzmannove konstante, a masa u unificiranim atomskim jedinicama. Probna valna funkcija konstruirana je pomoću korelacijskih funkcijama opisanih ranije:

$$\psi(\vec{R}) = \prod_{i<j}^3 f_{ij}(r_{ij}) = f_{12}(r_{12})f_{13}(r_{13})f_{23}(r_{23}) \quad (2.19)$$

$$f_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^{-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^\gamma - sr_{ij}}}{\sqrt{r_{ij}}} \quad (2.20)$$

Lokalna energija (2.16) može se razdvojiti na kinetički i potencijalni doprinos, čiji je izvod dan u literaturi [1]:

$$E_L^{T+V}(\vec{R}) = - \sum_{i=1}^3 D_i \left[ \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{ddr}(r_{ij}) + \left( \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{dr}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \right)^2 \right] + \sum_{i<j}^3 V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.21)$$

Kinetički dio lokalne energije dobiven je sumiranjem doprinosa pojedinih atoma definiranih preko kvantne sile (2.23) i njene divergencije (2.25):

$$E_L^T(\vec{R}) = - \sum_{i=1}^3 D_i \left[ \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{ddr}(r_{ij}) + \left( \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{dr}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \right)^2 \right] \quad (2.22)$$

$$\vec{F}(\vec{R}) \equiv \nabla_{\vec{R}}^2 \ln |\psi(\vec{R})|^2 = 2 \frac{\nabla_{\vec{R}} \psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \quad (2.23)$$

Sila na i-ti atom dana je izrazom izvedenim u literaturi [1]:

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -2 \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{dr}(r_{ij}) \vec{r}_{ij} \quad (2.24)$$

$$\nabla_i \vec{F}_i(\vec{R}) = 2 \sum_{\substack{i=1 \\ j \neq i}}^3 f_{ij}^{ddr}(r_{ij}) \quad (2.25)$$



gdje su  $f_{ij}^{dr}$  i  $f_{ij}^{ddr}$  pokrate uvedene radi jednostavnije implementacije u algoritmu i definirane kao derivacije korelacijske funkcije dane formulama:

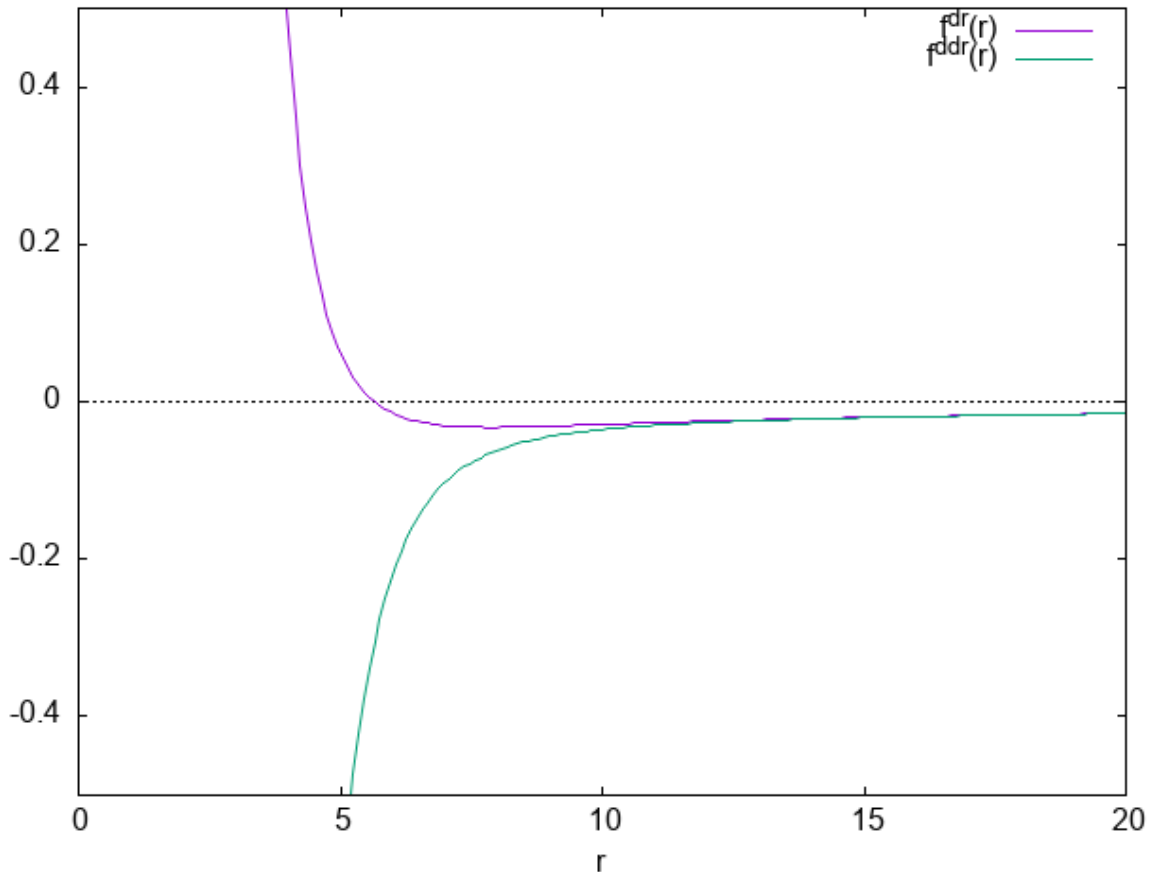
$$f^{dr}(r) \equiv \frac{\frac{df(r)}{dr}}{f(r) \cdot r} \quad (2.26)$$

$$f^{ddr}(r) \equiv \frac{df^{dr}(r)}{dr} \cdot r + 2 \cdot f^{dr}(r) \quad (2.27)$$

Uvrstimo li u gornje definicije korelacijsku funkciju 3.2 možemo dobiti eksplicitne izraze funkcija  $f^{dr}$  i  $f^{ddr}$ :

$$f^{dr} = \frac{1}{r^2} \left( \gamma \left( \frac{\alpha}{r} \right)^\gamma - sr - \frac{1}{2} \right) \quad (2.28)$$

$$f^{ddr} = -\frac{1}{r^2} \left( \gamma^2 \left( \frac{\alpha}{r} \right)^\gamma + sr \right) \quad (2.29)$$



**Slika 11:** Analitički izgled derivacija korelacijske funkcije (2.28) i (2.29).

Na slici 11 vidi se da funkcija  $f^{dr}(r)$  koja se koristi u formuli za izračun sile na  $i$ -tu česticu (2.24) djeluje odbojno na malim udaljenostima, a slabo privlačno na velikim udaljenostima,

slično Lennard-Jonesovom potencijalu.

Kinetički doprinos energije za  $N_a = 3$  pogodan za računalnu simulaciju dalje može biti raspisan kao:

$$\begin{aligned}
 E_L^K(\vec{R}) = & -D_1 [f_{12}^{ddr} + f_{13}^{ddr} + (f_{12}^{dr}\vec{r}_{12} + f_{13}^{dr}\vec{r}_{13})^2] \\
 & -D_2 [f_{21}^{ddr} + f_{23}^{ddr} + (f_{21}^{dr}\vec{r}_{21} + f_{23}^{dr}\vec{r}_{23})^2] \\
 & -D_3 [f_{31}^{ddr} + f_{32}^{ddr} + (f_{31}^{dr}\vec{r}_{31} + f_{32}^{dr}\vec{r}_{32})^2]
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

gdje, budući da uzimamo da su mase sve tri čestice jednake, vrijedi:

$$D_1 = D_2 = D_3 = \frac{\hbar^2}{2m} \tag{2.31}$$

Potencijalni dio lokalne energije je jednostavna sumacija po Lennard-Jones potencijalu između parova čestica:

$$E_L^V(\vec{R}) = \sum_{i<j}^3 V_{ij}(r_{ij}) \tag{2.32}$$

gdje  $r_{ij}$  predstavlja jednostavnu udaljenost između čestica

$$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i| = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2} \tag{2.33}$$

Kao takve, izraze (2.90) i (2.32) napokon možemo implementirati u algoritam.

Akumulaciju vrijednosti povoljno je započeti tek nakon dovoljno koraka, nakon što se sustav stabilizirao i kad se počinje ponašati prema zadanoj gustoći vjerojatnosti  $|\psi(\vec{R})|^2$ . Napokon, srednju energiju računamo statistički prema formuli (2.34) gdje je  $\vec{R}_i$  vektor koordinata sve tri čestice, uzorkovan Metropolis algoritmom u  $i$ -tom koraku.

$$E_{\text{VMC}}[\psi] = \lim_{N_{\text{uk}} \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{N_{\text{uk}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{uk}}} E_L(\vec{R}_i) \right] \tag{2.34}$$

Efikasno je također istovremeno promatrati više nezavisnih sustava (šetača). Na taj način se prije postiže ravnotežno stanje sustava jer se nekoreliranim putanjama brže obilazi prostor mogućih stanja. Budući da se koristi više šetača, usrednjavanje izračunatih veličina radi se i po svim šetačima. Također je zgodno izvođenje simulacije podijeliti u niz blokova, od kojih se svaki sastoji od određenog broja koraka. Na taj način moguće je pratiti srednju vrijednost lokalne energije po svakom bloku, kao i od početka izvođenja simulacije. Time se smanjuje

koreliranost podataka i dobivaju precizniji rezultati. Kad je postignuto uzorkovanje prema  $|\psi(\vec{R})|^2$  energija  $E_{\text{VMC}}$  usrednjena po blokovima od početka simulacije postaje približno ravna crta, a  $E_{\text{VMC}}^b$  oscilira oko te linije. Jednom kad se simulacija ustabilila, izvršit ćemo je za niz parametara probne valne funkcije  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $s$  kako bismo odredili optimalne parametre koji daju najnižu energiju sustava. Osim energije, korisno je pratiti i srednju kvadratnu udaljenost čestica  $\langle r^2 \rangle$  koja je definirana kao:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{3} \sum_i^3 |\vec{r}_i - \vec{r}_0| \quad (2.35)$$

gdje  $r_0$  označava centar klastera. On se jednostavno računa kao aritmetička sredina vektora položaja svih čestica unutar klastera:

$$\vec{r}_0 = \frac{1}{3} \sum_i^3 \vec{r}_i \quad (2.36)$$

Kvadratnu udaljenost čestica korisno je pratiti za opisivanje prostorne raspodjele ili disperzije čestica u nekom sustavu. Nakon blokiranja rezultate simulacija možemo tretirati kao  $N_b$  nezavisnih mjerenja (jedno mjerenje odgovara svakom bloku), te računati srednju vrijednost i standardnu devijaciju ukupne simulacije kao [2]:

$$\bar{x} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} x_i \quad (2.37)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = \dots = \sqrt{\frac{\overline{x^2} - \bar{x}^2}{n-1}} \quad (2.38)$$

## 2.2 Difuzijski Monte Carlo (DMC) algoritam

Nakon postizanja minimuma energije varijacijskim Monte Carlo algoritmom, nastavljamo na konstrukciju difuzijskog Monte Carlo algoritma kojime se u teoriji razvija i simulira osnovno stanje sustava. U sljedećem poglavlju izložena je teorijska pozadina, koja opisuje kako se distribucija dobivena VMC algoritmom postupno transformira u osnovno stanje.

### 2.2.1 Schrödingerova jednadžba u imaginarnom vremenu

Schrödingerova jednadžba za sustav koji se mijenja u vremenu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{R}, t) \quad (2.39)$$

supstitucijom u imaginarno vrijeme  $\tau$

$$it/\hbar \rightarrow \tau \quad (2.40)$$

može se transformirati u jednadžbu:

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \hat{H} \Psi(\vec{R}, \tau) = (-D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + \hat{V}(\vec{R})) \Psi(\vec{R}, \tau) \quad (2.41)$$

Vidljivo je da kinetički dio tako transformirane jednadžbe formalno liči na difuzijsku jednadžbu:

$$\frac{\partial u(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 u(\vec{r}, t) \quad (2.42)$$

Rješenja difuzijske jednadžbe opisana su gausijanom koji se širi kroz vrijeme, to jest opadanju i iščezava, što odgovara difuzijskom procesu. Slično, u imaginarnom vremenu kvantne mehanike, vidjet ćemo da valna funkcija sustava opada i iščezava difuzijskim procesom, i to tako da preostaje samo osnovno stanje sustava. U fizikalnoj interpretaciji difuzijska jednadžba opisuje stvarne fizikalne procese poput širenja čestica ili topline iz izvora. S druge strane, Schrödingerova jednadžba u imaginarnom vremenu ne opisuje fizičku evoluciju valne funkcije u vremenu, već je samo matematički alat koji opisuje evoluciju sistema u imaginarnom vremenu i služi nam za razvijanje sustava iz početnog u svoje osnovno stanje.

Formalno rješenje Schrödingerove jednadžbe u imaginarnom vremenu je

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = e^{-\hat{H}\tau} \Psi(\vec{R}, 0) \quad (2.43)$$

Hamiltonijan sistema ima svojstvene funkcije  $\Upsilon_i$

$$\hat{H}\Upsilon_i(\vec{R}) = E_i\Upsilon_i(\vec{R}) \quad (2.44)$$

pri kojima indekse označavamo tako da vrijedi  $E_0 < E_1 < \dots$ , tako da se početno stanje sistema zahvaljujući potpunosti baze može raspisati po svojstvenim stanjima hamiltonijana kao:

$$\Psi(\vec{R}, 0) = \sum_i c_i \Upsilon_i(\vec{R}) \quad (2.45)$$

Razvoj valne funkcije u imaginarnom vremenu onda postaje:

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = \sum_i c_i e^{-E_i \tau} \Upsilon_i(\vec{R}) \quad (2.46)$$

Budući da se radi o imaginarnom vremenu čija je vrijednost realna sad sva stanja s energijom  $E_i > 0$  eksponencijalno trnu, dok osnovno stanje energije  $E_0 \leq E_i$ , u slučaju nevezanog stanja  $E_0 > 0$ , ima najsporiju stopu trnjenja, a u slučaju vezanog stanja  $E_0 < 0$  najveću stopu rasta. Kako bismo kontrolirali rast i pad različitih doprinosa evoluciju sistema stabiliziramo uvođenjem referentne energije  $E_R$ , na način da je oduzmemo od Hamiltonijana  $\hat{H}$ , tj. svih energija  $E_i$ .

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = (\hat{H} - E_R)\Psi(\vec{R}, \tau) \quad (2.47)$$

Time evolucija početnog stanja postaje:

$$\Psi(\vec{R}, \tau) = e^{-(\hat{H}-E_R)\tau}\Psi(\vec{R}, 0) = \sum_i c_i e^{-(E_i-E_R)\tau}\Upsilon_i(\vec{R}) \quad (2.48)$$

U limesu beskonačno dugog simulacijskog vremena ( $\tau \rightarrow \infty$ ) ovaj izraz osigurava iščezavanje komponenti pobuđenih stanja za koje vrijedi  $E_i > E_R$ , dok će komponente  $E_i < E_R$  rasti u imaginarnom vremenu. To znači da čak i nakon kratkog konačnog imaginarnog vremena  $\tau$  u rješenju opstaje samo stanje najniže energije  $\Upsilon_0(\vec{R})$ . Stoga simulaciju možemo započeti s bilo kojim stanjem  $\Psi(\vec{R}, 0)$  koje će s imaginarnim vremenom evoluirati u osnovno stanje  $\Upsilon_0(\vec{R})$ , ako početno stanje nije bilo ortogonalno s osnovnim  $\Upsilon_0$ . Ovime je pokazano da je evolucija sustava iz  $\Psi(\vec{R}, 0)$  u osnovno stanje teorijski moguća, međutim, budući da su nepoznate vlastite vrijednosti  $E_i$  potrebna je praktična metoda izvođenja evolucije. Operator izvođenja evolucije dan je Greenovom funkcijom:

$$\hat{G} = e^{-(\hat{H}-E_R)\tau} \quad (2.49)$$

koja odgovara jednadžbi:

$$-\frac{\partial \hat{G}}{\partial \tau} = -(\hat{H} - E_R)\hat{G} \quad (2.50)$$

Njena je koordinatna reprezentacija matrica s elementima:

$$\hat{G}(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \langle \vec{R}' | e^{-(\hat{H} - E_R)\tau} | \vec{R} \rangle \quad (2.51)$$

pa je Greenova funkcija za višestruki hamiltonijan rješenje jednadžbe:

$$-\frac{\partial \hat{G}(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left( -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 + \hat{V}(\vec{R}) - E_R \right) \hat{G}(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \quad (2.52)$$

Ova jednadžba ne izgleda puno jednostavnije od jednadžbe (2.41) jer ne možemo istodobno simulirati cijeli hamiltonijan  $\hat{H}$  budući da operatori kinetičke energije  $\hat{T}$  i potencijala  $\hat{V}$  ne komutiraju. Ipak, uz aproksimaciju kratkih vremenskih intervala  $\Delta\tau$  ona postaje približno rješiva. Vremenski interval  $\tau$  možemo podijeliti na  $N_{uk}$  dijelova kao:

$$\exp(-\tau(\hat{H} - E_R)) = \prod_{k=1}^{N_{uk}} \exp(-\Delta\tau(\hat{H} - E_R)) \quad (2.53)$$

Općenita nekomutativnost operatora kinetičke energije  $\hat{T}$  i potencijalne energije  $\hat{V}$

$$\hat{T}\hat{V} \neq \hat{V}\hat{T} \implies \nabla_{\vec{R}}^2 \hat{V}(\vec{R}) \neq \hat{V}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (2.54)$$

prema Trotterovom teoremu [7] tijekom vrlo kratkog imaginarnog vremenskog trenutka  $\Delta\tau = \tau/N_{uk}$  može se zanemariti:

$$\hat{T}\hat{V} = \hat{V}\hat{T} \implies \nabla_{\vec{R}}^2 \hat{V}(\vec{R}) = \hat{V}(\vec{R}) \nabla_{\vec{R}}^2 \quad (2.55)$$

To nam omogućava pronalaženje Greenove funkcije koja odvojeno izvodi kinetičku i potencijalnu evoluciju sustava:

$$\hat{G} = e^{-(\hat{H} - E_R)\Delta\tau} \approx e^{-\hat{T}\Delta\tau} e^{-(\hat{V} - E_R)\Delta\tau} \stackrel{\Delta\tau \rightarrow 0}{\equiv} \hat{G}_T \hat{G}_V \quad (2.56)$$

Ovo znači da, do na određenu statističku grešku, možemo odvojeno promatrati operatore evolucije kinetičkog i potencijalnog dijela hamiltonijana. Procjenu pogreške i popravke ovog pristupa daje nam Baker-Campbell-Hausdorffova (BCH) formula [8]

$$\exp(\hat{A})\exp(\hat{B}) = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{12}[\hat{A} - \hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots\right) \quad (2.57)$$

Prema BCH formuli, prva korekcija rješenja može se dobiti kao:

$$\hat{G} - \hat{G}_T \hat{G}_V = \frac{1}{2}[\hat{V}, \hat{T}]\Delta\tau^2 + \mathcal{O}(\Delta\tau^3) \quad (2.58)$$

Sad možemo gledati operatore kinetičke i potencijalne energije odvojeno. Budući da je operator  $\hat{V}$  dijagonalan, on jednostavno djeluje na stanje kao:

$$\langle \hat{R}' | \hat{V} | \vec{R} \rangle = V(\vec{R})\delta(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (2.59)$$

stoga je Greenova funkcija operatora  $\hat{V}$ :

$$\hat{G}_V(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = e^{-(V(\vec{R}) - E_R)\Delta\tau}\delta(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (2.60)$$

Ona predstavlja rješenje jednadžbe rasta ili raspada (ovisno o predznaku izraza u zagradama):

$$\frac{\partial \hat{G}_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -(\hat{V}(\vec{R}) - E_R)\hat{G}_V(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \quad (2.61)$$

To znači da se potencijalni dio Greenove funkcije može simulirati procesom grananja gdje broj šetača raste ili opada ovisno o predznaku faktora  $E_R - V(\vec{R})$  na desnoj strani. S druge strane, kinetički dio evolucije (2.56) nije dijagonalan jer operator  $\nabla_{\vec{R}}^2$  utječe na stanje. Greenova funkcija kinetičkog dijela odgovara rješenju difuzijske jednadžbe:

$$\frac{\partial \hat{G}_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}}^2\hat{G}_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \equiv \hat{T}\hat{G}_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) \quad (2.62)$$

a njeni su matrični elementi dani kao:

$$\hat{G}_T(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{T}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle = (4\pi D_{\vec{R}}\Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\Delta\tau}\right) \quad (2.63)$$

Prema tome,  $G_T$  je ekvivalentna gausijanu koji se širi u imaginarnom vremenu  $\tau$ . Kombiniranjem (2.60) i (2.76) u (2.56) napokon dobivamo ukupnu Greenovu funkciju:

$$G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = (4\pi D_{\vec{R}}\Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\Delta\tau}\right) \exp\left(-(V(\vec{R}) - E_R)\Delta\tau\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2) \quad (2.64)$$

koja za kratki vremenski korak  $\Delta\tau$  daje energije s linearnom ovisnošću o  $\Delta\tau$ . U difuzijskoj Monte Carlo simulaciji stanje  $\Psi(\vec{R}, 0)$  predstavljeno je ansamblom od  $N_w$  konfiguracija (šetača). U svakoj konfiguraciji imamo  $N_a = 3$  čestica smještenih na položajima  $\vec{R}_w$ , gdje je  $w = 1, \dots, N_w$ . Greenova funkcija evoluira sustav kroz 2 procesa:

- Grananje: posljedica je potencijalnog dijela hamiltonijana. Potencijal  $V(\vec{R})$  računa se za svaku konfiguraciju te u ovisnosti o predznaku faktora  $e^{-(V(\vec{R})-E_R)\Delta\tau}$  šetači bivaju multiplicirani ili uništeni, ali se zbog  $\delta(\vec{R}' - \vec{R})$  ne pomiču.
- Difuzija: posljedica je kinetičkog dijela hamiltonijana i predstavlja difuzni pomak  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}'$ , odnosno  $\vec{r}'_i = \vec{r}_i + \Delta\vec{r}_i$ , za gausijanovu varijablu  $\Delta\vec{r}_i$  s očekivanom vrijednošću 0 i varijancom  $\sigma^2 = 2D_i\Delta\tau$ .

U praksi se ovaj algoritam ne koristi zbog neefikasnosti i velikih numeričkih problema. Potencijal obično nije ograničen i šetači mogu lako zaći u područja gdje potencijal praktički „eksplodira”. Stoga bismo u jednom koraku morali uništiti/stvoriti puno konfiguracija pa bi njihov ukupni broj „divlje” oscilirao. Kako bi se taj problem izbjegao simulacija se može ustabiliti uvođenjem značajnog odabira.

## 2.2.2 Distribucija značajnog odabira

Radi smanjivanja statističkih i numeričkih fluktuacija uzrokovanih zadiranjem šetača u područja vrlo nepovoljnih potencijala, u stohastičku simulaciju uvodimo značajni odabir konstrukcijom nove distribucije:

$$\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R}) \cdot \Psi(\vec{R}, \tau) \quad (2.65)$$

Ovdje  $\psi(\vec{R})$  predstavlja u prethodnom koraku VMC metodom optimiziranu valnu funkciju. Time Schrödingerova jednačba u imaginarnom vremenu (2.41) postaje:

$$-\frac{\partial\Phi(\vec{R}, \tau)}{\partial\tau} = -D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}}^2\Phi(\vec{R}, \tau) + D_{\vec{R}}\nabla_{\vec{R}} \cdot \left[ \vec{F}(\vec{R})\Phi(\vec{R}, \tau) \right] + \left[ E_L(\vec{R}) - E_R \right] \Phi(\vec{R}, \tau) \quad (2.66)$$

gdje je uvedena pokrata za ranije spomenutu tzv. driftnu (kvantnu) silu koja u DMC algoritmu igra ulogu vanjske sile u difuzijskom procesu.

$$\vec{F}(\vec{R}) \equiv \nabla_{\vec{R}}^2 \ln |\psi(\vec{R}, \tau)|^2 = 2 \frac{\nabla_{\vec{R}} \psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} \quad (2.67)$$

Vidi se da izrazi za kvantnu silu i lokalnu energiju ovise o odabranoj probnoj valnoj funkciji pa je povoljno prije samog simuliranja prevesti ih u jednostavan analitički oblik. Uloga driftne



sile je da vodi difuzijski proces u smjeru gradijenta, to jest u područja gdje je optimizirana probna valna funkcija  $\psi(\vec{R})$  značajna.

Greenova funkcija koja odgovara jednadžbi (2.74) je dana sa [1]:

$$\hat{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = (4\pi D_{\vec{R}} \Delta\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}' - \vec{F}(\vec{R}) D_{\vec{R}} \Delta\tau)^2}{4D_{\vec{R}} \Delta\tau}\right) \times \exp\left(- (E_L(\vec{R}) - E_R) \Delta\tau\right) \delta(\vec{R}' - \vec{R}) + \mathcal{O}(\Delta\tau^2) \quad (2.68)$$

Takav zapis je jedno od mogućih nejedinstvenih rješenja. Postavlja se pitanje kojim redoslijedom vršiti operacije - želimo li voditi šetače prije ili nakon difuzije, odnosno računamo li  $\vec{F}(\vec{R})$  ili  $\vec{F}(\vec{R}')$ ? Naime opet se pojavljuje komutacijski problem jer drift i difuzija ne komutiraju. Zbog toga se praktično često koriste izrazi  $[F(\vec{R}) + F(\vec{R}')]/2$  za driftnu silu i  $[E_L(\vec{R}) + E_L(\vec{R}')]/2$  za lokalnu energiju. Nakon konstrukcije značajnog odabira probna valna funkcija vodi šetače u konfiguracije niskih vrijednosti  $E_L(\vec{R})$  čime se dobiva stabilniji DMC algoritam.

### 2.2.3 Algoritam drugog reda

Ako je greška ukupne energije linearna u vremenskom koraku, odnosno,

$$E'_{\text{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + k_E \Delta\tau \quad (2.69)$$

radi se o DMC algoritmu prvog reda. Poželjna je konstrukcija algoritma drugog reda gdje je greška u kvadratnoj ovisnosti o vremenskom koraku, jer omogućava korištenje većih vremenskih koraka pri kojima u nekim slučajevima nije potrebna ni ekstrapolacija energije u  $\Delta\tau = 0$ .

$$E_{\text{DMC}}(\Delta\tau) = E_0(0) + a_E \Delta\tau^2 \quad (2.70)$$

Kvadratnu ovisnost  $E_{\text{DMC}}$  možemo dobiti uzastopnim primjenama BCH formule te se neželjeni član prvog reda može ukloniti dekompozicijom produktnog operatora (2.56) na polovice vremenskog koraka. Takvu dekompoziciju možemo simetrizirati prebacivanjem zadnjeg operatora na prvo mjesto [9]:

$$\hat{G}'' = e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{V}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{V}} = e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{V}} e^{-\Delta\tau\hat{T}} e^{-\frac{1}{2}\Delta\tau\hat{V}} \quad (2.71)$$

Odgovarajuća energija koja je dobivena u postupku sa značajnim odabirom i daje kvadratnu ovisnost DMC energije o  $\Delta\tau$ , čiji se izvod nalazi u literaturi [1] i [9], glasi:

$$E_{\text{DMC}} = E_0 + \frac{1}{24} \Delta\tau^2 \left[ \langle \Upsilon_0 | \Delta \hat{H} | \Upsilon_0 \rangle - \frac{\langle \psi | [\hat{H}, \hat{V}] | \Upsilon_0 \rangle}{\langle \psi | \Upsilon_0 \rangle} \right] + \dots \quad (2.72)$$

U praksi ćemo nakon izvođenja DMC algoritma iz podataka o postignutom minimumu energije za različite vremenske korake moći kvadratnim fitom odrediti energiju osnovnog stanja  $E_0$  i koeficijent koji se nalazi uz kvadratni član  $\Delta\tau^2$ . Do na statističku grešku, u limesu kad korak imaginarnog vremena teži u 0, a broj šetača teži beskonačnosti (što odgovara pretraživanju cijelokupnog prostora stanja), energija dobivena DMC simulacijom trebala bi dati egzaktanu energiju osnovnog stanja  $E_0$ .

$$E \equiv E_{\text{DMC}}[\Delta\tau \rightarrow 0, N_w \rightarrow \infty] = E_0 \quad (2.73)$$

## 2.2.4 Djelovanje triju operatora

Tri člana na desnoj strani jednadžbe (2.74) odgovaraju djelovanju triju operatora na funkciju značajnog odabira  $\Phi(\vec{R}, \tau)$ :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \Phi(\vec{R}, \tau)}{\partial \tau} &= -D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}, \tau) + D_{\vec{R}} \nabla_{\vec{R}} \cdot \left[ \vec{F}(\vec{R}) \Phi(\vec{R}, \tau) \right] + \left[ E_L(\vec{R}) - E_R \right] \Phi(\vec{R}, \tau) \\ &\equiv [\hat{A}_1 + \hat{A}_2 + \hat{A}_3] \Phi(\vec{R}, \tau) \equiv \hat{A} \Phi(\vec{R}, \tau) \end{aligned} \quad (2.74)$$

Djelovanje ovih operatora možemo interpretirati koristeći analogone klasičnih diferencijalnih jednadžbi. Tako, operator  $\hat{A}_1$  opisuje slobodnu difuziju s difuzijskom konstantom  $D_{\vec{R}}$ ,  $\hat{A}_2$  opisuje djelovanje driftne sile kao posljedice postojanja vanjskog potencijala, dok  $\hat{A}_3$  opisuje stvaranje i poništavanje šetača. DMC sa značajnim odabirom temelji se na simuliranju jednadžbe (2.74). Međutim, pokazalo se jednostavnijim simulirati njen integralni analogon,

$$\Phi(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = \int G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) \Phi(\vec{R}, \tau) d\vec{R} \quad (2.75)$$

definiran Greenovom funkcijom koja predstavlja vjerojatnost prijelaza  $\vec{R} \rightarrow \vec{R}'$  tijekom vremenskom intervala  $\Delta\tau$ , čiji je matrični element zapisan u koordinatnoj reprezentaciji:

$$\hat{G}(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau) = \langle \vec{R}' | e^{-\hat{A}\Delta\tau} | \vec{R} \rangle \quad (2.76)$$

Znači, u DMC algoritmima računa se aproksimativna vrijednost Greenove funkcije  $G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)$  za kratki vremenski interval  $\Delta\tau$ . Sukcesivnim iteracijama nakon dovoljno

duvog vremena postiže se asimptotsko ponašanje  $\Phi(\vec{R}', \tau \rightarrow \infty)$  kojim efektivno uzorkujemo ponašanje osnovnog stanja.

U prvim primjenama DMC metode, korištene su primitivne aproksimacije kao u (2.68) - koje za posljedicu imaju linearnu ovisnost energije o vremenskom koraku  $\Delta\tau$ . Razvojem eksponenata operatora u više redove po  $\Delta\tau$  dobiva se značajno bolje ponašanje, ali to značajno usporava simulaciju zbog složenijih algoritama. Dobar kompromis algoritamske kompleksnosti i efikasnosti dobije se korištenjem kvadratnog DMC-a kojeg ovdje prezentiramo. Greenovu funkciju  $G(\vec{R}', \vec{R}, \Delta\tau)$  aproksimiramo analogno dekompoziciji na polukorake (2.71), ali sada koristeći tri operatora:

$$\begin{aligned} \exp(-\hat{A}\Delta\tau) = & \exp\left(-\hat{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right) \exp\left(-\hat{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right) \exp\left(-\hat{A}_1\Delta\tau\right) \\ & \times \exp\left(-\hat{A}_2\frac{\Delta\tau}{2}\right) \exp\left(-\hat{A}_3\frac{\Delta\tau}{2}\right) + \mathcal{O}(\Delta\tau^3) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Simulacija se započinje operatorom  $\hat{A}_1$ , nakon čega se koraci sukcesivno izvršavaju, a zapisani su ovim redoslijedom radi simetrije. Ponovno, operator  $A_1$  predstavlja slobodnu difuziju, to jest pomicanje čestica nasumično odabranim gausovim pomakom, operator  $A_2$  opisuje djelovanje driftne sile, dok  $\hat{A}_3$  stvara i uništava šetače.

U integralni oblik Schrodingerove jednadžbe ova dekompozicija se prevodi kao

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}', \tau + \Delta\tau) = & \int \hat{G}_3\left(\vec{R}', \vec{R}_1, \frac{\Delta\tau}{2}\right) \hat{G}_2\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \frac{\Delta\tau}{2}\right) \hat{G}_1\left(\vec{R}_2, \vec{R}_3, \Delta\tau\right) \\ & \times \hat{G}_2\left(\vec{R}_3, \vec{R}_4, \frac{\Delta\tau}{2}\right) \hat{G}_3\left(\vec{R}_4, \vec{R}, \frac{\Delta\tau}{2}\right) \Phi(\vec{R}, \tau) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 d\vec{R}_4 d\vec{R} \end{aligned} \quad (2.78)$$

u kojoj svaka produktna Greenova funkcija  $\hat{G}_i$  predstavlja djelovanje jednog operatora  $\hat{A}_i$ . Djelovanje operatora  $\hat{A}_1$  opisuje  $\hat{G}_1$  čije je rješenje prema (2.76)

$$\hat{G}_1(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = (4\pi D_{\vec{R}}\tau)^{-3N_a/2} \exp\left(-\frac{(\vec{R} - \vec{R}')^2}{4D_{\vec{R}}\tau}\right) = \prod_{i=1}^3 (4\pi D_i\tau)^{-3/2} \exp\left(-\frac{(\vec{r}_i - \vec{r}'_i)^2}{4D_i\tau}\right) \quad (2.79)$$

ekvivalentno gausijanu koji se širi tijekom vremena  $\tau$ . U DMC simulaciji realizira se pomacima svih koordinata triju čestica po gausovoj razdiobi. U kontekstu simulacije u jeziku C u ovom radu za generiranje gausovih pomaka koristi se paket "gasdev". Kako bi varijance bile usklađene, nasumično generirani broj množi se sa standardnom devijacijom  $\sqrt{2D_i\Delta\tau}$ . Ovaj dio algoritma neovisan je o probnoj valnoj funkciji pa može odvesti čestice u bilo koji dio prostora, čak i tamo gdje je  $\psi(\vec{R})$  zanemariv i gdje se potencijali ponašaju divlje odbojno što može dovesti do nestabilnosti algoritma. Međutim, ovakve nestabilnosti mogu biti poželjne jer

upozoravaju na korištenje prevelikih vremenskih koraka  $\Delta\tau$  za koje ne vrijede temeljne pretpostavke DMC metode uvedene u prethodnim poglavljima. Pomicanje koje je posljedica pojavljivanja driftne sile u  $\hat{A}_2$  opisuje Greenova funkcija:

$$\hat{G}_2(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \delta(\vec{R}' - \vec{R}(\tau)) \quad (2.80)$$

gdje je  $\vec{R}(\tau)$  rješenje jednadžbe:

$$\frac{d\vec{R}(\tau)}{d\tau} = D\vec{F}(\vec{R}(\tau)) \quad (2.81)$$

koja zadovoljava početni uvjet  $\vec{R}(0) = \vec{R}$ . Kako bi se zadržala kvadratna ovisnost u vremenskom koraku, prethodnu diferencijalnu jednadžbu moramo riješiti integracijskom metodom 2. reda. Driftna sila (2.67), koja djeluje u smjeru gradijenta  $\psi(\vec{R})$ , odvlači difuzijski proces u područja gdje je  $\psi(\vec{R})$  značajan.

Treća Greenova funkcija predstavlja ključni je dio DMC metode:

$$\hat{G}_3(\vec{R}', \vec{R}, \tau) = \exp\left(- (E_L(\vec{R}) - E_R)\tau\right) \delta(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (2.82)$$

Analogno (2.60) ona opisuje proces stvaranja ili uništavanja šetača, ovisno o razlici referentne energije  $E_R$  i lokalne energije  $E_L$  pojedinog šetača. Na taj način svakom šetaču pridružuje statističku težinu  $W(\vec{R})$ . Ovisno o  $W(\vec{R})$  svako se šetač  $\vec{R}_w$  multiciplira ili eliminira s populacijske liste  $\{\vec{R}_w\}$ . Šetači lokalne energije  $E_L(\vec{R}_w)$ , niže od referentne  $E_R$ , multicipliraju se  $n_w$  puta, a oni energijski nepovoljniji imaju veću vjerojatnost poništavanja.

Dakle, ako se pod djelovanjem operatora  $\hat{A}_1$  i  $\hat{A}_2$  stvori kritičan broj spomenutih nepoželjnih pomaka, djelovanjem  $\hat{A}_3$  dolazi do poništavanja i stvaranja velikog broja konfiguracija i velikih fluktuacija ukupnog broja šetača što vodi do nestabilnosti simulacije i mogućeg prelijevanja polja korištenih u kodu. To bi nam onda također ukazivalo na preveliku vrijednost vremenskog koraka u simulaciji.

Optimiziramo proračun kinetičkog dijela lokalne energije  $E_L^T(\vec{R})$  gdje je potencijalni dio energije dan jednostavnom sumacijom Lennard-Jones potencijala po svim parovima trimera:

$$E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\psi(\vec{R})}{\psi(\vec{R})} = E_L^T(\vec{R}) + E_L^V(\vec{R}) = \sum_i^3 E_{L_i}^T(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^3 V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.83)$$

Lokalni kinetički doprinos i-tog atoma

$$E_{L_i}^T(\vec{r}_i) = -D_i \frac{\nabla_i^2 \psi(\vec{r}_i)}{\psi(\vec{r}_i)} \quad (2.84)$$

Primjenom transformacije

$$\frac{\nabla_i^2 \psi}{\psi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\nabla_i(\vec{F}_i \psi)}{\psi} \quad (2.85)$$

postaje odrediv iz rezultata dobivenih za kvantnu silu (2.67):

$$E_{L_i}^T(\vec{r}_i) = -D_i \left( \frac{1}{2} \cdot \nabla_i \vec{F}_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{4} \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \cdot \vec{F}_i(\vec{r}_i) \right) \quad (2.86)$$

Lokalna energija i kvantna sila računaju se analogno kao i u varijacijskom Monte Carlo dijelu simulacije, pa ćemo ponoviti ključne rezultate. Uz probnu korelacijsku funkciju

$$f_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^{-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^\gamma - sr_{ij}}}{\sqrt{r_{ij}}} \quad (2.87)$$

i definicije pokrata kvantne sile

$$f^{dr}(r) \equiv \frac{\frac{df(r)}{dr}}{f(r) \cdot r} = \frac{1}{r^2} \left( \gamma \left( \frac{\alpha}{r} \right)^\gamma - sr - \frac{1}{2} \right) \quad (2.88)$$

$$f^{ddr}(r) \equiv \frac{df^{dr}(r)}{dr} \cdot r + 2 \cdot f^{dr}(r) = -\frac{1}{r^2} \left( \gamma^2 \left( \frac{\alpha}{r} \right)^\gamma + sr \right) \quad (2.89)$$

izraz za kinetičku energiju za jednake čestice opet postaje spreman za implementaciju u DMC algoritmu:

$$\begin{aligned} E_L^K(\vec{R}) = & -D_1 [f_{12}^{ddr} + f_{13}^{ddr} + (f_{12}^{dr} \vec{r}_{12} + f_{13}^{dr} \vec{r}_{13})^2] \\ & -D_2 [f_{21}^{ddr} + f_{23}^{ddr} + (f_{21}^{dr} \vec{r}_{21} + f_{23}^{dr} \vec{r}_{23})^2] \\ & -D_3 [f_{31}^{ddr} + f_{32}^{ddr} + (f_{31}^{dr} \vec{r}_{31} + f_{32}^{dr} \vec{r}_{32})^2] \end{aligned} \quad (2.90)$$

$$D_1 = D_2 = D_3 = \frac{\hbar^2}{2m} \quad (2.91)$$

## 2.2.5 Implementacija DMC algoritma

Ulazna konfiguracija šetača u DMC algoritam pripremljena je VMC algoritmom. To jest, nije uzeta nasumična početna konfiguracija šetača, već je preuzeta konfiguracija postignuta varijacijskim Monte Carlom u ravnotežnom stanju gdje su oni uzorkovani prema  $\psi^*(\vec{R})\psi(\vec{R})$ . Nakon jednom provedene DMC simulacije, završni položaji bit će uzorkovani prema  $\psi^*(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ . Gustoća vjerojatnosti  $\Phi(\vec{R}, \tau)$  stohastički je predočena skupom  $N_w$  šetača  $\vec{R}_w$ .

Svaki se šetač, pod djelovanjem triju mehanizama  $\hat{G}_i$  u imaginarnom vremenu pomiče kroz konfiguracijski prostor. Ako su ispunjeni uvjeti:

- (U0) preklop  $\Psi(\vec{R}, 0)$  i  $\Upsilon_0(\vec{R})$  različit je od nule
- (U1) za svaki  $\vec{R}$  za koji je  $\Upsilon_0(\vec{R}) \neq 0$ , također je i  $\psi(\vec{R}) \neq 0$
- (U2) ansambl šetača je dovoljno velik kako bi se moglo uzorkovati  $\Phi(\vec{R}, \tau) = \psi(\vec{R})\Psi(\vec{R}, \tau)$ ;
- (U3) vremenski korak  $\Delta\tau$  dovoljno je mali kako bi vrijedila dekompozicija
- (U4) vrijeme  $\tau$  dovoljno je veliko da utrnu komponente pobuđenih stanja  $\Psi(\vec{R}, \tau) \rightarrow \Upsilon_0(\vec{R})$

tada populacija šetača odgovara gustoći vjerojatnosti

$$\Phi(\vec{R}, \tau \rightarrow \infty) = \psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R}) \quad (2.92)$$

Dakle, sustav prelazi u osnovno stanje čije se karakteristike tada mogu početi određivati analizom dovoljnog broja konfiguracija uzorkovanih prema  $\psi(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ . DMC algoritam određuje evoluciju ansambla šetača

$$\{\vec{R}w\} \rightarrow \left\{ \vec{R}'i + j = \vec{R}'p(w) \middle| i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\} \quad (2.93)$$

Konstruirani DMC algoritam drugog reda koji se koristi u ovom radu može se predočiti koracima:

- a) Gaussov pomak:  $\vec{R}_w^m + \Delta\vec{R}$  gdje je  $\Delta\vec{R}$  nasumično odabran iz  $3N_a$  Gaussove razdiobe s eksponentom  $-(\Delta\vec{R})^2/(4D_{\vec{R}}\Delta\tau)$ .
- b) Računanje driftne sile:  $\vec{F}_a = \vec{F}(\vec{R}_a^m)$ .
- c) Pomoćni driftni pomak:  $\vec{R}_b^m = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \vec{F}_a$ .
- d) Računanje driftne sile:  $\vec{F}_b = \vec{F}(\vec{R}_b^m)$ .
- e) Srednji driftni pomak:  $\vec{R}'_{p(w)} = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \frac{\Delta\tau}{2} \cdot \frac{\vec{F}_a + \vec{F}_b}{2}$ , pohranimo u  $\vec{R}_b^m = \vec{R}'_{p(w)}$ .
- f) Računanje driftne sile i lokalne energije:  $\vec{F}' = \vec{F}(\vec{R}'_{p(w)})$ ,  $E'_L = E_L(\vec{R}'_{p(w)})$ .
- g) Konačni driftni pomak:  $\vec{R}_w^m = \vec{R}_a^m + D_{\vec{R}} \cdot \Delta\tau \cdot \vec{F}'$ .
- h) Određivanje statističke težine:  $W(\vec{R}'_{p(w)}) = \exp(-[\frac{1}{2}(E_L + E'_L) - E_R] \Delta\tau)$ .
- i) Stohastička procjena broja potomaka:  $n_w = \text{int} [W(\vec{R}'_{p(w)}) + \text{ran}1]$ .
- j) Akumulacija lokalnih energija:  $\sum E_{k,w} = \sum E_{k,w} + n_w E'_L$ .
- k) Kopiranje potomka  $\vec{R}'_{p(w)}$ , odnosno njihovih identifikacijskih parova u novi ansambl:

$$S' = S' \cup \left\{ \left( \vec{R}_{i+j}^m, E'_L \right) \mid i = \sum_{m=1}^{w-1} n_m; 1 \leq j \leq n_w \right\} \quad (2.94)$$

Korak pod brojem 1. unutar koda izvodi se generiranjem nasumičnog broja iz Gaussove distribucije korištenjem paketa gasdev preuzetog sa izvora [10], te množenjem koraka sa standardnom devijacijom gausijana ( $\sqrt{2D\Delta\tau}$ ). Što se tiče prepisivanja šetača u novi ansambl nakon svakog koraka, važno je u kodu pažljivo pratiti da liste ne prelaze dozvoljene granice – broj šetača ne smije pasti ispod određenog minimuma niti premašiti zadani maksimum. U slučaju prevelikog smanjenja broja šetača, potrebno je odabrati one koji će ostati, dok se u slučaju prekomjernog rasta umnožavanje skalira kako bi se spriječilo prekoračenje raspoloživog prostora liste. U 9. koraku koristi nasumičan broj generiran koristeći paket ran1, preuzetog sa izvora [10]. U svakom dijelu simulacije možemo pohranjivati vrijednosti veličina od interesa ili usrednjene veličine (u ovom radu lokalne energije). Analogno VMC metodi i ovdje simulaciju cijepamo na  $N_b$  blokova kako bismo lakše kontrolirali što se događa s energijom tijekom simulacije. Znači, sukcesivne nepreklapajuće nizove od  $N_k$  koraka  $k$  dijelimo u  $N_b$  blokova  $b$ . Nakon svakog bloka pohranimo prosječne vrijednosti energije.

### 3 Rezultati i rasprava

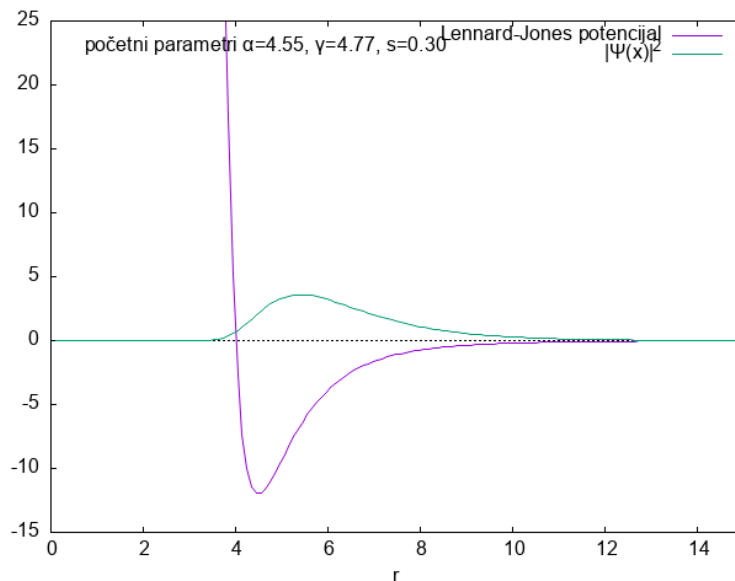
VMC algoritam pokrenut je za dva odabrana Lennard-Jones potencijala.

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

Za prvi ispitani potencijal, prikazan na slici 12 odabrani su parametri  $\sigma_{LJ} = 4\text{\AA}$  i  $\epsilon_{LJ} = 12\text{K}$ . Masa identičnih čestica je uzeta kao  $m = 4u$ , u unificiranim atomskim jedinicama. Energija je ovdje izražena u kelvinima preko Boltzmannove konstante  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{23}\text{J/K}$ , čija je vrijednost preuzeta iz baze NIST-a [11]. Za drugi potencijal, prikazan na slici 13 izabrani su parametri  $\sigma = 8\text{\AA}$  i  $\epsilon = 20\text{K}$ . Pri određivanju početnih probnih parametara korelacijske funkcije biramo parametre koji izgledom dobro odgovaraju funkciji potencijala. To znači da valna funkcija mora oštro padati u područjima klasično zabranjenog područja. Za odabir parametara prikladno je koristiti matematičke alate poput Geogebre [12], gdje se pomoću klizača mogu prilagođavati parametri funkcije, i time mijenjati njen izgled. Treba uzeti u obzir da kvadrat valne funkcije i potencijalna jama nisu izražene u istim mjernim jedinicama, tako da slike 12 i 13 služe primarno vizualizaciji gustoće vjerojatnosti probne valne funkcije nad potencijalom.

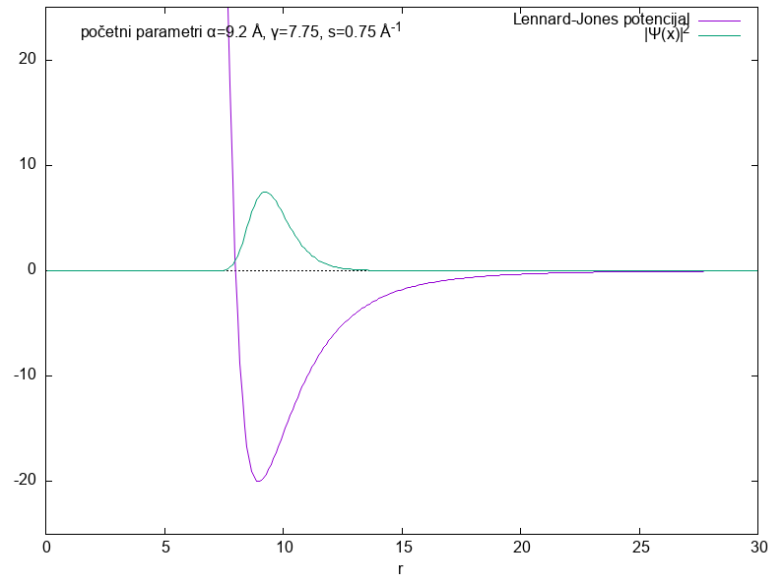
$$f_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^{-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^\gamma - sr_{ij}}}{\sqrt{r_{ij}}} \quad (3.2)$$

Za prvi potencijal odabrani su početni parametri  $\alpha = 4.55\text{\AA}$ ,  $\gamma = 4.77$  i  $s = 0.3\text{\AA}^{-1}$ . Za drugi su potencijal odabrani početni parametri  $\alpha = 9.2\text{\AA}$ ,  $\gamma = 7.75$  i  $s = 0.75\text{\AA}^{-1}$ .



**Slika 12:** Prvi ispitani potencijal, Lennard-Jones s parametrima  $\sigma_{LJ} = 4\text{\AA}$  i  $\epsilon_{LJ} = 12\text{K}$ , te odgovarajuća probna korelacijska funkcija.

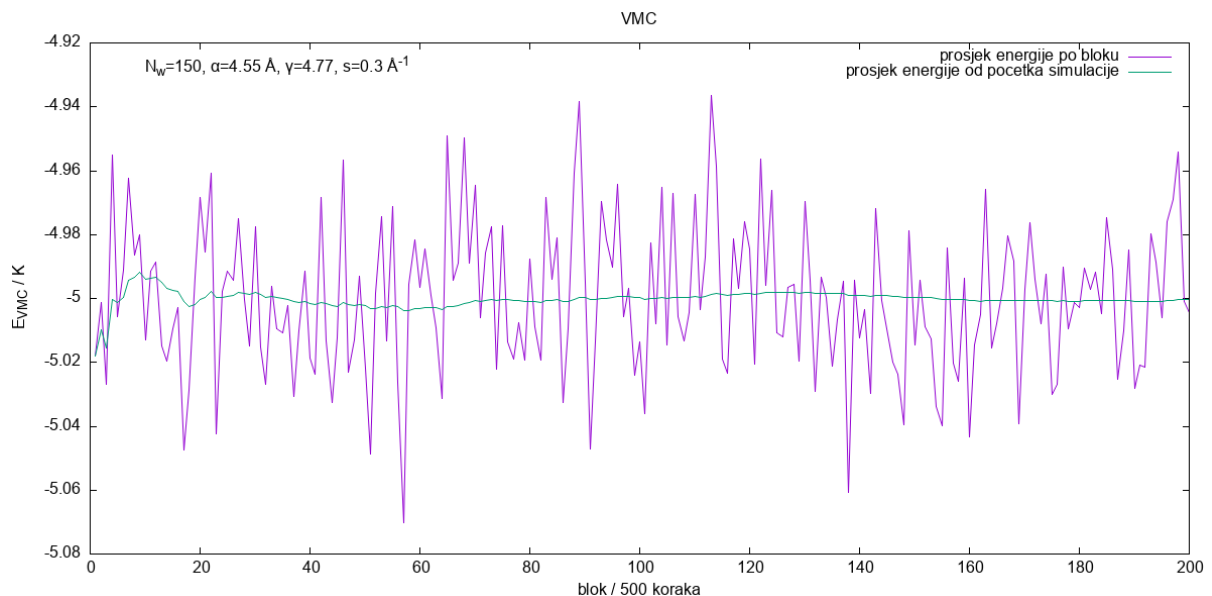




**Slika 13:** Drugi ispitani potencijal, Lennard-Jones s parametrima  $\sigma = 8\text{Å}$  i  $\epsilon = 20K$ , te odgovarajuća probna korelacijska funkcija.

### 3.1 Rezultati VMC algoritma

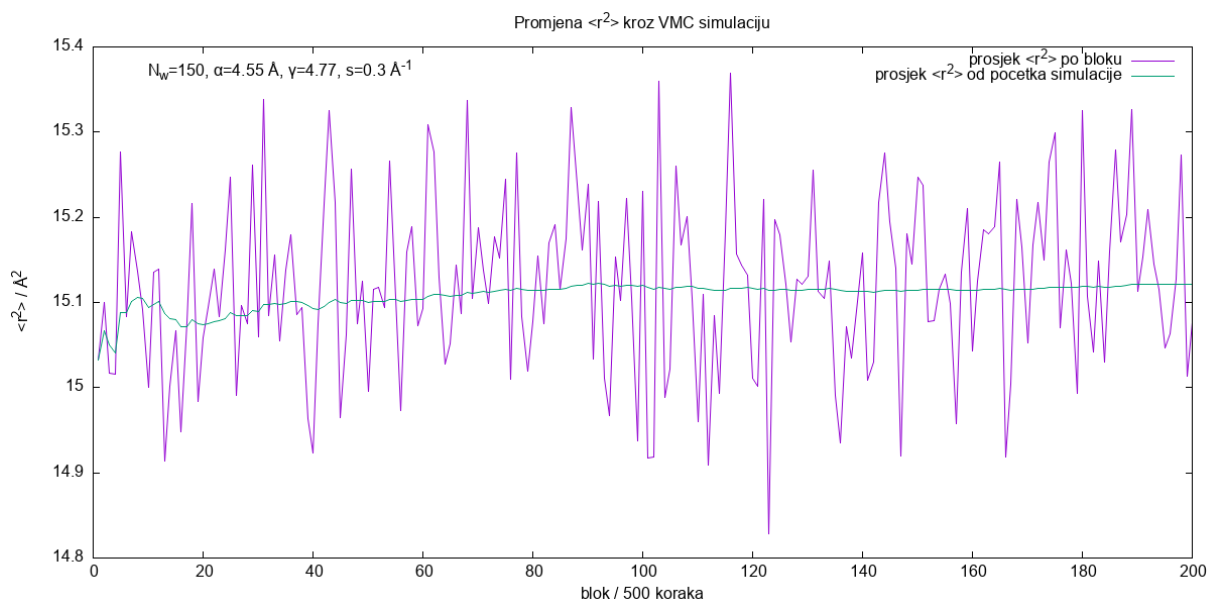
Na slici 14 vidi se energija dobivena za prvi potencijal VMC simulacijom, ljubičastom linijom usrednjena po šetačima i blokovima, a zelenom usrednjena od početka simulacije. U ovom slučaju korišteno je 150 šetača i 200 blokova od kojih se svaki sastoji od 500 koraka. Vidljivo je da se prosječna energija stabilizira oko dobivene vrijednosti  $E_{\text{VMC}} = (-5.000 \pm 0.002)K$ .



**Slika 14:** Srednja vrijednost energije u VMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 4\text{Å}$  i  $\epsilon = 12K$ .

Slika 15 prikazuje kretanje srednje vrijednosti kvadrata udaljenosti čestica trimera tijekom

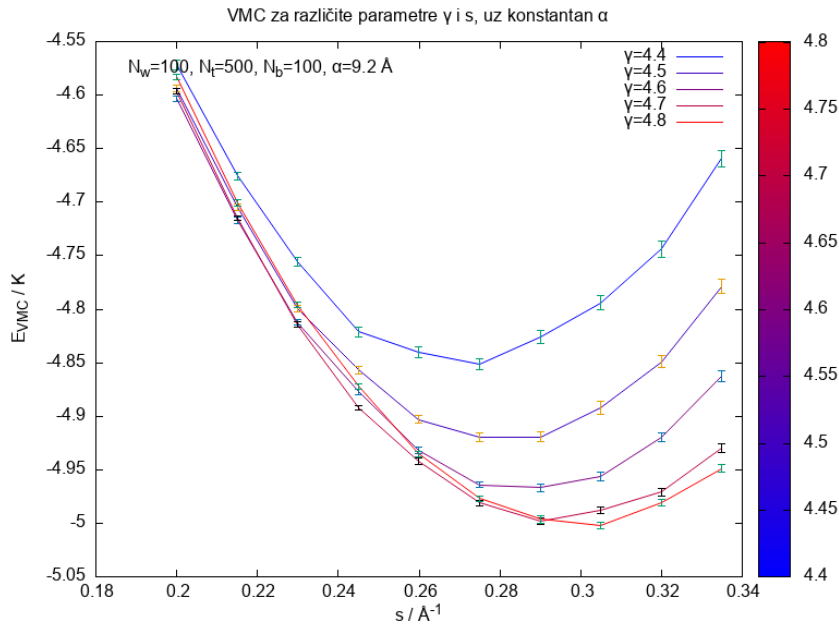
VMC simulacije. Vrijednost po blokovima se također prilično brzo stabilizira, oko dobivene srednje vrijednosti  $\langle r^2 \rangle = (15.121 \pm 0.007) \text{ \AA}^2$ . Uz to, konačna dužina maksimalnog koraka šetača unutar simulacije dobivena je kao  $\Delta x_{\max} = 1.38 \text{ \AA}$ .



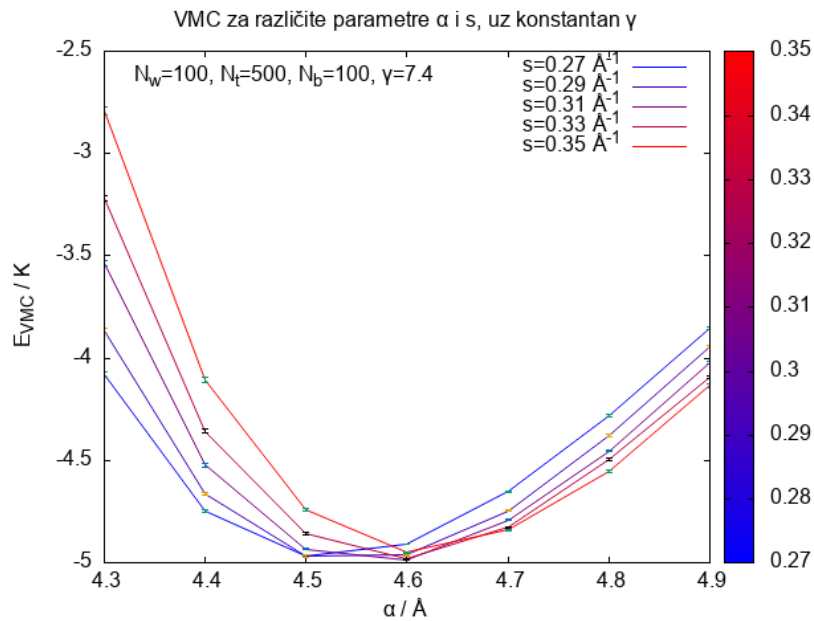
**Slika 15:** Srednja kvadratna vrijednost udaljenosti čestica u VMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 4 \text{ \AA}$  i  $\epsilon = 12K$ .

### 3.1.1 Varijacija parametara

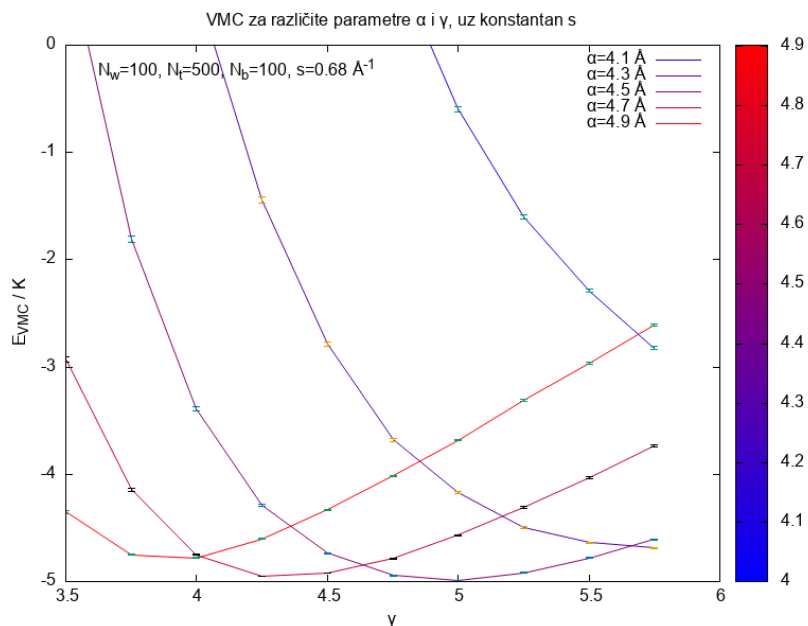
Nakon što se simulacija s odabranim početnim parametrima stabilizirala, možemo početi mijenjati parametre korelacijske funkcije. Variranjem parametara cilj je pronaći optimalnu kombinaciju koja daje minimum energije. Onaj skup parametara koji najbolje minimizira energiju i njenu pogrešku postaje referentna vrijednost za sljedeći interval. Na slici 16 vidi se ovisnost srednje energije dobivene VMC simulacijom o parametrima  $\gamma$  i  $s$ , uz konstantni parametar  $\alpha$ . Na slici 17 na isti način variramo parametre  $\alpha$  i  $s$ , uz konstantni  $\gamma$ , dok na slici 18 uz konstantni  $s$  variramo parametre  $\alpha$  i  $\gamma$ .



**Slika 16:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $s$  i  $\gamma$ , uz konstantni parametar  $\alpha$ . Simulacija je odrađena za 10 vrijednosti parametara  $s$  i 5 vrijednosti parametra  $\gamma$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $s$  uz konstantnu vrijednost  $\gamma$ .



**Slika 17:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $\alpha$  i  $s$ , uz konstantni parametar  $\gamma$ . Simulacija je odrađena za 10 vrijednosti parametara  $\alpha$  i 5 vrijednosti parametra  $s$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $\alpha$  uz konstantnu vrijednost  $s$ .

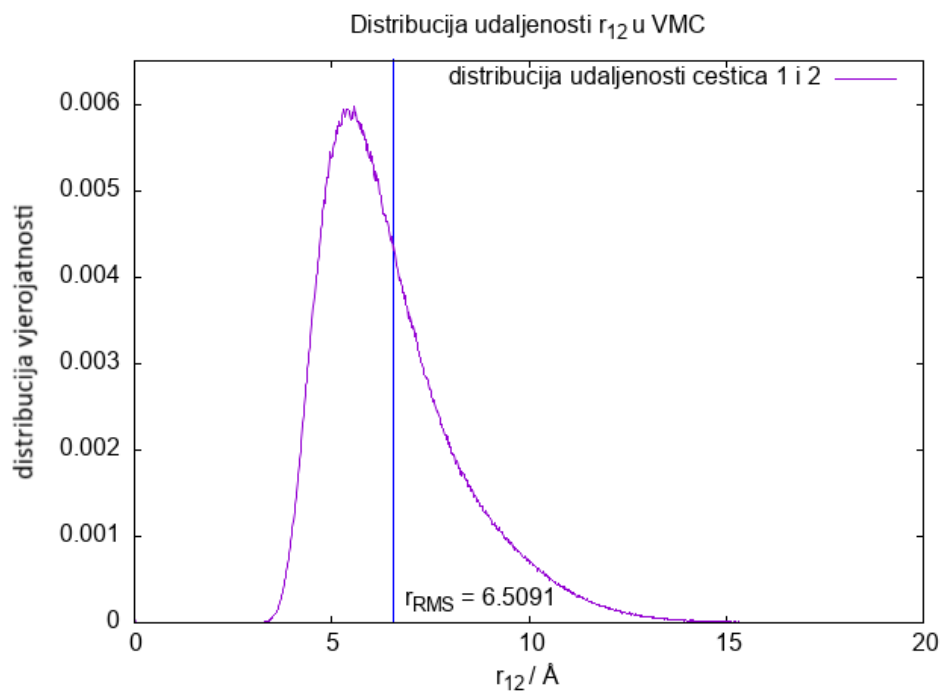


**Slika 18:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $\alpha$  i  $\gamma$ , uz konstantni parametar  $s$ . Simulacija je odrađena za 5 vrijednosti parametara  $\alpha$  i 10 vrijednosti parametra  $\gamma$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $\gamma$  uz konstantnu vrijednost  $\alpha$

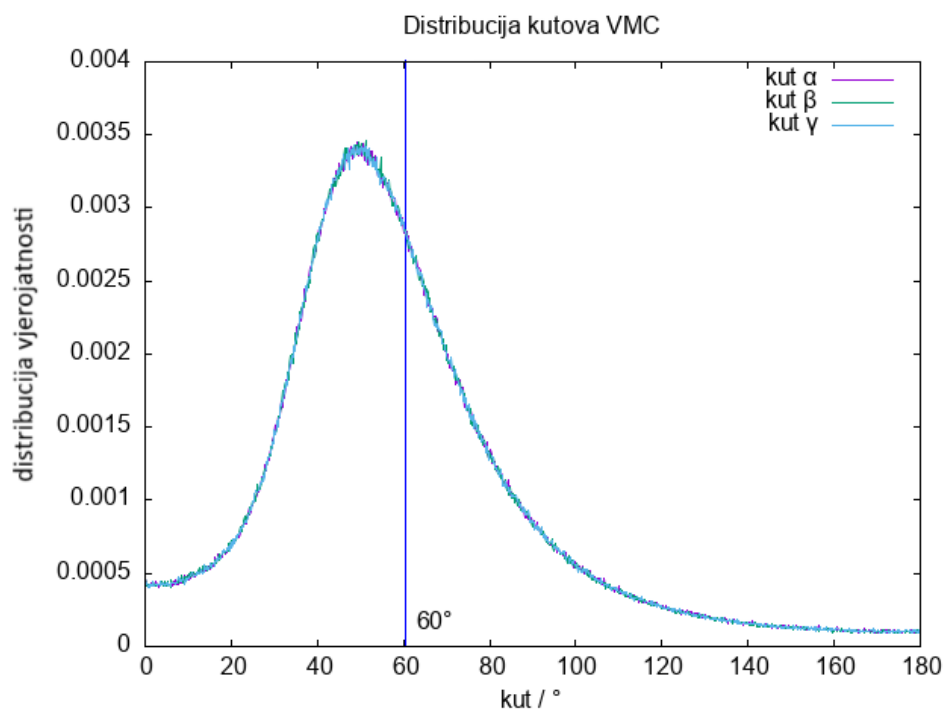
Iz dobivenih grafova 18, 17 i 16 vidi se da su početni parametri  $\alpha = 4.55\text{\AA}$ ,  $\gamma = 4.77$  i  $s = 0.3\text{\AA}^{-1}$  prilično dobro izabrani. Minimum energije VMC algoritma nalazimo negdje oko  $E_{\text{VMC}} = -5.00\text{K}$ . Na grafovima ga možemo iščitati pri približnim parametrima  $\alpha = 4.55\text{\AA}$ ,  $\gamma = 4.80$  i  $s = 0.30\text{\AA}^{-1}$ . Za detaljnije određivanje optimalnih parametara bilo bi dobro izvršiti više iteracija simulacije za različite parametre i još veću količinu koraka i blokova. Nažalost, to postaje vrlo zahtjevno za računalne resurse i vremenski budući da se radi u ugniježdenim petljama i budući da su parametri probne valne funkcije u međusobnoj zavisnosti. Veći broj šetača svakako doprinosi preciznosti i stabilnosti rezultata, no značajno usporava izvršavanje simulacije u svakom koraku. Na grafovima se vidi kako su već za 300 šetača greške relativno male i jasno je vidljivo kako energija doseže minimum za optimalne parametre. Na slikama 17 i 16 jasno je prikazano kako se linije spuštaju prema minimumu dok parametri  $s$ , odnosno  $\gamma$ , dosežu svoje optimalne vrijednosti, te kako se udaljavaju od minimuma nakon što parametri prelaze optimalne vrijednosti.

### 3.1.2 VMC distribucije

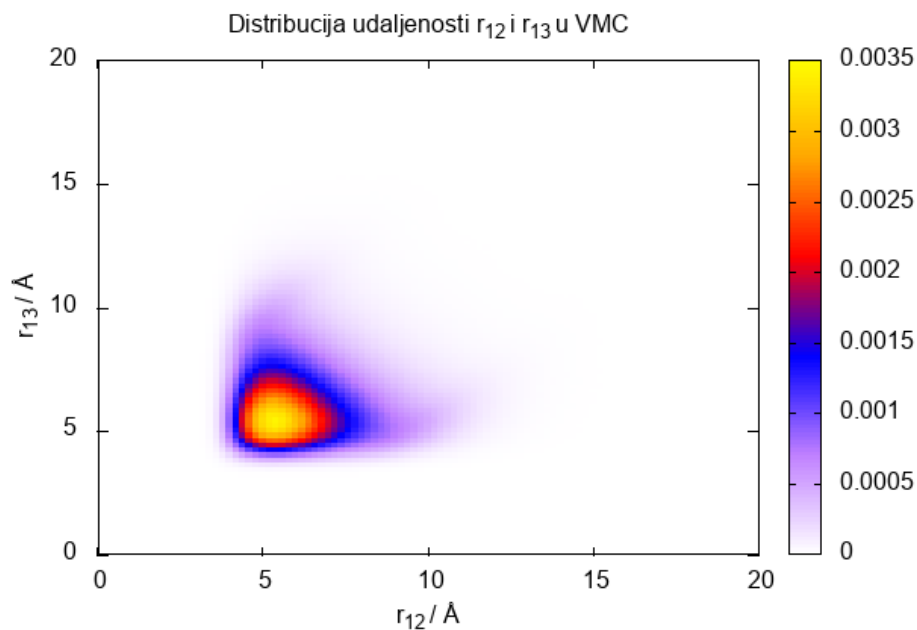
Osim ovisnosti energije o variranju parametara probne valne funkcije, također je zanimljivo proučiti distribucije šetača kako bismo analizirali fizički oblik koji trimer poprima u svom vezanom stanju. Budući da se radi o tri identične čestice očekujemo da će konfiguracija većine šetača u 2D ravnini jednostavno težiti jednakostraničnom trokutu. Na slikama 19, 20 i 21 prikazane su distribucije udaljenosti čestica  $r_{12}$ , kutova između  $r_{12}$  i  $r_{13}$ , te 2D projekcija distribucije vjerojatnosti šetača u ovisnosti o  $r_{12}$  i  $r_{13}$ , redom.



Slika 19: Distribucija udaljenosti  $r_{12}$  između čestica šetača

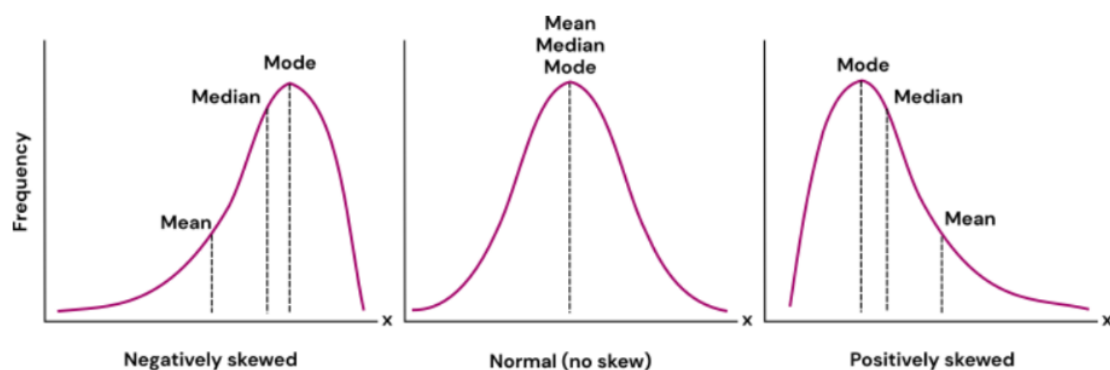


Slika 20: Distribucija kutova između udaljenosti čestica  $r_{12}$  i  $r_{13}$ , iscrtana za sva tri kuta.



**Slika 21:** Distribucija čestica šetača u međusobnoj ovisnosti parametara  $r_{12}$  i  $r_{13}$ .

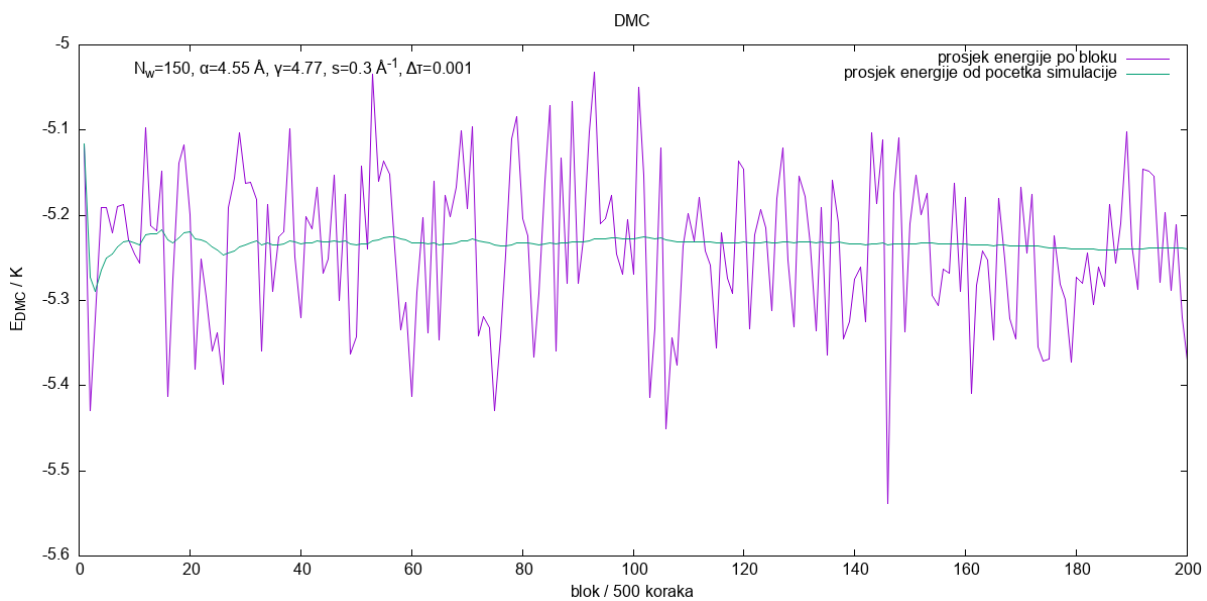
Na slici 20 iscrtana su sva tri kuta između triju čestica trimera. Očekivani kut između triju jednakih čestica je naravno  $60^\circ$ . Na slici vidimo da se sva tri kuta točno preklapaju što znači imaju jednake distribucije i teže jednakostraničnom trokutu. Naizgled može biti čudno što vrh razdiobe ne odgovara  $60^\circ$ , no valja imati na umu da se ne radi o simetričnoj razdiobi. Slično tomu, na slikama 19 i 21 vidi se da srednja vrijednost dana simulacijom,  $r_{12} = 6.5091\text{Å}$  ne odgovara vrhu razdiobe udaljenosti  $r_{12}$ . Na slici 22 vidi se matematička razlika koncepta moda, medijana i srednje vrijednosti razdiobe. Mod razdiobe odgovara najčešće mjerenoj vrijednosti, medijan točku koja dijeli populaciju na pola, dok je "mean" srednja vrijednost.



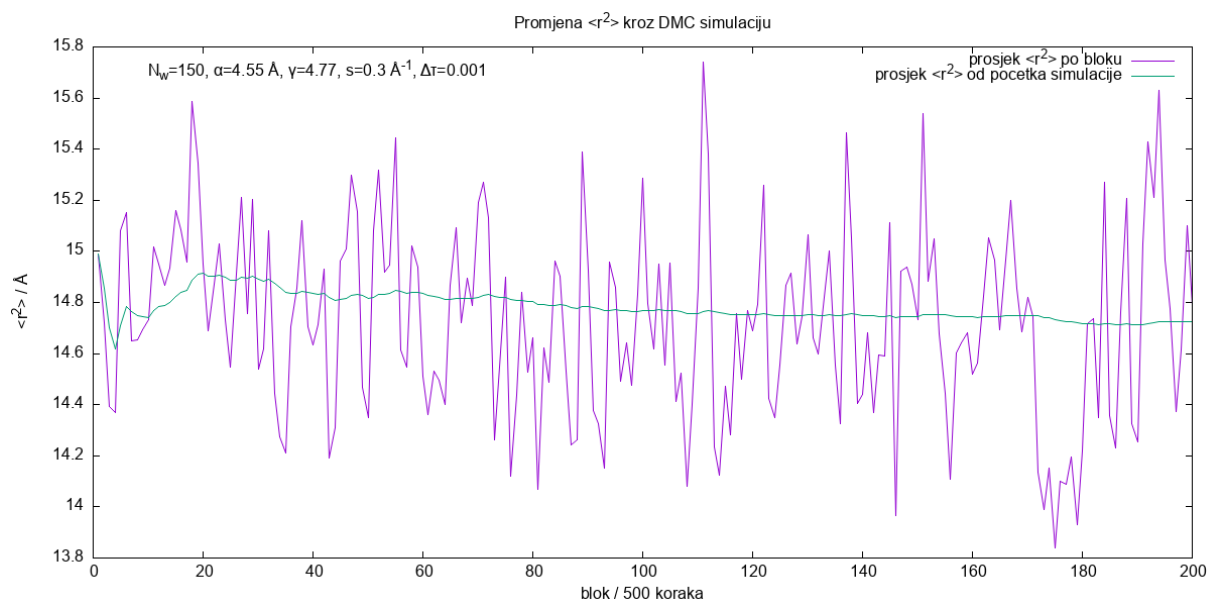
**Slika 22:** Mod, medijan i srednja vrijednost u pozitivno asimetričnim distribucijama. Slikovni materijal je preuzet s izvora [13]

### 3.2 Rezultati DMC algoritma

Nakon optimiziranja parametara valne funkcije varijacijskim Monte Carlom, ulazimo u difuzijski Monte Carlo algoritam. Očekivanje je da će DMC algoritam davati nižu energiju od one dobivene VMC algoritmom, budući da u teoriji matematički razvija sustav u njegovo osnovno stanje. Srednja energija dobivena DMC algoritmom iznosi  $E = -(5.239 \pm 0.006)K$ , što je niže od srednje energije dobivene za iste parametre navedene u rezultatima VMC algoritma, stoga odgovara teorijskom očekivanju. Na slici 23 vidi se stabilizacija srednje energije DMC algoritma kroz 200 blokova simulacije, iako s nešto većim oscilacijama od VMC algoritma. To može ukazati na neke računalne probleme i potencijalna područja unaprijeđenja. Naime, zbog esencijalnog mehanizma umnožavanja čestica, te vremenskog koraka  $\Delta\tau$  s kojim DMC algoritam operira, može doći do nestabilnosti i zadiranja simulacije u nepovoljne prostore iz kojih je teško brzo izići. Na slici 24 vidi se razvoj srednje udaljenosti između čestica. Iako se srednja vrijednost naizgled ustabilila u 200 blokova, i na ovom grafu vide se značajne oscilacije u vrijednosti tijekom toka simulacije. Srednja vrijednost udaljenosti čestica dobivene je kao  $\langle r^2 \rangle = (14.72 \pm 0.03)\text{Å}^2$ .



**Slika 23:** Srednja vrijednost energije u DMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 4\text{Å}$  i  $\epsilon = 12K$ .

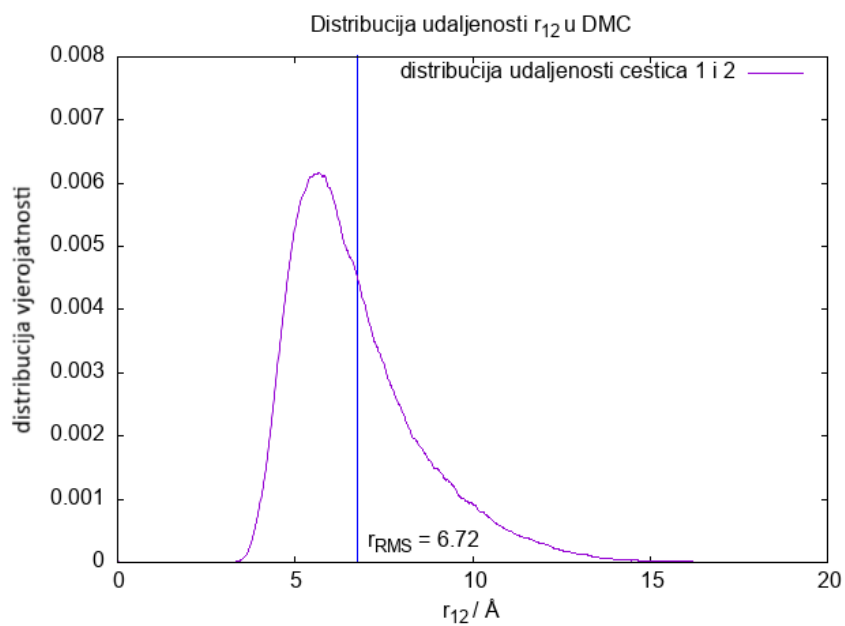


**Slika 24:** Srednja kvadratna vrijednost udaljenosti čestica u DMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 4\text{Å}$  i  $\epsilon = 12K$ .

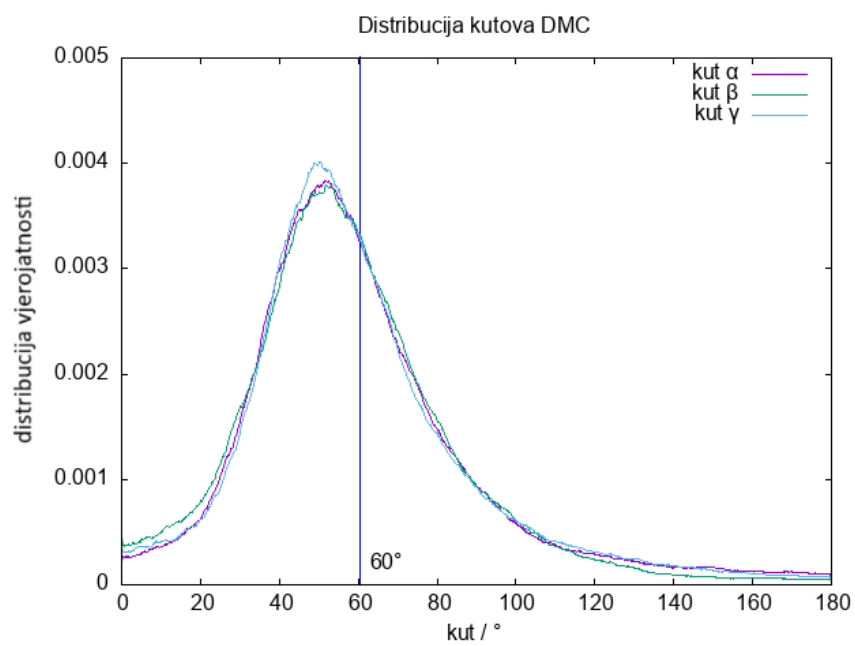
### 3.2.1 DMC distribucije

Na grafovima distribucija DMC simulacije vidi se da čestice još uvijek imaju dobar prostorni raspored, koji odgovara razdiobi iz VMC algoritma. Razdiobe ipak djeluju malo neurednije nego kod VMC-a. Na slici 26 vidi se da razdiobe triju kutova trimera ne odgovaraju toliko dobro kao na slici 20 kod VMC simulacije, slično kao što se primjećuje i na kretanjima srednjih vrijednosti kroz blokove simulacije. Simulacija je stabilna, no vjerojatno bi se mogla unaprijediti kako bi se postigla bolja pravilnost s manjim oscilacijama, primjerice značajnim povećanjem broja šetača (što bi značajno utjecalo na trajanje simulacija), te korištenjem čistih estimatora. Na slici 27 vidi se da je raspored čestica više raspršen nego kod VMC algoritma zbog difuzijskog člana.

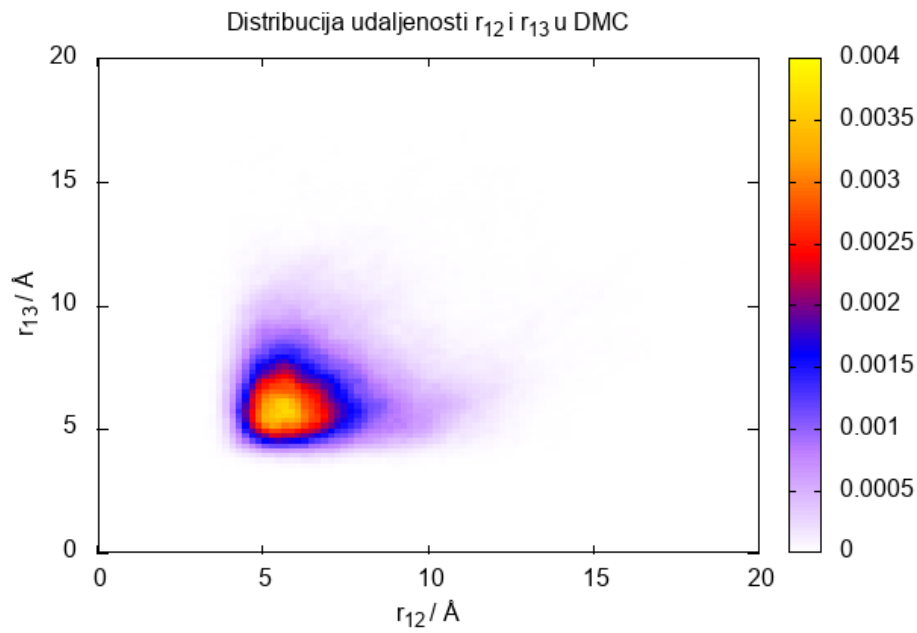




**Slika 25:** Distribucija udaljenosti  $r_{12}$  između čestica šetača

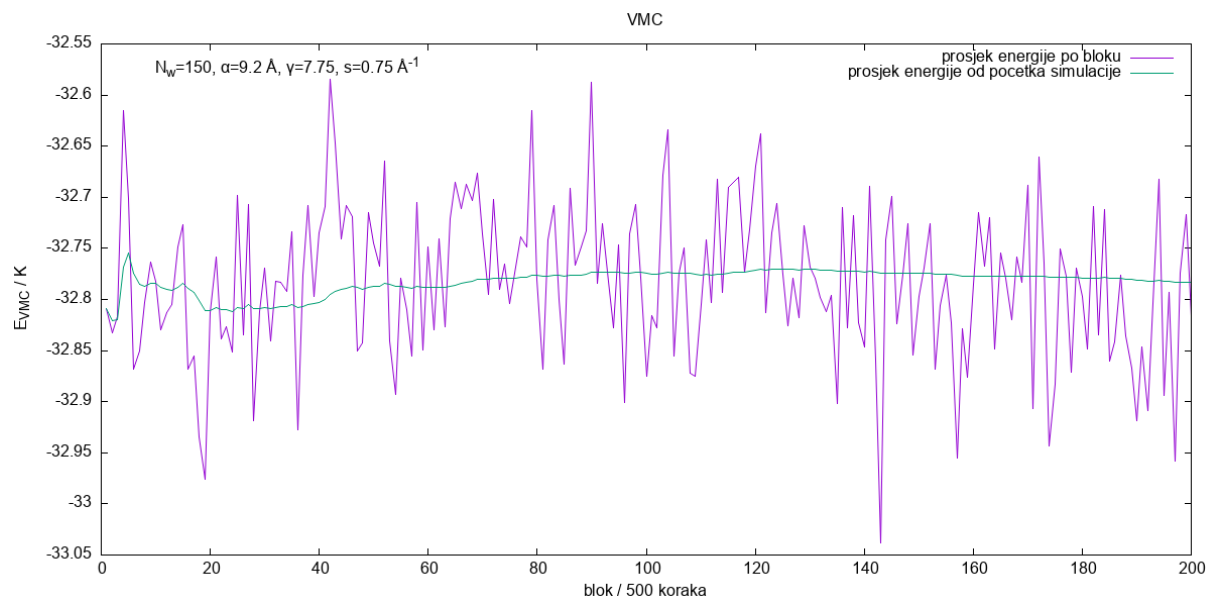


**Slika 26:** Distribucija kutova između udaljenosti čestica  $r_{12}$  i  $r_{13}$ , iscrtana za sva tri kuta.

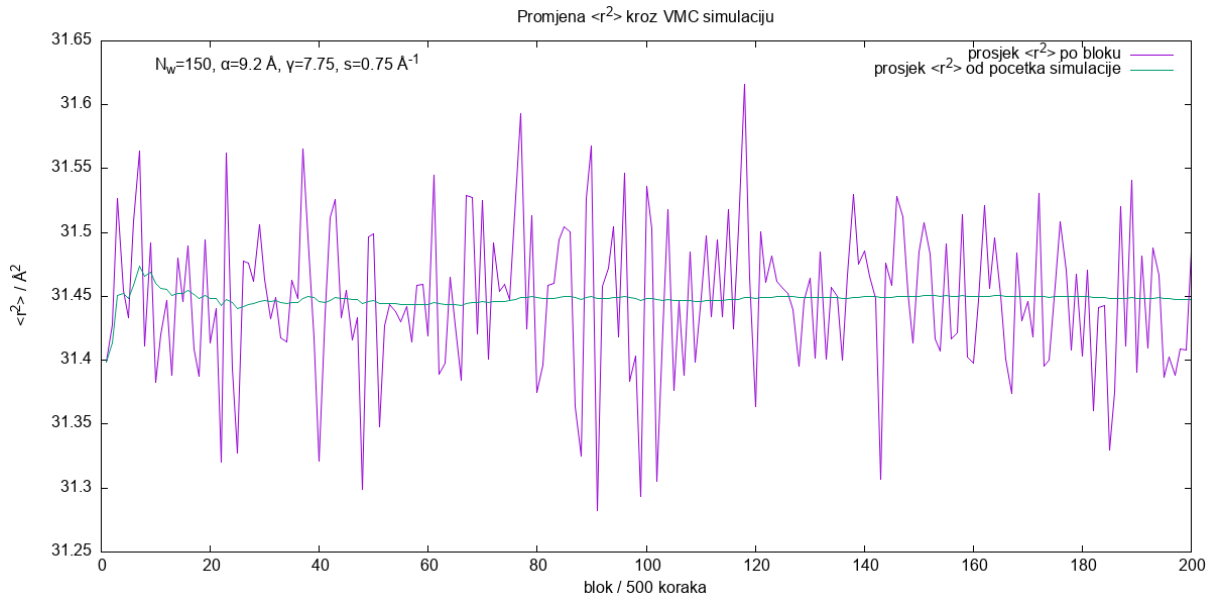


**Slika 27:** Distribucija čestica šetača u međusobnoj ovisnosti parametara  $r_{12}$  i  $r_{13}$ .

Prije daljnjeg diskutiranja rezultata DMC algoritma, pogledajmo drugi primjer potencijala, sa slike 13. Parametri izabranog potencijala sad su  $\sigma = 8\text{Å}$  i  $\epsilon = 20K$ , a početni parametri probne valne funkcije namješteni su na  $\alpha = 9.2\text{Å}$ ,  $\gamma = 7.75$  i  $s = 0.75\text{Å}^{-1}$ . Simulacija se vrši sa 150 šetača kroz 200 blokova po 500 koraka.

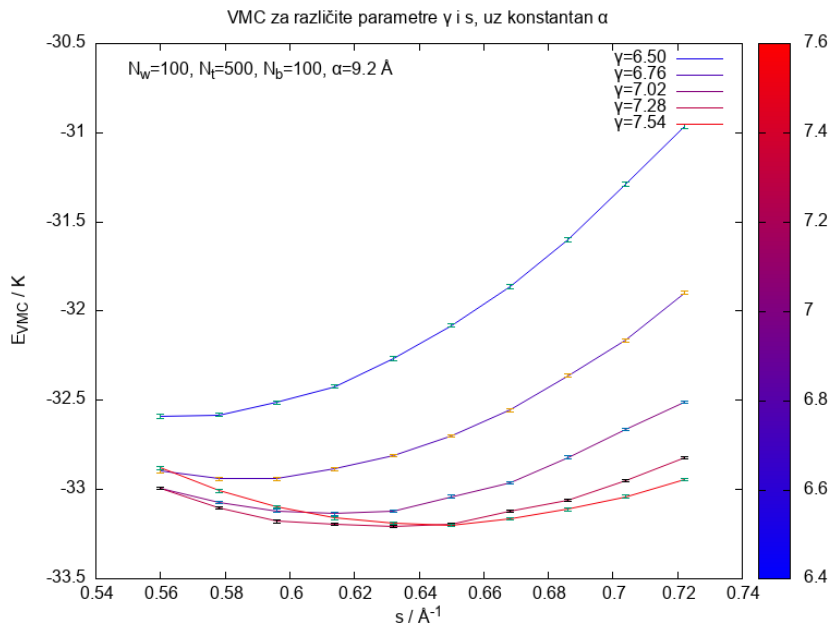


**Slika 28:** Srednja vrijednost energije u VMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 8\text{Å}$  i  $\epsilon = 20K$ .

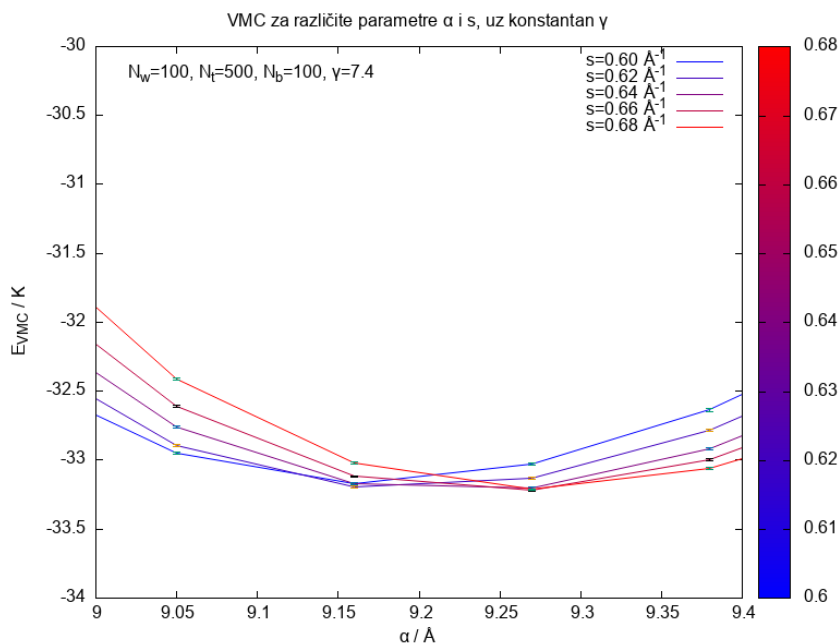


**Slika 29:** Srednja kvadratna vrijednost udaljenosti čestica u VMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal  $s$  parametrima  $\sigma = 8 \text{ Å}$  i  $\epsilon = 20 K$ .

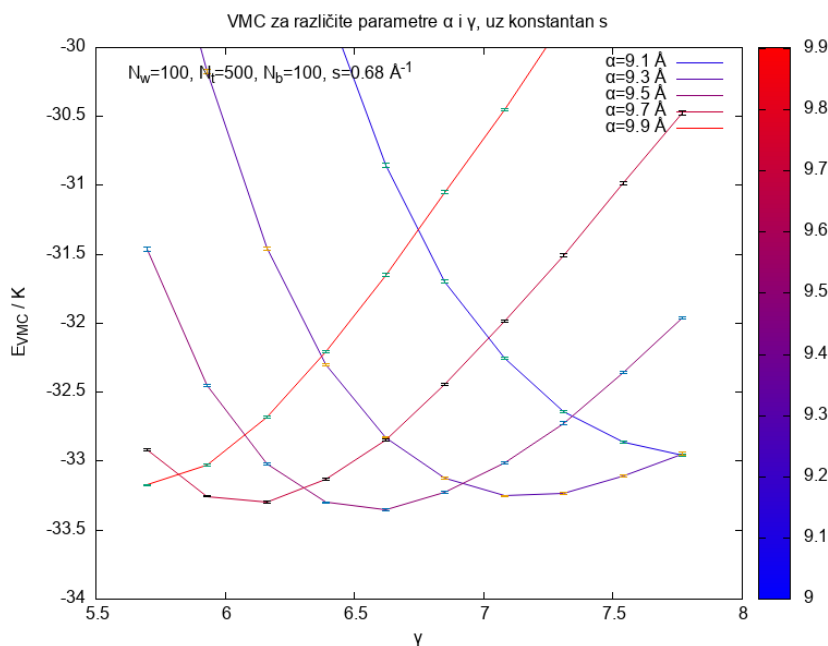
Variranjem parametara probne funkcije vidi se da su početni parametri za drugi potencijal približno dobro odabrani. Na slikama 30, 31 i 32 minimum energije, ali s najnižim standardnim devijacijama, nalazi se bliže parametrima  $\alpha = 9.2 \text{ Å}$ ,  $\gamma = 6.6$  i  $s = 0.64 \text{ Å}^{-1}$ . Ovdje su srednje vrijednosti dobivene kao  $E_{\text{VMC}} = (-32.783 \pm 5 \cdot 10^{-3}) K$  i  $\langle r^2 \rangle = (31.448 \pm 4 \cdot 10^{-3}) \text{ Å}^2$ , te je konačna dužina maksimalnog koraka šetača  $\Delta x_{\text{max}} = 0.881 \text{ Å}$ .



**Slika 30:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $s$  i  $\gamma$ , uz konstantni parametar  $\alpha$ . Simulacija je odrađena za 10 vrijednosti parametara  $s$  i 5 vrijednosti parametra  $\gamma$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $s$  uz konstantnu vrijednost  $\gamma$ .



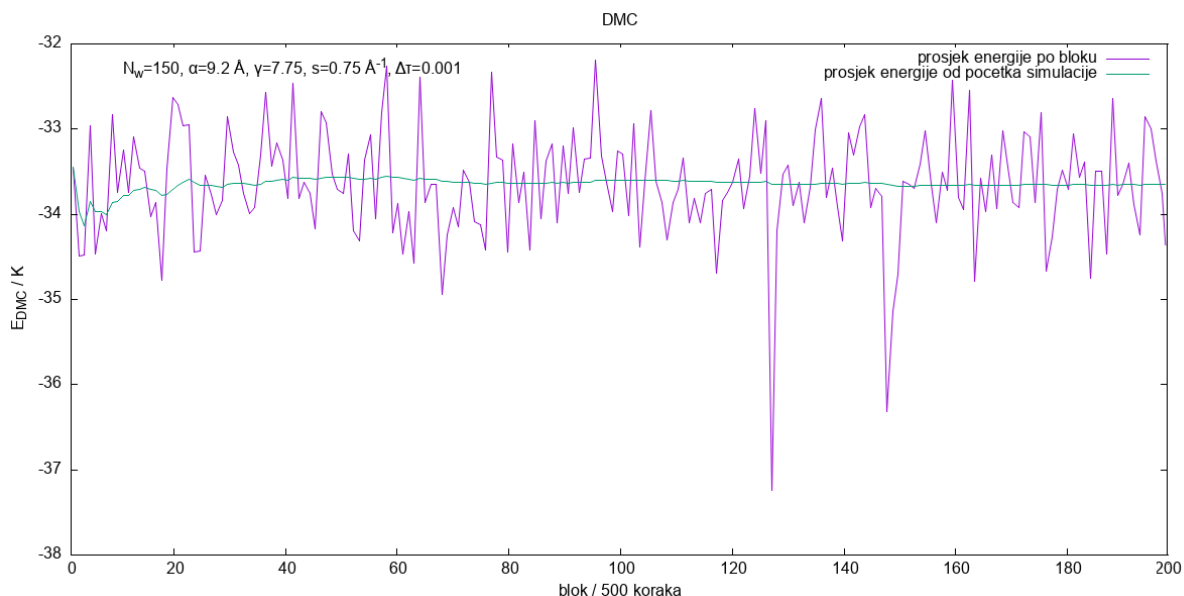
**Slika 31:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $\alpha$  i  $s$ , uz konstantni parametar  $\gamma$ . Simulacija je odrađena za 10 vrijednosti parametara  $\alpha$  i 5 vrijednosti parametra  $s$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $\alpha$  uz konstantnu vrijednost  $s$ .



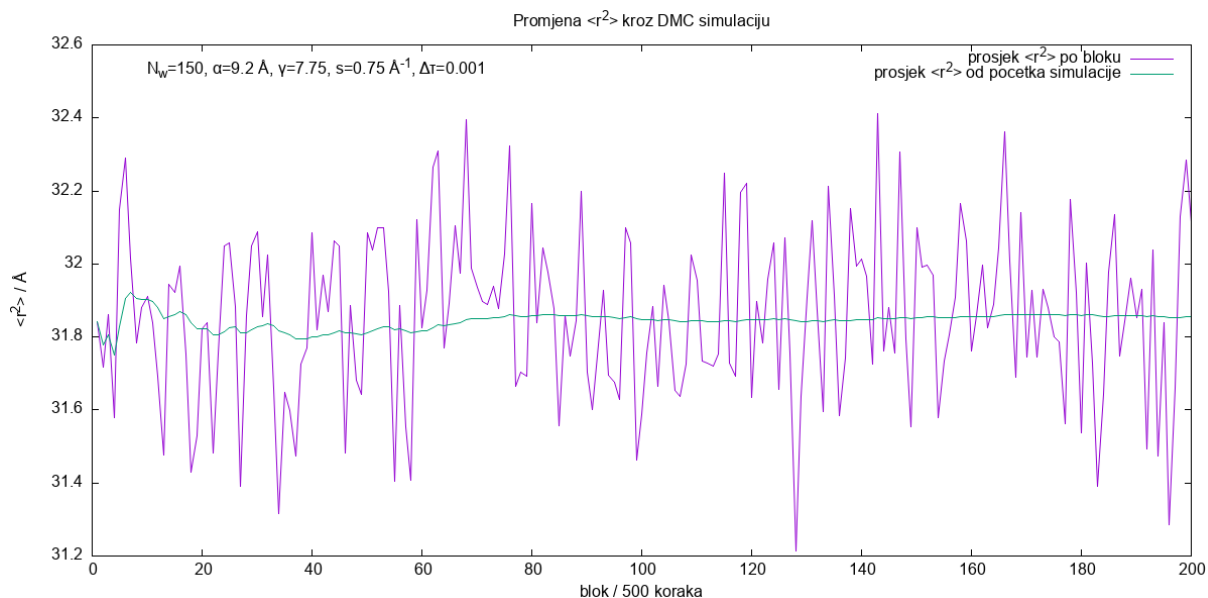
**Slika 32:** Ovisnost srednje energije VMC algoritma o parametrima  $\alpha$  i  $\gamma$ , uz konstantni parametar  $s$ . Simulacija je odrađena za 5 vrijednosti parametara  $\alpha$  i 10 vrijednosti parametra  $\gamma$ . Svaka linija na grafu prati ovisnost energije o parametru  $\gamma$  uz konstantnu vrijednost  $\alpha$ .

U usporedbi s prvim proučenim potencijalom, vidi se da što je sustav jače vezan, odnosno što je potencijalna jama dublja, to brže rep valne funkcije treba trnuti, to jest  $s$  mora rasti. Vidi se da je  $s$  za drugi potencijal, s dubljom jamom, veći od optimalnog parametra u prvom primjeru sa slabijim potencijalom, što potvrđuje teorijsku pretpostavku. Parametri  $\alpha$  i  $\gamma$  također rastu s dubinom jame  $\epsilon$  i parametrom  $\sigma$ .

Nakon VMC algoritma na zadani potencijal s optimiziranim parametrima valne funkcije opet primjenjujemo DMC algoritam. Simulacija se, kao i kod VMC, vrši sa 150 šetača kroz 200 blokova po 500 koraka.



**Slika 33:** Srednja vrijednost energije u DMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 8\text{\AA}$  i  $\epsilon = 20K$ .

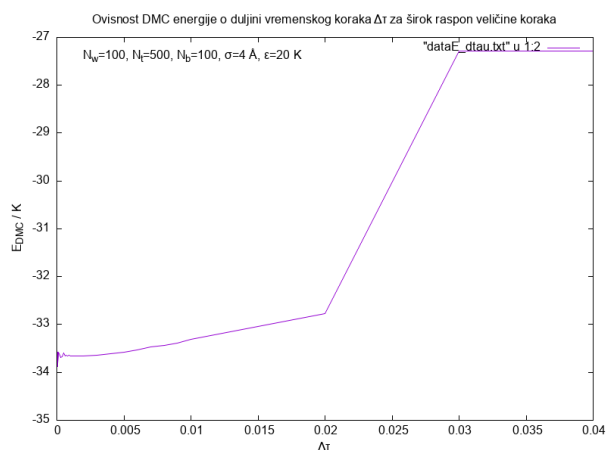


**Slika 34:** Srednja kvadratna vrijednost udaljenosti čestica u DMC simulaciji, po blokovima i od početka simulacije, za potencijal s parametrima  $\sigma = 8\text{\AA}$  i  $\epsilon = 20K$ .

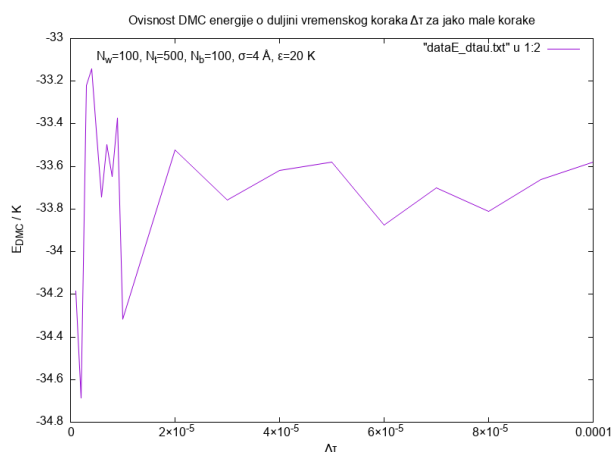
Ovdje su primjenom DMC algoritma srednje vrijednosti dobivene kao  $E_{\text{DMC}} = (-33.68 \pm 0.05)K$  i  $\langle r^2 \rangle = (31.86 \pm 0.02)\text{\AA}^2$ , što su opet niže energije od onih dobivenih VMC algoritmom, kao što je i očekivano. Ipak, opet su primjetne puno jače oscilacije i moguća koreliranost srednjih vrijednosti simulacije po blokovima nego što je slučaj kod VMC algoritma.

### 3.2.2 Procjena osnovnog stanja sustava

Parametar o kojem DMC algoritam jako značajno ovisi je korak u imaginarnom vremenu  $\Delta\tau$ . O njemu bi, prema formuli (2.70) trebala kvadratno ovisiti statistička greška procjene energije DMC algoritma od stvarne energije osnovnog stanja sustava  $E_0$ . Na grafu 35 promatra se ovisnost energije dobivene DMC algoritmom u ovisnosti o vremenskom koraku  $\Delta\tau$ . Ovisnost se istražuje simultano na nekoliko redova veličine koraka, kao što je prikazano na grafu 35. Naime, na priloženom grafu vidljivo je da vrijednost  $\Delta\tau$  ne smije biti niti prevelika niti premala. Razlog tomu je to što bi, za  $\Delta\tau$  koji bi bio previše mali, simulacija mogla previše oscilirati jer se prostor stanja presporo istražuje, to jest presporo trnu viša pobuđena stanja sustava. Primjer istraživanja vremenskog koraka na premalim redovima veličine može se identificirati na grafu 36. S druge strane, za preveliki vremenski korak  $\Delta\tau$  prestaje vrijediti aproksimacija komutativnosti (2.56) pa ne nalazimo očekivano ponašanje.



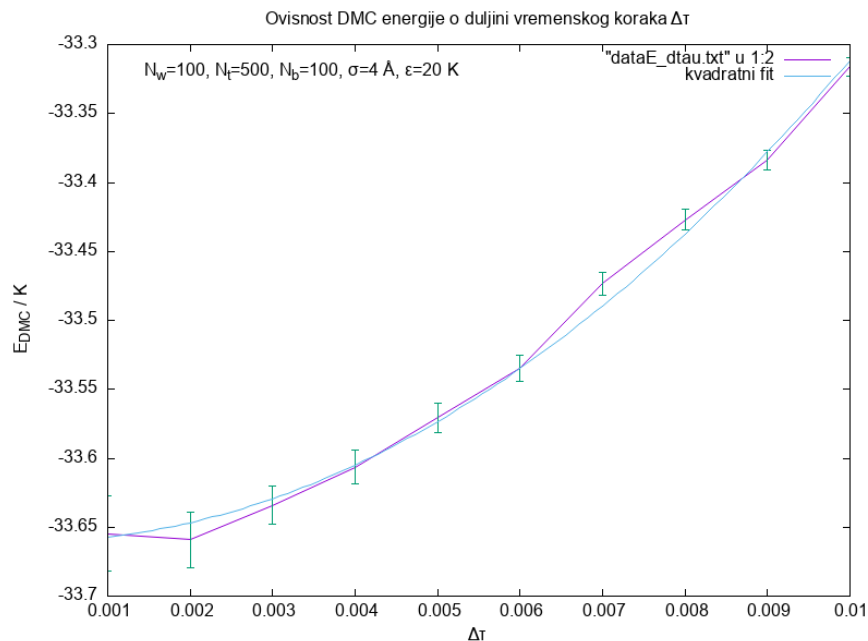
**Slika 35:** Ovisnost srednje energije dobivene DMC algoritmom o vremenskom koraku  $\Delta\tau$  za širok raspon redova veličine.



**Slika 36:** Ovisnost srednje energije dobivene DMC algoritmom o vremenskom koraku  $\Delta\tau$  za jako male korake.

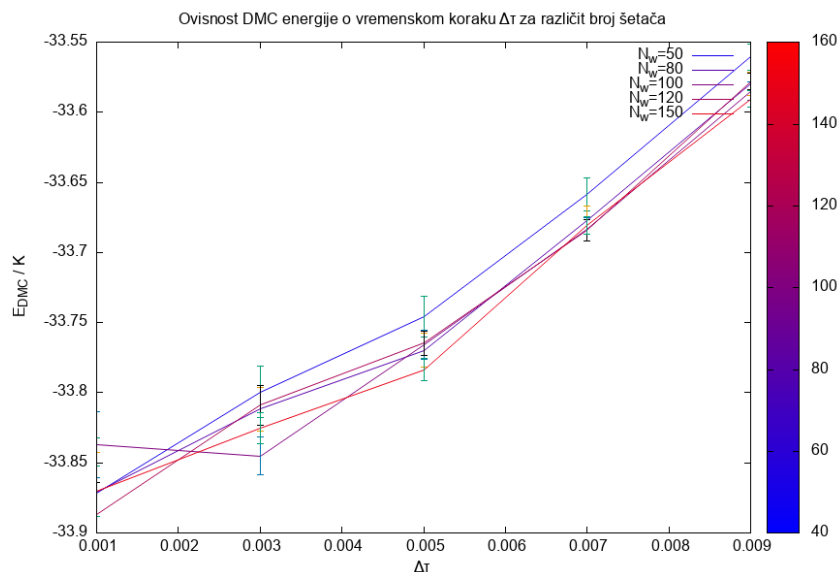
Ipak, između dvaju ekstrema u određenom rasponu veličina  $\Delta\tau$  energija poprima kvadratnu ovisnost o imaginarnom vremenskom koraku kakva je predviđena formulom (2.70). Kvadratni

fit dobivenih podataka prikazan je na slici 37, sa dobivenom procijenjenom vrijednosti osnovnog stanja trimera u zadanom potencijalu  $E_0 = (-33.661 \pm 0.003)K$ , te parametrom  $a = (3490 \pm 60)K$ , definiranim formulama (2.70) i (2.72).



**Slika 37:** Kvadratni fit ovisnosti energije dobivene DMC algoritmom o vremenskom koraku  $\Delta\tau$ .

Napokon, kad smo identificirali predviđenu kvadratnu ovisnost simulirane energije sustava o vremenskom koraku, preostaje istražiti kako broj šetača utječe na preciznost i jedinstvenost rezultata. Na slici 38 gornji graf prikazan je za više različitih vrijednosti početnog broja šetača u simulaciji. Na slici se vidi da vrijednosti rastom broja šetača konvergiraju istoj liniji, kao što je i očekivano budući da postoji realna vrijednost kojoj bi rezultati simulacije trebali težiti.



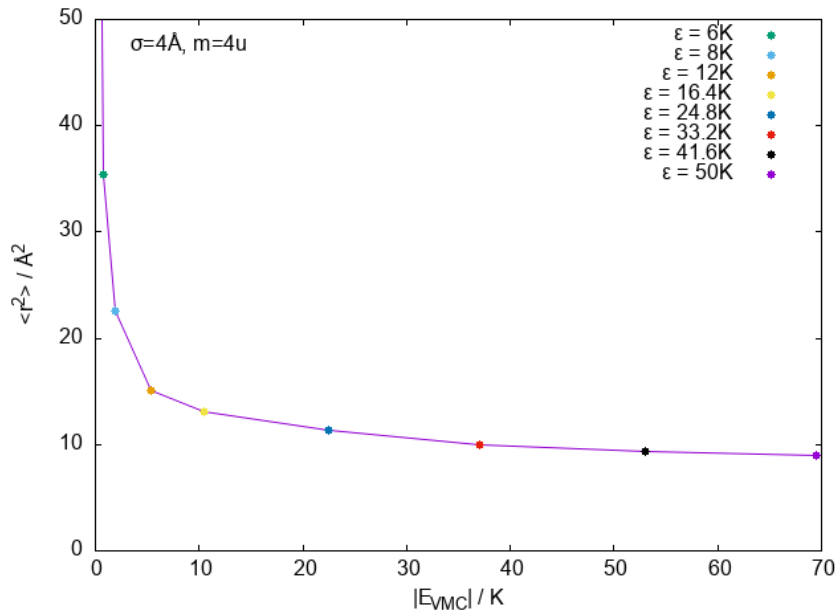
**Slika 38:** Utjecaj broja šetača na krivulju ovisnosti energije dobivene DMC simulacijom o vremenskom koraku  $\Delta\tau$ .

Rezultati DMC algoritma pokazuju da je on donekle stabilan i da zbilja snižava energiju sustava što ukazuje da je fizikalna implementacija algoritma smisljena. Ipak, fluktuacije i nepravilnosti unutar simulacije govore da ima i prostora za napredak. Bilo bi korisno raditi na identificiranju potencijalnih tehničkih i numeričkih problema koji dovode do nestabilnosti simulacije. Prema identificiranju problema u DMC simulaciji trebalo bi krenuti od VMC simulacije. Razdioba učitana iz VMC algoritma trebala bi odgovarati  $\psi^*(\vec{R})\Upsilon_0(\vec{R})$ . Trebalo bi procijeniti tu energiju DMC algoritmom sa isključenim grananjem i difuzijom, budući da su to glavni procesi koji dalje razvijaju stanje sustava prema osnovnom. Radi li dobro dio simulacije koji se bavi driftom, on bi trebao očuvati razdiobu dobivenu VMC algoritmom, budući da driftna sila (2.67), koja djeluje u smjeru gradijenta  $\psi(\vec{R})$ , odvlači difuzijski proces u područja gdje je  $\psi(\vec{R})$  značajan. Međutim, driftna sila također ima divergentan karakter koji u područjima gdje je  $\psi(\vec{R})$  zanemariv može uzrokovati nestabilnost simulacije ako nerealno razbaci šetače predaleko tako da je potreban ogroman broj malih vremenskih koraka kako bi se ponovno uspostavilo ravnotežno stanje. Također, korisno bi bilo istražiti metode za konstrukciju nekih bolje vođenih stohastičkih procesa koji bi, i dalje u duhu stohastičkih metoda, sofisticiranije odabirali koje šetače s nepovoljnim energijama treba reducirati, a koje ne.

### 3.3 Skaliranje energije i širine trimera

Nakon procjene osnovnog stanja sustava pomoću VMC i DMC metoda, može se dalje proučavati veza energija i širina promatranog sustava. Hiperradijus sustava  $\rho$  definiran je kao srednja udaljenost čestica od centra mase sustava, prema formuli 2.35, čiju se srednja kvadratnu vrijednost u ovom radu već prati kroz simulacije kao  $\langle \rho^2 \rangle \equiv \langle r^2 \rangle$ . Njegova vrijednost daje širinu promatranog klastera. Na slici 39 prikazana je međusobna ovisnost apsolutne vrijednosti energije dobivene VMC simulacijom i srednje vrijednosti kvadrata hiperradijusa, za različite dubine Lennard-Jones potencijala. Vidi se da što je sustav jače vezan, to je njegova širina manja, a što je sustav slabije vezan to njegova širina eksponencijalno raste. Za svaku točku na ovom grafu bilo je potrebno primjeniti VMC te varirati parametre funkcije kako bi se našla optimalna korelacijska funkcija koja daje minimum energije sustava. Točke na grafu mogle bi biti i preciznije, kad bi se uz veću računalu snagu mogao bolje istražiti prostor parametara koji daju optimalnu energiju.





**Slika 39:** Ovisnost apsolutne vrijednosti minimalne energije sustava i srednje kvadratne udaljenosti dobivene simulacijom za različite dubine potencijala  $\epsilon$ .

Kako bi međusobna ovisnost širine i energije bila jasnija, korisno je skalirati obje vrijednosti te ih predočiti na logaritamskim skalama. U svrhu skaliranja hiperradijusa uvodimo neke veličine karakteristične za sustav u Lennard-Jones potencijalu. Prva veličina je  $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$ , udaljenost između čestica za koju je potencijal minimalan ( $U_{LJ}(r_{\min}) = -\epsilon$ ) [14], te time Lennard-Jonesov potencijal (3.1) možemo pisati kao:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \epsilon \left[ \left( \frac{r_{\min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{\min}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

Druga karakteristična duljina koju uvodimo je van der Waalsov radijus  $R_{vdW}$ , koji se nalazi na točki izjednačavanja kinetičke energije i doprinosa potencijalne energije dugodosežnog privlačnog dijela Lennard-Jones potencijala:

$$E_T = \frac{\hbar^2}{2\mu R_{vdW}^2} = \frac{2\epsilon r_{\min}^6}{R_{vdW}^6} = E_V \quad (3.4)$$

gdje smo laplasijan aproksimirali sa izrazom  $1/r^2$ . Budući da u Lennard-Jones potencijalu promatramo interagirajuće parove čestica, uzimamo da je reducirana masa  $\mu = m/2$ , te uz pokratu:

$$C_\epsilon = \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \quad (3.5)$$

slijedi:

$$R_{vdW} = \sqrt{C_\epsilon r_{\min}^3} \quad (3.6)$$

Nakon što smo uveli karakteristične jedinice za sustav u Lennard-Jones potencijalu, možemo definirati širinu u bezdimenzionalnom obliku (koju ćemo prikazati na y osi) kao:

$$Y_r \equiv \frac{\langle r^2 \rangle}{R_{vdW}^2} \quad (3.7)$$

Budući da klasični sustav miruje u minimumu potencijala vrijedi  $\langle r^2 \rangle = r_{\min}^2$  pa konačno vrijedi:

$$Y_r = \frac{r_{\min}^2}{R_{vdW}^2} = \frac{r_{\min}^2}{C_\epsilon \cdot r_{\min}^3} = \frac{1}{C_\epsilon \cdot r_{\min}} \quad (3.8)$$

Preostalo je još skalirati energiju sustava. Budući da u trimeru imamo tri interagirajuća para čestica, minimalna potencijalna energija sustava jednaka je sumi potencijala interagirajućih parova, odnosno:

$$E_{\text{bind}} = 3 \cdot |U_{LJ}(r_{\min})| = 3\epsilon \quad (3.9)$$

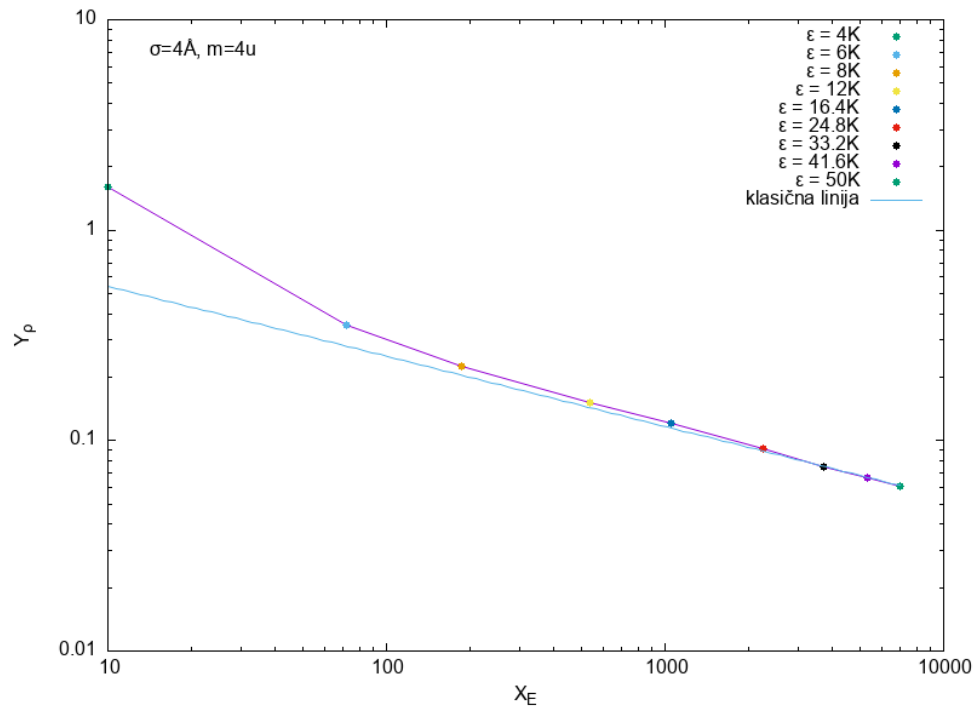
Definiramo skaliranu energiju koju ćemo prikazati na x-osi kao:

$$X_E = \frac{E_{\text{bind}}}{E_T} = \frac{3\epsilon \cdot 2\mu R_{vdW}^2}{\hbar^2} = \frac{3 \cdot 2m\epsilon C_\epsilon r_{\min}^3}{2\hbar^2} = \frac{3C_\epsilon^3 r_{\min}^3}{2} = \frac{3}{2Y_r^3} \quad (3.10)$$

Iz čega se dobije ovisnost  $X_E$  i  $Y_\rho$  koja predstavlja klasičnu liniju za trimere:

$$Y_\rho = \left( \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{X_E} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

Nakon skaliranja širine i energije sa grafa 39 možemo na logaritamskoj skali usporediti s klasičnom linijom (3.11):



**Slika 40:** Prikaz ovisnosti skalirane energije  $X_E$  o skaliranoj srednjoj kvadratnoj udaljenosti  $Y_\rho$  za različite sustave trimera s obzirom na dubinu potencijala  $\epsilon$ . Klasična linija je  $Y_\rho = [3/(2X_E)]^{1/3}$

Na grafu 40 vidi se prikaz međuovisnosti energije i širine sustava na logaritamskoj skali. Vidljivo je da za jako vezane sustave s velikom dubinom potencijala rezultati dobro prate klasičnu liniju (3.11). S druge strane, kod slabo vezanih sustava ulazimo u područje kvantne fizike te se tu rezultati odvajaju od klasične linije. Ipak, vidi se da rezultati i u tom području slijede istu liniju što ukazuje da bi mogla postojati univerzalna linija odnosa energije i širine za klaster tri čestice u 2D kao što je slično pokazano za klaster u 3D [15].

## 4 Zaključak

Cilj ovog rada bio je istražiti osnovno energijsko stanje vezanja kvantnog sustava od tri čestice, poznatog kao trimer, u Lennard-Jones potencijalu. Ovaj potencijal koristi se za modeliranje međudjelovanja neutralnih atoma ili molekula te se često primjenjuje u istraživanju kvantnih sustava niske energije. U ovom istraživanju primijenjene su dvije stohastičke metode: varijacijski Monte Carlo (VMC) i difuzijski Monte Carlo (DMC) algoritmi. Ove su metode odabrane zbog svoje sposobnosti da rješavaju kompleksne kvantne sustave za koje analitička rješenja nisu lako dostupna. Simulacija varijacijskog Monte Carlo algoritma dala je stabilne i realistične rezultate, te je primjenjena na nekoliko primjera Lennard-Jones potencijala s različitim parametrima  $\sigma$  i  $\epsilon$ , dok su dva analizirana detaljnije. Procjenjena je gornja granica vrijednosti energije osnovnog stanja prema varijacijskom teoremu (2.14) te su za oba potencijala određeni optimalni parametri probne korelacijske funkcije oblika (3.2).

Nakon dobivenih rezultata VMC simulacije, trebalo je primijeniti difuzijski Monte Carlo algoritam kako bi se sustav matematički razvio iz početnog u svoje osnovno stanje. Dobiven je rezultat koji konzistentno snižava energiju ispod VMC vrijednosti, no u većini slučajeva vrlo malo, u redu veličine  $10^{-1}$ K. Izgled DMC simulacije nešto više fluktuirala od VMC simulacije, no to je očekivano zbog djelovanja difuzijskog člana. Za veću preciznost bilo bi korisno značajno povećati početni broj šetača koji sudjeluju u simulaciji, te uvesti korištenje čistih estimatora kako bi se postigli precizniji rezultati u procjeni osnovnog energijskog stanja trimera [16]. Bilo bi korisno proširiti VMC simulaciju na veći broj parametara, što bi omogućilo precizniju identifikaciju optimalne kombinacije koja dovodi do minimalne energije. Oblik probne korelacijske funkcije također bi mogao biti složeniji, što bi uvelo još više parametara za istraživanje VMC algoritmom.

Na kraju je iz rezultata, dobivenih primjenom VMC i DMC algoritma na niz potencijala energija između  $\epsilon \in [4\text{K}, 50\text{K}]$ , istražena veza širine i energije tročestičnih sustava. Jako vezani trimeri dobro prate klasičnu liniju (3.11), dok za slabije vezane sustave postaju sve izraženiji kvantni efekti, te se vrijednosti odvajaju od klasične linije. Ipak, mjerenja i dalje slijede jedinstvenu liniju. Bilo bi korisno uložiti još vremena i računalnih resursa za nalaženje više minimuma uz optimalne parametre probnih valnih funkcija kako bi se bolje utvrdio izgled linije međuovisnosti širine i energije kvantnih trimera koju ocrtavaju mjerenja na grafu 40. Za potvrdu univerzalnosti odnosa skalirane širine i energije trimera u 2D trebalo bi istražiti još više različitih sustava te provjeriti strukturne karakteristike koristeći DMC algoritam s čistim estimatorima [16], što je bilo izvan opsega ovog rada.

## 5 Literatura

- [1] Leandra Vranješ Markić, Petar Stipanović: *Stohastičke simulacije u klasičnoj i kvantnoj fizici*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Splitu, 2016.
- [2] Leandra Vranješ Markić, Petar Stipanović: *Stohastičke simulacije u klasičnoj i kvantnoj fizici - 2.7.1 Analiza greške u Monte Carlo simulacijama*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Splitu, 2016.
- [3] Caio Vinícius Sousa Costa, Guilherme Carlos Carvalho de Jesus, Luiz Guilherme Machado de Macedo, Fernando Pirani, Ricardo Gargano: *A Detailed Study of Electronic and Dynamic Properties of Noble Gas–Oxygen Molecule Adducts*, *Molecules* 2022, 27, 7409.
- [4] That's Maths: The Monte Carlo Method, URL: <https://thatsmaths.com/2020/05/28/the-monte-carlo-method/> (17.9.2024.)
- [5] Jermaine Matthew: An introduction to Monte Carlo simulations using Python URL: <https://medium.com/@matthew1992/an-introduction-to-monte-carlo-simulations-using-python-46c07eb11b6d> (20.9.2024.)
- [6] GitHub - anacavar/2Dtrimer <https://github.com/anacavar/2Dtrimer>
- [7] H. F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* 10, 545 (1959).
- [8] R. M. Wilcox, *J. Math. Phys.* 8, 962 (1967).
- [9] S. A. Chin, *Phys. Rev. A* 42, 6991 (1990).
- [10] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, Brian P. Flannery: *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, 2002.
- [11] SI Units, URL: <https://www.nist.gov/pml/owm/metric-si/si-units> (20.9.2024.)
- [12] Geogebra, URL: <https://www.geogebra.org/> (20.9.2024.)
- [13] Ledidi - Measures of Central Tendency: Mean, Median and Mode, URL: <https://ledidi.com/academy/measures-of-central-tendency-mean-median-and-mode> (20.9.2024.)
- [14] Science Direct: Lennard-Jones Potential, URL: [https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/lennard-jones-potential#:~:text=The%20minimum%20of%20the%20LS,%2DJones%20\(LJ\)%20potential.](https://www.sciencedirect.com/topics/pharmacology-toxicology-and-pharmaceutical-science/lennard-jones-potential#:~:text=The%20minimum%20of%20the%20LS,%2DJones%20(LJ)%20potential.) (20.9.2024.)

- [15] Petar Stipanović, Leandra Vranješ Markić, Andrii Gudyma, Jordi Boronat: *Universality of size-energy ratio in four-body systems*, Nature 2019, 6289
- [16] Leandra Vranješ Markić, Petar Stipanović: *Stohastičke simulacije u klasičnoj i kvantnoj fizici - 4.4.2 Čisti estimatori*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Splitu, 2016.