

Přibližné metody I

Variační metoda

Kvantová chemie

Lekce 5

Osnova

1. Ritzova variační metoda a její použití v kvantové chemii
2. Metoda variačního Monte Carlo
3. (Metoda difúzního Monte Carlo)

Ritzova variační metoda

Ritzův variační princip

$$\hat{H}|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle \quad (E_0 < E_1 < \dots) \Rightarrow E_0 = \min_{\|\psi\|=1} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{\psi \in \mathcal{H} \setminus \{0\}} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Náznak „důkazu“ (čistě bodové a nedegenerované spektrum)

- $|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k |\varphi_k\rangle, \quad \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} |c_k|^2 = 1$
- $|c_0|^2 = 1 - \sum_{k=1}^{+\infty} |c_k|^2$
- $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} E_k |c_k|^2 = E_0 |c_0|^2 + \sum_{k=1}^{+\infty} E_k |c_k|^2 = E_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} (E_k - E_0) |c_k|^2$
 - $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0$
 - $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_0 \Leftrightarrow c_1 = c_2 = \dots = 0$

Ritzova variační metoda

Použití v kvantové chemii

- funkcionál energie (normované funkce!)
 - $\mathcal{E}(\psi) \equiv \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^*(1,2, \dots, N) \hat{H} \psi(1,2, \dots, N) d1 d2 \dots dN$
 - „funkce“ funkcí (funkce nekonečně mnoha proměnných)
- vázané extrémym
 - vazebná podmínka: $\langle \psi | \psi \rangle = 1$
- přibližná metoda?
 - zatím žádná aproximace, ale ...
 - variační problém není obecně řešitelný (analyticky ani numericky) → aproximace jsou tedy nutné

Ritzova variační metoda

Použití v kvantové chemii

- aproximace
 - $|\psi\rangle = |\psi(a_1, \dots, a_n)\rangle$, neboli $\psi = \psi(1, 2, \dots, N; a_1, \dots, a_n)$
 - zadaná funkce, neurčené (reálné) parametry
 - $\mathcal{E}(\psi) \rightarrow E(a_1, \dots, a_n)$, tedy funkce konečného počtu (reálných) proměnných
 - nelineární optimalizační problém (různé metody)
 - např. $|\psi\rangle = \sum_{k=1}^n c_k |\phi_k\rangle$
 - $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{j,k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}$, kde $H_{jk} = \langle \phi_j | \hat{H} | \phi_k \rangle$
 - $\sum_{j,k=1}^n c_j^* c_k S_{jk} = 1$, kde $S_{jk} = \langle \phi_j | \phi_k \rangle$
 - zobecněný problém kvadratického programování

Ritzova variační metoda

Technické potíže Ritzovy variační metody

- výpočet $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$
 - mnohorozměrný integrál: $\int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{H} \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int |\psi(\mathbf{x})|^2 \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{x})}{\psi(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \equiv \int |\psi(\mathbf{x})|^2 E_{\text{lok}}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$
 - obecně numericky (další aproximace)
- optimalizace funkcí mnoha proměnných
 - různé (přibližné) metody
 - lokální (gradientní)
 - globální (stochastické)
 - simulované žíhání
 - evoluční algoritmy
 - další bioinspirované algoritmy (hejnové)
- výpočetní náročnost

Metoda variačního Monte Carlo

Metoda Monte Carlo

- stochastická metoda pro výpočet mnohorozměrných integrálů typu $\int p(\mathbf{x})f(\mathbf{x})d\mathbf{x}$, $p(\mathbf{x}) \geq 0$
 - *Markovovy řetězce* generované z distribuce $p(\mathbf{x})$, $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_{\mathcal{M}}\}$, $\mathcal{M} \rightarrow +\infty$
 - např. *Metropolisův algoritmus*
 - počáteční „nástřel“ \mathbf{x}_1 (libovolný)
 - návrh změny $\mathbf{x}_\ell \rightarrow \mathbf{x}_{\ell+1}$
 - $\mathbf{x}_\ell \rightarrow \mathbf{x}_{\text{nový}} = \mathbf{x}_\ell + \Delta\mathbf{x}$
 - přijetí s pravděpodobností $p(\mathbf{x}_{\text{nový}})/p(\mathbf{x}_\ell)$: $\mathbf{x}_{\ell+1} = \mathbf{x}_{\text{nový}}$
 - jinak $\mathbf{x}_{\ell+1} = \mathbf{x}_\ell$
 - $\int p(\mathbf{x})f(\mathbf{x})d\mathbf{x} \approx \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{\ell=1}^{\mathcal{M}} f(\mathbf{x}_\ell)$

Metoda variačního Monte Carlo

- použití metody Monte Carlo k výpočtu $\int |\psi(\mathbf{x})|^2 E_{\text{lok}}(\mathbf{x})d\mathbf{x} \approx \frac{1}{\mathcal{M}} \sum_{\ell=1}^{\mathcal{M}} E_{\text{lok}}(\mathbf{x}_\ell)$

Metoda variačního Monte Carlo

Klady

- obecná vlnová funkce $\psi(\mathbf{x})$

Technické problémy

- stochastická metoda \rightarrow statistické neurčitosti
- problémy v závěrečné fázi optimalizace (gradientní metody)

Další problémy

- volba konkrétního tvaru vlnové funkce $\psi(\mathbf{x})$

Metoda difúzního Monte Carlo

Základní myšlenka

- nestacionární Schrödingerova rovnice v imaginárním čase

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \hat{H}|\psi(\tau)\rangle = -\hbar \frac{\partial|\psi(\tau)\rangle}{\partial \tau} \quad (\tau = it)$$

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} c_k(\tau)|\varphi_k\rangle, \quad \hat{H}|\varphi_k\rangle = E_k|\varphi_k\rangle, \quad E_0 < E_1 < \dots$$

$$c_k(\tau) = c_{k0} e^{-\frac{E_k \tau}{\hbar}}$$

$$|\psi(\tau)\rangle = \sum_{k=0}^{+\infty} c_{k0} e^{-\frac{E_k \tau}{\hbar}} |\varphi_k\rangle = e^{-\frac{E_0 \tau}{\hbar}} \left(c_{00} |\varphi_0\rangle + \sum_{k=1}^{+\infty} c_{k0} e^{-\frac{E_k - E_0 \tau}{\hbar}} |\varphi_k\rangle \right) \rightarrow c_{00} e^{-\frac{E_0 \tau}{\hbar}} |\varphi_0\rangle$$

- a její podobnost s (mnohorozměrnou) rovnicí difúze

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V\psi = i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V\psi = -\hbar \frac{\partial\psi}{\partial \tau} \quad \rightarrow \quad \frac{\hbar}{2m} \Delta\psi - \frac{V}{\hbar} \psi = \frac{\partial\psi}{\partial \tau}$$

- koncentrace modelové látky: $c = \psi$

- difúze: $D = \frac{\hbar}{2m}$

- chemická reakce 1. řádu: $k = -\frac{V}{\hbar}$

Metoda difúzního Monte Carlo

Implementace

- body náhodně rozložené v konfiguračním prostoru studovaného systému (\mathbb{R}^{3N}), chodci (walkers)
- cyklicky (přes všechny chodce)
 - difúzní pohyb
 - vznik/zánik
- a s delší periodou (tisíce cyklů)
 - dorovnání počtu chodců (referenční energie)
- v limitě nekonečného (velkého počtu) cyklů (imaginárního času) bude populace chodců v konfiguračním prostoru rozložena s hustotou odpovídající φ_0 (vlnová funkce základního stavu)
- energii základního stavu získáme (v limitě nekonečného počtu cyklů) např. z časové závislosti počtu chodců mezi dvěma dorovnáními: $N \sim e^{-\frac{E_0}{\hbar}\tau}$

Metoda difúzního Monte Carlo

Klady

- žádný apriorní předpoklad o vlnové funkci (velmi přesné výpočty)
- snadná paralelizace

Zápory

- stochastická metoda → statistické neurčitosti
- systematické chyby:
 - limita nekonečného (imaginárního) času, limita nulového kroku v (imaginárním) čase
 - další aproximace (započtení souběžné difúze a chemických reakcí)
- vlnová funkce musí být reálná a neměla by měnit v základním stavu znaménko (koncentrace)
 - dobře funguje pro bosony a rozlišitelné částice
 - potíže pro fermiony, speciální postupy
- vlnová funkce je reprezentována populací chodců ...
- a ti jsou rozloženi v konfiguračním prostoru s hustotou úměrnou φ_0 , pro výpočty ale potřebujeme φ_0^2 (případně analytickou formuli pro φ_0)

Konec lekce 5.