

Simulationsmethoden in der Physik 2

Jörg Main

Skript erstellt von Bernhard Grotz und Sebastian Macke

Teil 1: Monte-Carlo Methoden für Quantensysteme

Inhaltsverzeichnis

0.	Motivation	3
1.	Eindimensionales Monte-Carlo Verfahren mit Random Sampling	3
2.	Monte-Carlo Verfahren mit Importance Sampling	4
2.1	Importance Sampling bei eindimensionalen Integralen	4
2.2	Importance Sampling bei mehrdimensionalen Integralen	5
3.	Monte-Carlo Verfahren mit Metropolis-Algorithmus	5
3.1	Simple Sampling beim Metropolis-Algorithmus	5
3.2	Importance Sampling beim Metropolis-Algorithmus	5
3.3	Bemerkungen	6
4.	Zur Quantenmechanik	6
5.	Variationelles Quanten-Monte-Carlo Verfahren (VMC)	7
5.1	Implementierung des Quanten-Monte-Carlo Verfahren (VMC)	8
5.2	Beispiele	9
5.3	Verbesserungen	9
6.	Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DMC)	10
6.1	DMC ohne Importance Sampling	10
6.1.1	Herleitung der Ausgangsgleichung	10
6.1.2	Lösung der Ausgangsgleichung	11
6.2	DMC mit Importance Sampling	12
6.2.1	Herleitung der Ausgangsgleichung	12
6.2.2	Lösung der Ausgangsgleichung	13
6.2.3	Simulation auf dem Computer	14
6.2.4	Nachtrag: Normalverteilte Zufallszahlen	17
6.2.5	Anwendung: Das Helium-Atom	17
7.	Abschlussbemerkungen zu VMC und DMC	18
8.	Pfadintegral-QMC	20
9.	Referenzen	21

0. Motivation

Viele physikalische Probleme, die auf dem Computer simuliert werden, laufen auf die Lösung einer numerischen Quadratur $I = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$ hinaus.

Übliche Standardverfahren sind dabei Newton-Cotes Formeln (Trapezregel, Simpsonsche Regel, ...) oder Gauß Quadraturen. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass das Integral I durch eine Summe aus fest gewählten Stützstellen x_i mit festen Gewichten w_i (mit $\sum_i w_i = 1$) angenähert wird:

$$I \approx (x_2 - x_1) \sum_{i=1}^N w_i f(x_i)$$

Bei Newton-Cotes sind diese Stützstellen äquidistant mit einer Schrittweite h, bei einer Gauß Quadratur werden die Stützstellen und Gewichte so bestimmt, dass der Fehler minimal wird.

Beiden Verfahren gemeinsam ist, dass sich die durch eine bestimmte Formel erhaltene Näherung nicht durch eine nachträgliche Berechnung weiterer Stützstellen verbessern lässt.

Eine Möglichkeit, dieses Problem bei der Lösung eines Integrals zu umgehen, ist die Verwendung eines Monte-Carlo Verfahrens. Monte-Carlo Verfahren benutzen keine fest gewählten Stützstellen, sondern verwenden (je nach Verfahren durchaus unterschiedliche) Zufallszahlen.

Zusätzlich sind Monte-Carlo Verfahren vorteilhaft in ihren benötigten Rechenschritten, insbesondere bei höheren Dimensionen, z.B. im Vergleich mit Trapezregel in D Dimensionen:

$$h \sim N^{-\frac{1}{D}} \quad \Rightarrow \quad \text{Fehler} \sim h^2 \sim N^{-\frac{2}{D}} \quad \Rightarrow \quad \text{MC asymptotisch besser für } D > 4.$$

1. Eindimensionales Monte-Carlo Verfahren mit Random Sampling („simple sampling“)

Beim Random Sampling ist die Auswahl der Zufallszahlen nicht besonders gesteuert. Die Zahlen sind gleichverteilt im Intervall $[x_1, x_2]$. Das Integral wird angenähert durch

$$I \approx (x_2 - x_1) \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

Das Ergebnis lässt sich durch Hinzunahme weiterer Punkte $f(x_i)$ verbessern.

Die Standardabweichung vom Mittelwert ist $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$ mit $\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (f(x_i) - \bar{f})^2$.

Der Fehler verhält sich wie $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, unabhängig von der Dimension des Integrals.

Naives Random Sampling funktioniert gut für Integranden, die genügend glatt und auf beschränkten Gebieten definiert sind. Die Konvergenz ist langsam bei stark variierenden Integranden oder Funktionen, die sich bis ins Unendliche erstrecken.

2. Monte-Carlo Verfahren mit Importance Sampling

2.1 Importance Sampling bei eindimensionalen Integralen

Eine Verbesserung des Random Samplings ergibt sich durch die Verwendung einer anderen Verteilung $w(x)$ (anstatt der Gleichverteilung), mit $w(x) \geq 0$ und $\int_{x_1}^{x_2} w(x) dx = 1$. Dabei sind x_1 und x_2 beliebig gewählt. Sie können auch im Unendlichen liegen.

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{w(x) \cdot f(x)}{w(x)} dx$$

Nun wird eine monoton steigende, kumulative Verteilungsfunktion (die Stammfunktion von $w(x)$) eingeführt

$$y(x) = \int_{x_1}^x w(x') dx'.$$

Es gilt $y(x_1) = 0$ und $y(x_2) = 1$, dann ergibt sich I zu

$$I = \int_0^1 \frac{f(x(y))}{w(x(y))} dy,$$

mit $x(y)$ als Umkehrfunktion der kumulativen Verteilungsfunktion $y(x)$.

Das Integral lässt sich dann berechnen mit

$$I = \int_0^1 \frac{f(x(y))}{w(x(y))} dy \stackrel{MC}{\approx} \begin{cases} \frac{(x_2 - x_1)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{w(x_i)}, & \text{mit } x_i \text{ gemäß } w(x) \text{ verteilte Zufallszahlen} \\ \frac{(x_2 - x_1)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x(y_i))}{w(x(y_i))}, & \text{mit } y_i \text{ gleichverteilte Zufallszahlen in } [0,1] \end{cases}$$

Das Problem beim Importance Sampling ist die Erzeugung der Zufallszahlen x_i , die gemäß einer vorgegebenen Funktion $w(x)$ verteilt sind.

Es gibt einige spezielle Verteilungsfunktionen $w(x)$, z.B. die Normalverteilung,

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

die spezielle Bildungsregeln für die (nach ihr verteilten) Zufallszahlen hat (siehe 6.2.4).

Für eine beliebige (eindimensionale) Verteilung $w(x)$ lassen sich die Zufallszahlen x_i durch Transformation von in $[0,1]$ gleichverteilten Zufallszahlen erzeugen.

$x_i = x(y_i)$, mit $x(y)$ als Umkehrfunktion der kumulativen Verteilungsfunktion.

$y(x_i) = y_i = \int_{x_1}^{x_i} w(x') dx' = \Phi(x_i)$, mit $\Phi(x_i)$ als Gaußsches Fehlerintegral. Man erhält x_i durch

Lösung von $\Phi(x_i) = y_i$.

2.2 Importance Sampling bei mehrdimensionalen Integralen

$$\int_{G \subset \mathbb{R}^N} f(\underline{x}) d^n x \stackrel{MC}{\approx} \begin{cases} \frac{V(G)}{N} \sum_{i=1}^N f(\underline{x}_i), \underline{x}_i \text{ gleichverteilt in } G \\ \frac{V(G)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\underline{x}_i)}{w(\underline{x}_i)}, \text{ mit Punkten } \underline{x}_i, \text{ die gem\u00e4\u00df der Funktion } w(\underline{x}_i) \geq 0 \\ \text{mit } \int_G w(\underline{x}) d^n x = 1 \text{ zuf\u00e4llig verteilt sind.} \end{cases}$$

Bei einer mehrdimensionalen Verteilung $w(\underline{x})$ ergibt sich i.A. das Problem, dass es keine kumulative Verteilungsfunktion gibt, mit deren Hilfe sich die \underline{x}_i aus einer oder mehreren gleichverteilten Zufallszahlen y_i generieren lassen.

3. Monte-Carlo Verfahren mit Metropolis-Algorithmus

Einen Ausweg aus dem oben genannten Problem bildet die Anwendung des Metropolis Algorithmus. Hier wird die Auswahl zuf\u00e4lliger St\u00fctzstellen durch einen Random Walk im Gebiet G ersetzt.

3.1 Simple Sampling beim Metropolis-Algorithmus

Zu Beginn wird ein Startpunkt in G gew\u00e4hlt: $\underline{x}_1 \in G$.

Jeder Walk wird nur dann akzeptiert, wenn er innerhalb G bleibt, sonst bleibt der Walker an der alten Position stehen.

$$\underline{x}_{i+1} = \begin{cases} \underline{x}_i + \underline{\delta}, \text{ mit } \underline{\delta} = (\delta_1, \dots, \delta_N) \text{ und } \delta_i \text{ gleichverteilte Zufallszahlen in } [-\Delta, \Delta] \\ \text{oder gau\u00dfverteilte Zufallszahlen, falls } \underline{x}_i + \underline{\delta} \in G \\ \underline{x}_i \text{ sonst; } i=1, 2, 3, \dots, N \end{cases}$$

F\u00fcr $N \rightarrow \infty$ f\u00fcllt der Random Walk das Gebiet G gleichm\u00e4\u00dfig aus und es gilt:

$$I = \int_{G \subset \mathbb{R}^n} f(\underline{x}) d^n x \approx \frac{V(G)}{N} \sum_{i=1}^N f(\underline{x}_i),$$

mit \underline{x}_i als Punkten des Random Walks.

3.2 Importance Sampling beim Metropolis-Algorithmus

Eine Verteilungsfunktion $w(\underline{x})$ wird durch die Akzeptanz der Walker ber\u00fccksichtigt. Ein Walk in einen Bereich mit niedriger Dichte $w(\underline{x})$ wird mit geringerer Wahrscheinlichkeit akzeptiert als ein Walk in einen Bereich hoher Dichte.

F\u00fcr die Wahrscheinlichkeit f\u00fcr einen \u00dcbergang von \underline{x} nach \underline{x}' gilt aus Symmetriegr\u00fcnden

$$P_{\text{trial}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = P_{\text{trial}}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}),$$

da es sich um einen Random Walk handelt. Nur die Akzeptanzwahrscheinlichkeit wird gesteuert, nicht der Versuch, d.h.

$$P_{accept}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') \neq P_{accept}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}).$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeiten für die Übergänge sind

$$P(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = P_{trial}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P_{accept}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}')$$

$$P(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) = P_{trial}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P_{accept}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x})$$

Die Gleichgewichtsbedingung oder auch detailed balance ist

$$w(\underline{x})P(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = w(\underline{x}')P(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}).$$

Dies ist eine hinreichende, aber keine notwendige Bedingung.

Beim Metropolis-Algorithmus wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit als

$$P_{accept}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \min \left\{ 1, \frac{w(\underline{x}')}{w(\underline{x})} \right\}$$

gewählt. Dies ist nicht eindeutig, da es eine Vielzahl an Alternativen zum Metropolis-Algorithmus gibt.

Das Integral ergibt sich damit zu

$$I \approx \frac{V(G)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(\underline{x}_i)}{w(\underline{x}_i)},$$

mit \underline{x}_i Punkte des modifizierten Random Walks.

3.3 Bemerkungen

Falls jeder Punkt $\underline{x}' \in G$ von jedem Punkt $\underline{x} \in G$ aus erreichbar ist, heißt der Random Walk ergodisch. Ergodizität ist Bedingung für das Erreichen des Gleichgewichts und damit für die Konvergenz des Metropolis-Algorithmus.

Bei einer scharf lokalisierten Verteilungsfunktion $w(\underline{x})$ bewegt sich der Walker „zielstrebig“ (nicht wirklich „randomartig“) in das Gebiet hoher Dichte.

Anwendungen in der Physik sind Gebiete, in denen hochdimensionale Integrale auftreten, z.B. in der statistischen Mechanik oder der Quantenmechanik.

4. Zur Quantenmechanik

Bei sehr großen Quantensystemen begnügt man sich häufig mit der Berechnung des Grundzustandes

$$E_0: \quad \hat{H} \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

Zur Berechnung des Grundzustandes wird das Variationsprinzip benutzt:

Sei nun E_0 die Grundzustandsenergie eines Quantensystems und Ψ_T eine beliebige, bekannte Testwellenfunktion. Dann gilt:

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle \geq E_0.$$

Zum Beweis:

Ψ_T wird als Linearkombination der Eigenzustände $\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle$ des Hamiltonoperators geschrieben

$$\Psi_T = \sum_n c_n \Psi_n, \text{ mit } \sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Dann gilt

$$\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \sum_{n,n'} c_n^* c_n \underbrace{\langle \Psi_{n'} | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{E_n \delta_{nn'}} = \sum_n \underbrace{|c_n|^2}_{\geq E_0} E_n \geq \sum_n \underbrace{|c_n|^2}_{=1} E_0 = E_0.$$

q.e.d.

Die Idee für das Variationsprinzip ist, dass eine Schar von Testwellenfunktionen betrachtet wird, die von einem oder mehreren Variationsparametern P_1, \dots, P_n („Stellschrauben“) abhängen.

$$\Psi_T = \Psi_T(x, P_1, \dots, P_n)$$

Das Minimum $E = \min_{\{P_1, \dots, P_n\}} \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle$ ist dann eine Approximation (oder obere Schranke) an die Grundzustandsenergie E_0 .

Das Integral $\langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle$, also der Erwartungswert, lässt sich durch Monte-Carlo-Integration berechnen:

$$E_T = \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \int d\underline{x} \Psi_T^*(\underline{x}) \hat{H} \Psi_T(\underline{x}) = \int d\underline{x} \underbrace{|\Psi_T(\underline{x})|^2}_{\substack{\text{mit } \Psi_T \text{ als} \\ \text{Verteilungsfunktion für} \\ \text{Importance Sampling}}} \underbrace{\frac{\hat{H} \Psi_T(\underline{x})}{\Psi_T(\underline{x})}}_{\substack{\text{"lokale Energie"} \\ \text{(möglichst analytisch)}}} = \int d\underline{x} |\Psi_T(\underline{x})|^2 E_L(\underline{x})$$

5. Variationelles Quanten-Monte-Carlo Verfahren (VMC)

Beim Variationellen Quanten-Monte-Carlo Verfahren (VMC) wird die Grundzustandsenergie E_{VMC} als Approximation (obere Schranke) an die Grundzustandsenergie E_0 berechnet.

Dazu wird die lokale Energie $E_L(\underline{x}) = \frac{\hat{H} \Psi_T(\underline{x})}{\Psi_T(\underline{x})}$ bestimmt.

Diese Energie kann häufig analytisch berechnet werden.

$$E_{VMC} \text{ ist dann } E_{VMC} = \min \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\underline{x}_i) = \min \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\hat{H} \Psi_T(\underline{x}_i)}{\Psi_T(\underline{x}_i)}$$

Eine Normierung von Ψ_T ist bei dieser Rechnung nicht erforderlich.

Mit $E_{VMC} = \min \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(\underline{x}_i)$ ist die Minimierung bezüglich aller Variationsparameter gemeint; die Berechnung der Energie erfolgt für verschiedene Werte dieser Parameter.

Der Random Walk wird mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{\text{accept}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \min \left\{ 1, \frac{|\Psi_T(\underline{x}')|^2}{|\Psi_T(\underline{x})|^2} \right\} \text{ akzeptiert.}$$

5.1 Implementierung des Quanten-Monte-Carlo Verfahren (VMC)

Zur Reduzierung statistischer Fehler sollten mehrere Walker (ca. 100) gewählt werden.

Die lokale Energie E_L sollte nach jedem Schritt aller Walker über alle Walker gemittelt werden.

Der Verlauf ist dann

1. Initialisierung der Walker
2. Random Walk (zunächst ohne Berechnung der lokalen Energie) bis die Walker eine Gleichgewichtsverteilung annehmen.
3. Random Walk mit Berechnung der lokalen Energie

Mittelung der Energie über alle Walker und alle Schritte ($i = 1, \dots, N$) des Random Walks

$[N \sim 10^3 - 10^4]$

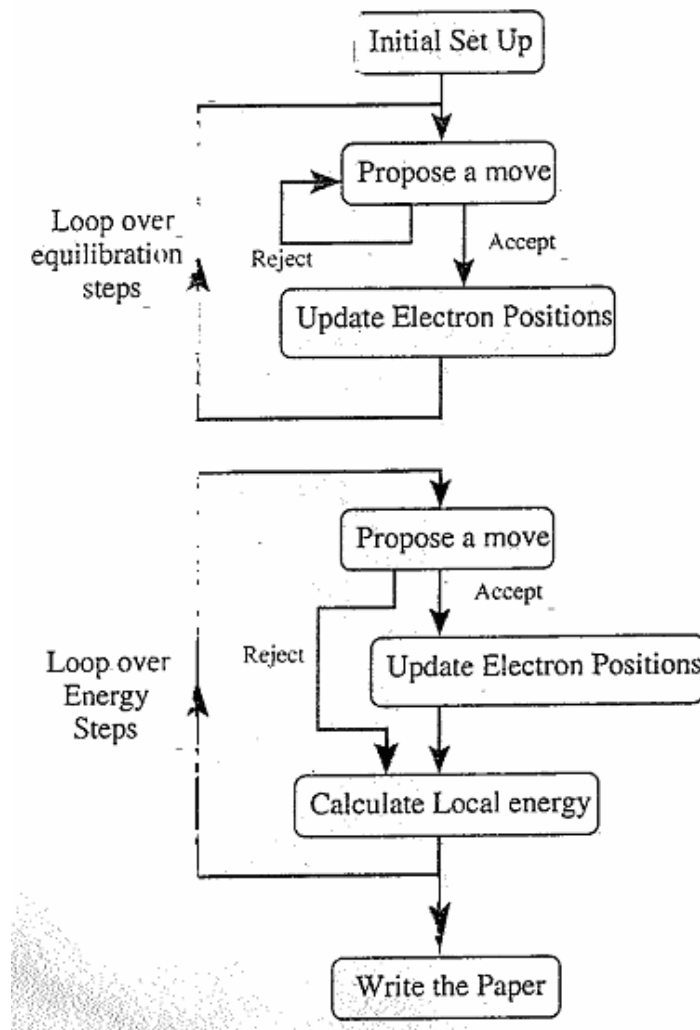


Abbildung 1: Flussdiagramm des VMC aus [1]

Die Genauigkeit der berechneten Energie E_{VMC} hängt von der geeigneten Wahl der Testfunktion Ψ_T ab.

5.2 Beispiele

(a) Bosonisches Vielteilchensystem mit 2-Körper-Wechselwirkung

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i + \sum_{i<j} V(r_{ij} = |r_i - r_j|) \quad (\text{in atomaren Einheiten})$$

Ansatz für Testwellenfunktion $\Psi_T(x) = e^{-\sum_{i<j} u(r_{ij})}$ (Jastrow, 1955)

Mit z.B. $u(r) = \frac{A}{r} \left(1 - e^{-r/F}\right)$ und A, F Variationsparameter

(b) Fermionische Vielteilchensysteme: Mehrelektronenatome

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Pauli-Prinzip, Gesamtwellenfunktion muss antisymmetrisch sein bei Austausch zweier Teilchen \rightarrow Slater-Determinante

n=1: Wasserstoff $\Psi_T(r) = \Psi_T(r = |r|) = e^{-\alpha r}$

n=2: Helium

Im Grundzustand sind beide Elektronen im selben Orbital und haben die Spins up und down ($\uparrow\downarrow$).

\rightarrow Die Ortswellenfunktion ist symmetrisch

$$\Psi_T(r_1, r_2) = \Psi_T(r_1 = |r_1|, r_2 = |r_2|, r_{12} = |r_1 - r_2|)$$

Einfachster Ansatz: $\Psi_T(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha(r_1+r_2)}$

Besser: $\Psi_T(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} \underbrace{e^{\frac{r_{12}}{2(1+\beta r_{12})}}}_{\text{Jastrow-Faktor (für Spins } \uparrow\downarrow)}$

Beachte: Auch mit dem Jastrow-Faktor liefert VMC kein exaktes Ergebnis für den Grundzustand des Heliumatoms.

(c) Moleküle (in Born-Oppenheimer-Näherung)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|d_{\alpha} - d_{\beta}|}$$

5.3 Verbesserungen

Erinnerung/Motivation:

Die Zeitentwicklung eines Wellenpaketes sei $\Psi(t)$. Das zugehörige Zeitsignal ist dann

$$c(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle.$$

Dabei ist $\Psi(x, t)$ die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \hat{H} \Psi(x, t)$$

Eine formale Lösung ergibt sich durch die Entwicklung der Wellenfunktion nach den stationären Energiezuständen $\Psi_n(x)$.

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \Psi_n(x) e^{-iE_n \frac{t}{\hbar}}$$

Im folgenden wird t durch die „imaginäre Zeit“ $\tau = it$ ersetzt, außerdem wird ein Grenzübergang $\tau \rightarrow \infty$ vollzogen, was auf ein Ergebnis führt, das dann proportional zur Grundzustandswellenfunktion $\Psi_0(\underline{x})$ ist.

$$\Psi(\underline{x}, \tau) = \sum_n c_n \Psi_n(\underline{x}) e^{-E_n \frac{\tau}{\hbar}} \xrightarrow[\substack{\text{alle Beiträge der} \\ \text{angeregten Zustände} \\ \text{werden stärker gedämpft} \\ \text{als der Grundzustand}}]{\tau \rightarrow \infty} c_0 \Psi_0(\underline{x}) e^{-E_0 \frac{\tau}{\hbar}}$$

Damit ist $\Psi(\underline{x}, \tau)$ die Lösung der Schrödingergleichung in imaginärer Zeit.

Das VMC-Verfahren lässt sich dadurch verbessern.

In atomaren Einheiten ($\hbar = 1$) lässt sich die zeitabhängige Schrödingergleichung schreiben als

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\underline{x}, \tau) = -\hat{H} \Psi(\underline{x}, \tau).$$

Für $E_0 \neq 0$ ist die Lösung für $\Psi(\underline{x}, \tau)$ für $\tau \rightarrow \infty$ nicht stationär. Deshalb muss die Energieskala um E_T verschoben werden (offset), wobei E_T („trial energy“) die Approximation an die Grundzustandsenergie ist.

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\underline{x}, \tau) = \left(E_T - \hat{H} \right) \Psi(\underline{x}, \tau) \rightarrow \Psi(\underline{x}, \tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} c_0 e^{(E_T - E_0)\tau}$$

6. Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DMC)

6.1 DMC ohne Importance Sampling

6.1.1 Herleitung der Ausgangsgleichung

Für die Herleitung wird der Hamiltonoperator gewählt als

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} + V(\underline{x})$$

Bei Vielteilchensystemen mit identischen Massen wird $\Delta_{\underline{x}}$ ersetzt durch $\sum_{i=1}^n \Delta_i$.

Wird dieser Ansatz in die Wellengleichung des DMC eingesetzt, so ergibt sich die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\underline{x}, \tau) = \frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \Psi(\underline{x}, \tau) + [E_T - V(\underline{x})] \Psi(\underline{x}, \tau). \quad (\bullet)$$

Die Analogie zur (3n)-dimensionalen Diffusionsgleichung ergibt sich, wenn

- $\Psi(\underline{x}, \tau)$ als die Dichte der diffundierenden Teilchen angesehen wird.
(zu beachten ist dabei jedoch, dass Ψ die Dichte ist und nicht $|\Psi|^2$!)
- und $[E_T - V(\underline{x})] \Psi(\underline{x}, \tau)$ als Ratenterm (Verzweigungsterm) für die Dichte, der die Erzeugung bzw. Vernichtung von Teilchen beschreibt.

Ziel des Verfahrens ist eine numerische Lösung der Gleichung (\bullet) und zwar mit dem „Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren“ (DMC)

Die Simulation wird möglich durch Kombination eines Diffusions- und Verzweigungsprozesses, d.h. die Anzahl der Simulationsteilchen ist nicht mehr konstant, sondern Teilchen werden erzeugt oder vernichtet $[\sim (E_T - V) \Psi]$.

6.1.2 Lösung der Ausgangsgleichung

Die Differentialgleichungen können mit der Methode der Greenschen Funktion gelöst werden.

Zuerst soll die Gleichung (•) gelöst werden.

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\underline{x}, \tau) = \frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \Psi(\underline{x}, \tau) + [E_T - V(\underline{x})] \Psi(\underline{x}, \tau).$$

In diese Gleichung wird $\Psi(\underline{x}', \tau)$ eingesetzt als

$$\Psi(\underline{x}', \tau) = \int d^{3n} \underline{x} \cdot G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \Psi(\underline{x}, \tau = 0),$$

mit der „Greenschen Funktion“ $G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) = \langle \underline{x}' | \underbrace{e^{\frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \tau + [E_T - V(\underline{x})] \tau}}_{\substack{\text{Ortsdarstellung des} \\ \text{Zeitentwicklungsoperators}}} | \underline{x} \rangle$.

Dies stellt eine formale Lösung des Problems dar, allerdings gibt es keine allgemeine geschlossene Lösung für beliebige Potentiale $V(\underline{x})$.

Eine Näherung ist möglich für kleine Zeiten τ .

Für $\tau = 0$ ergibt sich $\langle \underline{x}' | \underline{x} \rangle = \delta(\underline{x}' - \underline{x})$, also $\underline{x} = \underline{x}' \rightarrow \underline{x} \approx \underline{x}'$ für kleine τ .

Das Potential $V(\underline{x})$ wird durch $\frac{1}{2}(V(\underline{x}) + V(\underline{x}'))$ ersetzt. Es wird vorausgesetzt, dass das gemittelte Potential mit $\Delta_{\underline{x}}$ vertauscht, was sich auf die Greensche Funktion dann so auswirkt:

$$G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \approx e^{\left[E_T - \frac{1}{2}(V(\underline{x}) + V(\underline{x}')) \right] \tau} \langle \underline{x}' | e^{\frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \tau} | \underline{x} \rangle.$$

Darin ist $\langle \underline{x}' | e^{\frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \tau} | \underline{x} \rangle$ gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \underline{x}' | e^{\frac{\tau}{2} \Delta_{\underline{x}}} | \underline{x} \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^{3n}} \int d^{3n} \underline{k} e^{-i\mathbf{k}(\underline{x}-\underline{x}')} e^{-\frac{\tau}{2} k^2} = \frac{1}{(2\pi)^{3n}} \int d^{3n} \underline{k} e^{-\frac{\tau}{2} \left[k + \frac{i}{\tau}(\underline{x}-\underline{x}') \right]^2 - \frac{1}{2\tau}(\underline{x}-\underline{x}')^2} \\ &= e^{-\frac{1}{2\tau}(\underline{x}-\underline{x}')^2} \frac{1}{(2\pi)^{3n}} \underbrace{\int d^{3n} \underline{k} e^{-\frac{\tau}{2} k^2}}_{\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^{\frac{3n}{2}}} = (2\pi\tau)^{-\frac{3n}{2}} e^{-\frac{(\underline{x}-\underline{x}')^2}{2\tau}} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Greensche Funktion zu

$$G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \stackrel{\tau \text{ klein}}{\approx} \underbrace{(2\pi\tau)^{-\frac{3n}{2}} e^{-\frac{(\underline{x}-\underline{x}')^2}{2\tau}}}_{G_D \text{ (Diffusion)}} \underbrace{e^{\left[E_T - \frac{1}{2}(V(\underline{x}) + V(\underline{x}')) \right] \tau}}_{G_B \text{ (Branching)}},$$

womit sich $\Psi(\underline{x}', \tau + \delta\tau)$ berechnen lässt zu

$$\Psi(\underline{x}', \tau + \delta\tau) = \int d^{3n} \underline{x} G(\underline{x}', \underline{x}, \delta\tau) \Psi(\underline{x}, \tau)$$

Das bedeutet, dass die anfänglich lokalisierte Dichte im Verfahren aufgrund des Diffusionsterms G_D „zerfließt“. Die Teilchenzahl ($= \int Dichte$) wächst oder sinkt aufgrund des Verzweigungsterms G_B .

Die Diffusionsgleichung wird simuliert, wobei

- die Dichte $\Psi(\underline{x}, \tau)$ durch die Dichte der Simulationsteilchen (Walker) repräsentiert wird.
- Der Diffusionsterm G_D beschreibt den Random Walk der Teilchen:
 $\underline{x}'_i = \underline{x}_i + \underline{\eta}_i$ mit $\underline{\eta}_i$ gaußverteilte Zufallszahlen mit Mittelwert 0 und Varianz $\sigma = \Delta\tau$.
- Der Verzweigungsterm G_B beschreibt Erzeugung und Vernichtung von Walkern. Die

Gewichte aller Walker sind ganze Zahlen $P_i = \text{int} \left[e^{\left[E_T - \frac{1}{2}(V(\underline{x}_i) + V(\underline{x}'_i)) \right] \tau} + \xi \right],$

mit ξ gleichverteilte Zufallszahlen im Intervall $[0,1]$.

Erzeuge P_i Kopien des i-ten Walkers [$P_i = 0$: Vernichte (lösche) den i-ten Walker]

6.2 DMC mit Importance Sampling

6.2.1 Herleitung der Ausgangsgleichung

Das Problem beim DMC ohne Importance Sampling ist, dass $E_T - V(\underline{x})$ sehr groß werden und für Coulomb-Systeme sogar divergieren kann (wegen $V(\underline{x})$). Dadurch kann die Zahl der Walker extrem fluktuieren.

Die Lösung erfolgt dadurch, dass der Diffusionsprozess auf das VMC Verfahren „aufgesetzt“ wird. Die Idee dabei ist, dass der Diffusionsprozess so formuliert wird, dass die Abweichung der im VMC-Prozess schon optimierten Testwellenfunktion, von der exakten Grundzustandwellenfunktion bestimmt wird.

Als Ansatz wird
$$f(\underline{x}, \tau) = \Psi_G(\underline{x}) \Psi(\underline{x}, \tau)$$

gewählt, wobei $\Psi_G(\underline{x})$ als Führungswellenfunktion („guiding function“) dient. Diese kann beispielsweise aus dem VMC Verfahren (siehe 5.) gewählt werden

$$\Psi_G(\underline{x}) = \Psi_T(\underline{x}).$$

Die Führungswellenfunktion übernimmt dabei die Rolle des Importance Samplings beim DMC-Verfahren.

Wird dieser Ansatz in die Gleichung (•) eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} \left(\frac{f(\underline{x}, \tau)}{\Psi_G(\underline{x})} \right) + [E_T - V(\underline{x})] \frac{f(\underline{x}, \tau)}{\Psi_G(\underline{x})} = \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{f(\underline{x}, \tau)}{\Psi_G(\underline{x})},$$

mit $\Psi_G(\underline{x})$ (von links) multipliziert wird daraus

$$\frac{1}{2} \Psi_G(\underline{x}) \Delta_{\underline{x}} \left(\frac{f(\underline{x}, \tau)}{\Psi_G(\underline{x})} \right) + [E_T - V(\underline{x})] f(\underline{x}, \tau) = \frac{\partial}{\partial \tau} f(\underline{x}, \tau)$$

Für die weiteren Umformungen wird nun die Beziehung

$$v \Delta \left(\frac{u}{v} \right) = \Delta u - \frac{u}{v} \Delta v + \frac{2}{v} \left(\frac{u}{v} \nabla v - \nabla u \right) \cdot \nabla v$$

verwendet. Dabei soll $\nabla \cdot$ die Divergenz bezeichnen.

Damit lässt sich die Gleichung umformen zu

$$\frac{1}{2}\Delta f - \frac{1}{2}\frac{\Delta\Psi_G}{\Psi_G}f + \frac{1}{\Psi_G}\underbrace{\left(\frac{f}{\Psi_G}\nabla\Psi_G - \nabla f\right)\cdot\nabla\Psi_G}_{\frac{1}{\Psi_G}(\Delta\Psi_G)f - \nabla\cdot\left(\frac{\nabla\Psi_G}{\Psi_G}f\right)} + [E_T - V]f = \frac{\partial}{\partial\tau}f,$$

was dann über die Gleichung

$$\frac{1}{2}\Delta f + \underbrace{\left[\frac{1}{2}\frac{\Delta\Psi_G}{\Psi_G} - V\right]}_{-\frac{\hat{H}\Psi_G}{\Psi_G} = -E_L(\underline{x})}f + E_T f - \nabla\cdot\left(\underbrace{\frac{\nabla\Psi_G}{\Psi_G}}_{\underline{F}(\underline{x}) \text{ "Quantenkraft"}}}f\right) = \frac{\partial}{\partial\tau}f$$

auf die endgültige Form gebracht wird

$$\frac{1}{2}\Delta f + \underbrace{[E_T - E_L(\underline{x})]}_{S(\underline{x})}f - \nabla\cdot(\underline{F}(\underline{x})f) = \frac{\partial}{\partial\tau}f.$$

Umgeschrieben wird daraus

$$\frac{\partial}{\partial\tau}f(\underline{x},\tau) = \frac{1}{2}\Delta_{\underline{x}}f(\underline{x},\tau) - \nabla_{\underline{x}}\cdot(\underline{F}(\underline{x})f(\underline{x},\tau)) + S(\underline{x})f(\underline{x},\tau) \quad (**)$$

In dieser Gleichung ist $S(\underline{x}) = E_T - E_L(\underline{x}) = E_T - \frac{\hat{H}\Psi_G}{\Psi_G}$

der Ratenterm („Verzweigungsterm“). Dieser kann durch eine gute Wahl von Ψ_G und E_T minimiert werden.

$\underline{F}(\underline{x}) = \frac{1}{\Psi_G(\underline{x})}\nabla_{\underline{x}}\Psi_G(\underline{x})$ wird als Quantenkraft bezeichnet.

Gleichung (**) ist die Ausgangsbasis für das Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (DMC).

6.2.2 Lösung der Ausgangsgleichung

Gleichung (**) lässt sich umschreiben in

$$\frac{\partial}{\partial\tau}f(\underline{x},\tau) = \left[\frac{1}{2}\Delta_{\underline{x}} - \underbrace{(\nabla_{\underline{x}}\cdot\underline{F}(\underline{x}))}_{=0 \text{ für } \underline{F}(\underline{x}) = \text{const.}} - \underline{F}(\underline{x})\cdot\nabla_{\underline{x}} + [E_T - E_L(\underline{x})] \right] f(\underline{x},\tau)$$

Für die Lösung dieser Gleichung wird angenommen, dass die „Quantenkraft“ $\underline{F}(\underline{x})$ in einer lokalen Umgebung von Vektor \underline{x} konstant ist: $\nabla_{\underline{x}}\cdot\underline{F}(\underline{x}) = 0$.

D.h. dass die \underline{x} -Abhängigkeit von $\underline{F}(\underline{x})$ bei Integrationen nicht berücksichtigt wird.

Die zu lösende Gleichung ist dann

$$f(\underline{x}',\tau + \delta\tau) = \int d^{3n}\underline{x} \cdot G(\underline{x}',\underline{x},\delta\tau)f(\underline{x},\tau)$$

mit der Greenschen Funktion

$$G(\underline{x}',\underline{x},\tau) \stackrel{\tau \text{ klein}}{\approx} e^{\left[E_T - \frac{1}{2}(E_L(\underline{x}) + E_L(\underline{x}'))\right]\tau} \langle \underline{x}' | e^{\frac{\tau}{2}\Delta_{\underline{x}} - \tau\underline{F}(\underline{x})\nabla_{\underline{x}}} | \underline{x} \rangle.$$

Darin ist $\langle \underline{x}' | e^{\frac{\tau}{2} \Delta_{\underline{x}} - \tau F(\underline{x}) \nabla_{\underline{x}}} | \underline{x} \rangle$ gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \underline{x}' | e^{\frac{\tau}{2} \Delta_{\underline{x}} - \tau F(\underline{x}) \nabla_{\underline{x}}} | \underline{x} \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^{3n}} \int d^{3n} \underline{k} e^{-i\underline{k}(\underline{x}-\underline{x}')} e^{-\frac{\tau}{2} \underline{k}^2 - i\tau F(\underline{x}) \underline{k}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3n}} \int d^{3n} \underline{k} e^{\left[-\frac{\tau}{2} \left[\underline{k} + \frac{i}{\tau} (\underline{x}-\underline{x}'+\tau F(\underline{x})) \right]^2 - \frac{1}{2\tau} (\underline{x}-\underline{x}'+\tau F(\underline{x}))^2 \right]} = (2\pi)^{-\frac{3n}{2}} e^{-\frac{1}{2\tau} (\underline{x}-\underline{x}'+\tau F(\underline{x}))^2} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich die Greensche Funktion zu

$$G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \approx (2\pi\tau)^{-\frac{3n}{2}} \underbrace{e^{-\frac{1}{2\tau} (\underline{x}-\underline{x}'+\tau F(\underline{x}))^2}}_{G_D: \text{Diffusion + Drift}} \underbrace{e^{\left[E_\tau - \frac{1}{2} (E_L(\underline{x}) + E_L(\underline{x}')) \right] \tau}}_{G_B: \text{Branching}}.$$

6.2.3 Simulation auf dem Computer

Die in 6.2.1 hergeleitete Gleichung (••) soll durch Simulation auf dem Computer gelöst werden:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} f(\underline{x}, \tau) = \frac{1}{2} \Delta_{\underline{x}} f(\underline{x}, \tau) - \nabla_{\underline{x}} \cdot (\underline{F}(\underline{x}) f(\underline{x}, \tau)) + [E_T - E_L(\underline{x})] f(\underline{x}, \tau).$$

Diese partielle Differentialgleichung soll simuliert werden mit

$$f(\underline{x}, \tau) = \Psi_G(\underline{x}) \Psi(\underline{x}, \tau).$$

$\Psi_G(\underline{x})$ dient als Führungswellenfunktion für das Importance Sampling.

In der Gleichung ist $E_L(\underline{x})$ die lokale Energie mit $E_L(\underline{x}) = \frac{\hat{H} \Psi_G(\underline{x})}{\Psi_G(\underline{x})}$ und

$\underline{F}(\underline{x})$ die „Quantenkraft“ mit $\underline{F}(\underline{x}) = \frac{\nabla_{\underline{x}} \Psi_G(\underline{x})}{\Psi_G(\underline{x})}$.

Die Lösung ist möglich für kurze Zeitschritte mittels einer (approximierten) Greenschen Funktion $G(\underline{x}', \underline{x}, \tau)$ (Herleitung siehe 6.2.2)

$$G(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \approx (2\pi\tau)^{-\frac{3n}{2}} \underbrace{e^{-\frac{1}{2\tau} (\underline{x}-\underline{x}'+\tau F(\underline{x}))^2}}_{G_D: \text{Diffusion + Drift}} \underbrace{e^{\left[E_\tau - \frac{1}{2} (E_L(\underline{x}) + E_L(\underline{x}')) \right] \tau}}_{G_B: \text{Branching}}.$$

Aus diesem Grund ist die Schrittweite τ bei DMC in der Regel wesentlich kleiner als bei VMC (die Greensche Funktion gilt näherungsweise nur für kleine τ).

Die Diffusions- und Driftbewegung wird mit dem Metropolis-Algorithmus (siehe 3.) berechnet. Darin wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit gewählt (siehe [2]) als

$$P_{\text{accept}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \min \left\{ 1, \frac{|\Psi_G(\underline{x}')|^2 G_D(\underline{x}, \underline{x}', \tau)}{|\Psi_G(\underline{x})|^2 G_D(\underline{x}', \underline{x}, \tau)} \right\}.$$

Daraus ergibt sich die detailed balance zu

$$\Psi_G(\underline{x})^2 P_{\text{trial}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') P_{\text{accept}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') = \Psi_G(\underline{x}')^2 P_{\text{trial}}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}) P_{\text{accept}}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}).$$

Zu beachten dabei ist, dass

$$P_{\text{trial}}(\underline{x} \rightarrow \underline{x}') \sim G_D(\underline{x}', \underline{x}, \tau) \neq G_D(\underline{x}, \underline{x}', \tau) \sim P_{\text{trial}}(\underline{x}' \rightarrow \underline{x}).$$

Die Energiemittelung in der Simulation erfolgt auf drei Ebenen:

- Zuerst wird über alle Walker (ca. 500) gemittelt.
- Dann wird die Energie über feste Anzahl an Zwischenschritten $\delta\tau$, die in Blöcken zusammengefasst sind, gemittelt.
Nach jedem Block muss die Zahl der Walker wieder renormalisiert werden (die Anzahl der Walker muss zu Beginn jedes Blockes den Startwert haben).
- Zum Schluss wird die Energie nochmals über alle Blöcke gemittelt.

Daraus lässt sich ein Flussdiagramm für den DMC-Algorithmus erstellen:

1. **Initialisierung der Walker**

Ein Satz Walker wird initialisiert ($j = 1 \dots N_w$; die Empfehlung ist $N_w = 500$): Diese müssen der Verteilung $f(\underline{x}, \tau = 0) = |\Psi_G(\underline{x})|^2$ entsprechen.

Für diesen Schritt sollte das variationelle Monte-Carlo-Verfahren (siehe 6.1) benutzt werden.

2. **Bewegung der Walker**

Aus der Liste wird jeder Walker (unabhängig von den anderen) um einen kleinen Zeitschritt τ ($=\delta\tau$) bewegt:

$$\underline{x}' = \underbrace{\underline{x} + \tau \underline{F}(\underline{x})}_{\text{Drift}} + \underbrace{\underline{\eta}}_{\text{Diffusion}} .$$

Der Drift in dieser Formel ist der Zusatz zum VMC-Verfahren, $\underline{\eta}$ ist ein gaußverteilter

Zufallsvektor mit Mittelwert 0 und Varianz $\sigma = \Delta \tau$.

Alle Teilchenkomponenten von \underline{x} sollten in einem Schritt bewegt werden.

3. **Berechnung der Gewichte (Wahrscheinlichkeiten) für die Bewegungen**

Das Gewicht für die Bewegung des j-ten Walkers ist

$$w(\underline{x}_j \rightarrow \underline{x}_j') = \frac{|\Psi_G(\underline{x}_j')|^2 G_d(\underline{x}_j, \underline{x}_j', \tau)}{|\Psi_G(\underline{x}_j)|^2 \underbrace{G_d(\underline{x}_j', \underline{x}_j, \tau)}_{\text{Ergänzung zu VMC}}}$$

Der Walk wird akzeptiert mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{\text{accept}}(\underline{x}_j \rightarrow \underline{x}_j') = \min\{1, w(\underline{x}_j \rightarrow \underline{x}_j')\} .$$

Bei „Ablehnung“ bleibt der j-te Walker an der alten Position stehen.

4. **Berechnung der lokalen Energie und der Verzweigungswahrscheinlichkeit**

Die lokale Energie für den j-ten Walker ist

$$E_L(\underline{x}_j) = \frac{\hat{H} \Psi_G(\underline{x}_j)}{\Psi_G(\underline{x}_j)} .$$

Daraus kann für jeden akzeptierten Walker die Verzweigungswahrscheinlichkeit (branching probability)

$$p_j = e^{\left[E_T - \frac{1}{2}(E_L(\underline{x}_j) + E_L(\underline{x}_j')) \right] \tau}$$

berechnet werden, mit E_T als Trial-Energie (zu Beginn wird diese auf $E_T = E_{VMC}$ gesetzt).

Nun wird für jeden akzeptierten Walker ein ganzzahliger Kopierfaktor berechnet,

$$P_j = \underbrace{\text{int}}_{\text{integer}} \left(p_j + \underbrace{\xi}_{\text{random in } [0,1]} \right) .$$

Im Falle eines abgelehnten Moves wird $P_j = 1$ gesetzt.

5. **Berechnung des „gewichteten Energiemittels“**

Das gewichtete Energiemittel über alle Walker ist

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j P_j E_L(\underline{x}_j)}{\sum_j P_j} .$$

Anschließend werden P_j Kopien des j-ten Walkers erzeugt, wobei gilt:

$P_j = 0$ Vernichtung des j-ten Walkers

$P_j = 1$ Beibehaltung des j-ten Walkers

$P_j = 2, 3, \dots$ P_j Kopien des j-ten Walkers.

Zu beachten ist hierbei, dass sich die Zahl der Walker N_w ändert.

6. **Wiederholung der Punkte 2. bis 5.**

Die Schritte 2 bis 5 werden für eine gegebene Anzahl $i = 1 \dots N_{iter}$ von Zeitschritten, die in einem Block zusammengefasst sind, wiederholt.

Die Empfehlung dabei ist, dass die Beziehung $\tau N_{iter} \approx 5 \dots 20$ gelten sollte.

Anschließend wird die über den ganzen Block gemittelte Energie bestimmt

$$\langle E \rangle_{Block} = \frac{1}{N_{iter}} \sum_{i=1}^{N_{iter}} \langle E \rangle_{(i)}.$$

7. **Aktualisierung der Trial-Energie**

Für die Berechnung des nächsten Blockes wird die Trial-Energie aktualisiert zu $E_T = \langle E \rangle_{Block}$.

8. **Renormalisierung der Walker**

Durch das Branching kann sich die Zahl der Walker geändert haben. Deshalb werden zufällig gewählte Walker entweder kopiert oder gelöscht, bis die ursprüngliche Zahl der Walker erreicht ist.

9. **Berechnung weiterer Blöcke**

Zur Berechnung weiterer Blöcke wird zu Punkt 2 gesprungen.

Am Ende ist die über alle Blöcke gemittelte Energie $E_{DMC} (= E_T)$ die gesuchte Approximation an die Grundzustandsenergie des Quantensystems.

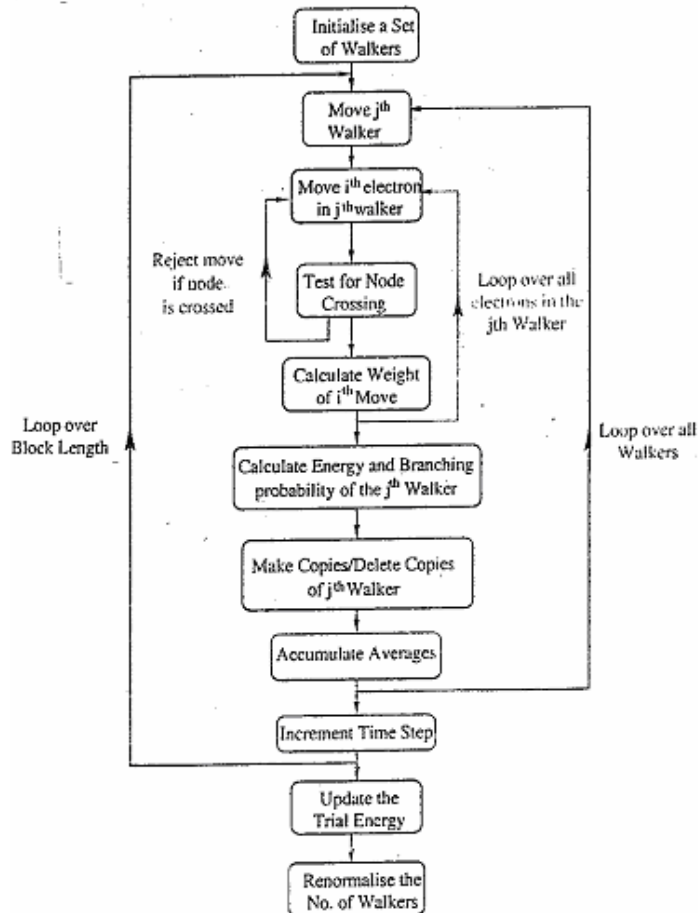


Abbildung 2: Flussdiagramm des DMC aus [1]

6.2.4 Nachtrag: Normalverteilte Zufallszahlen

Die Normalverteilung ist $w_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$.

Der direkte Weg zur Erzeugung normalverteilter Zufallszahlen erfordert ein Gaußsches Fehlerintegral und die Umkehrfunktion (siehe z.B. 2.1).

Dennoch lassen sich normalverteilte Zufallszahlen erzeugen, wenn eine zweidimensionale Normalverteilung ($\sigma = 1$) betrachtet wird.

$$f(x, y) = e^{-\frac{1}{2}(x^2+y^2)} \in [0, 1]$$

Die Behauptung ist nun, dass für normalverteilte Zufallszahlen (x, y) $f(x, y)$ gleichverteilt ist in $[0, 1]$.

Beweis:

Es werden die Momente der Verteilung $f(x, y)$ betrachtet

$$\begin{aligned} \langle f^n \rangle &= \frac{1}{2\pi} \iint_{\mathbb{R}^2} f^n(x, y) f(x, y) dx dy \stackrel{\text{Polarkoordinaten}}{=} \int_0^\infty e^{-\frac{nr^2}{2}} e^{-\frac{r^2}{2}} r dr = \int_0^\infty e^{-nZ} \underbrace{e^{-Z}}_x dZ = \int_0^1 x^n dx \\ &= \frac{1}{n+1} = \langle x^n \rangle_{[0,1]} \end{aligned}$$

Wenn alle Momente einer Verteilung gleich den Momenten der Normalverteilung sind, dann ist die Verteilung die Normalverteilung. (Eine Verteilung ist durch die Gesamtheit ihrer Momente eindeutig charakterisiert.)

Damit sei $e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(x^2+y^2)} = e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} = \xi$ mit ξ Zufallszahl in $[0, 1]$

$$\Rightarrow r = \sigma\sqrt{-2\ln\xi} \quad \Rightarrow x = \sigma\sqrt{-2\ln\xi} \cos(2\pi\eta), \quad y = \sigma\sqrt{-2\ln\xi} \sin(2\pi\eta)$$

mit (ξ, η) gleichverteilte Zufallszahlen in $[0, 1]$

Eine Alternativmethode ist (siehe [3]):

Zufallszahlen $(x_1, x_2) \in [-1, 1]$ werden gewählt, die nur dann akzeptiert werden wenn

$$0 < r^2 = x_1^2 + x_2^2 < 1$$

Dies führt auf

$$x = \sigma\sqrt{-2\ln r^2} \frac{x_1}{r} \quad \text{und} \quad y = \sigma\sqrt{-2\ln r^2} \frac{x_2}{r}.$$

6.2.5 Anwendung: Das Helium-Atom

Als Ansatz wird der Hamiltonoperator gewählt als

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

Dies bedeutet für einen ruhenden Helium-Kern ein Dreikörperproblem, das 6-dimensional ist. Der Ansatz für die Führungswellenfunktion ist

$$\Psi_G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} e^{\frac{r_{12}}{2(1+\beta r_{12})}}.$$

Als Startwerte werden die Ergebnisse aus dem VMC gewählt, also $E_{VMC} = -2,88$, $\alpha \approx 1,8$ und $\beta \approx 0,8$ in Ψ_G .

Die empfohlenen Parameter für das Verfahren sind $N_w = 500$, $\tau = 0,005$. Die Anzahl der Integrationen sollten zwischen 1000 und 2000 liegen, also $N_{iter} = 1000-2000$, was auf ca. 200-300 Blöcke führt. Die exakte Lösung ist $E_0 = -2,903724$.

7. Abschlussbemerkungen zu VMC und DMC

VMC bzw. DMC wurden eingeführt, um den Grundzustand eines Quantensystems zu bestimmen. Es lassen sich aber prinzipiell auch andere angeregte Zustände berechnen.

Dazu soll ein System mit Symmetrien betrachtet werden,

z.B. Spiegelsymmetrie $V(\dots, x_i, \dots) = V(\dots, -x_i, \dots)$, woraus die Parität $\pi_{x_i} = \pm 1$ der Wellenfunktion, $\Psi(\dots, -x_i, \dots) = \pi_{x_i} \Psi(\dots, x_i, \dots)$, folgt.

Ein System mit Symmetrien zerfällt in (irreduzible) Unterräume, wovon jeder einen „Grundzustand“ besitzt.

Nun wird eine Testwellenfunktion mit geeignet gewählter Symmetrie benutzt.

Als Beispiel werden die Zustände mit ungerader Parität beim harmonischen Oszillator betrachtet, mit

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \underbrace{\frac{1}{2} x^2}_{V(x) = V(-x)}, \text{ und } \Psi_G(x) = -\Psi_G(-x).$$

Die Testwellenfunktion ist $\Psi_T(x) = x e^{-\alpha x^2}$, wobei α als Variationsparameter dient. Die Wahl dieser Funktion bedeutet $\Psi_T(-x) = -\Psi_T(x)$ und die Funktion hat einen Knoten bei $x = 0$.

Bei VMC tritt kein Problem auf. Beim DMC-Verfahren aber schon und zwar in der Form, dass die Knoten der gesuchten Wellenfunktion bereits durch Wahl der Funktion $f(\underline{x}, \tau)$ fixiert werden („fixed-node“-Näherung).

$f(\underline{x}, \tau) = \Psi_G(\underline{x}) \Psi(\underline{x}, \tau)$ ist die Dichte der Walker, mit $f \geq 0$.

Das Problem ist nun, dass bis auf einfache Beispiele die Lage der Knoten der gesuchten Wellenfunktion a priori nicht bekannt ist.

Das beste Ergebnis liefert DMC bei gegebener Wahl der Knoten, was das Problem zu einem „Vorzeichenproblem“ ändert.

In der Nähe der Knoten driften die Walker durch die Quantenkraft $\underline{F} = \frac{\nabla \Psi_G}{\Psi_G}$ weg vom Knoten, so

dass der Knoten nicht überschritten wird. Numerisch ist dies nur bei extrem kleiner Schrittweite für τ realisiert.

Abhilfe kann geschaffen werden, indem nach jedem Schritt geprüft wird, ob ein Vorzeichenwechsel auftritt:

$$\text{sign} \Psi_G(\underline{x}) \neq \text{sign} \Psi_G(\underline{x}').$$

Tritt ein solcher Vorzeichenwechsel auf, wird der Move nicht akzeptiert.

Testwellenfunktionen für das Heliumatom (Einteilchen-Wellenfunktion, ohne Jastrow-Faktor) mit den exakten Quantenzahlen $\hat{L}, L_z, \pi_z, \underline{S}^2, S_z$ (\underline{S}^2 bestimmt Symmetrie bei Teilchenaustausch)

$2S + 1 = 1$: Singulett;

$2S + 1 = 3$: Triplett

$1^1S \quad (1s)^2 \quad \Psi_G = e^{-\alpha(r_1+r_2)}, E_0 = -2,90$

$2^3S \quad [1s2s]_A \quad \Psi_G = e^{-\alpha_1 r_1} e^{-\alpha_2 r_2} - e^{-\alpha_1 r_2} e^{-\alpha_2 r_1} \quad (\text{A: antisymmetrisch})$

$2^3P \quad [1s2p_0]_A \quad \Psi_G = e^{-\alpha_1 r_1} Z_2 e^{-\alpha_2 r_2} - e^{-\alpha_1 r_2} Z_1 e^{-\alpha_2 r_1}$

$2^1P \quad [1s2p_0]_S \quad \Psi_G = e^{-\alpha_1 r_1} Z_2 e^{-\alpha_2 r_2} + e^{-\alpha_1 r_2} Z_1 e^{-\alpha_2 r_1}$

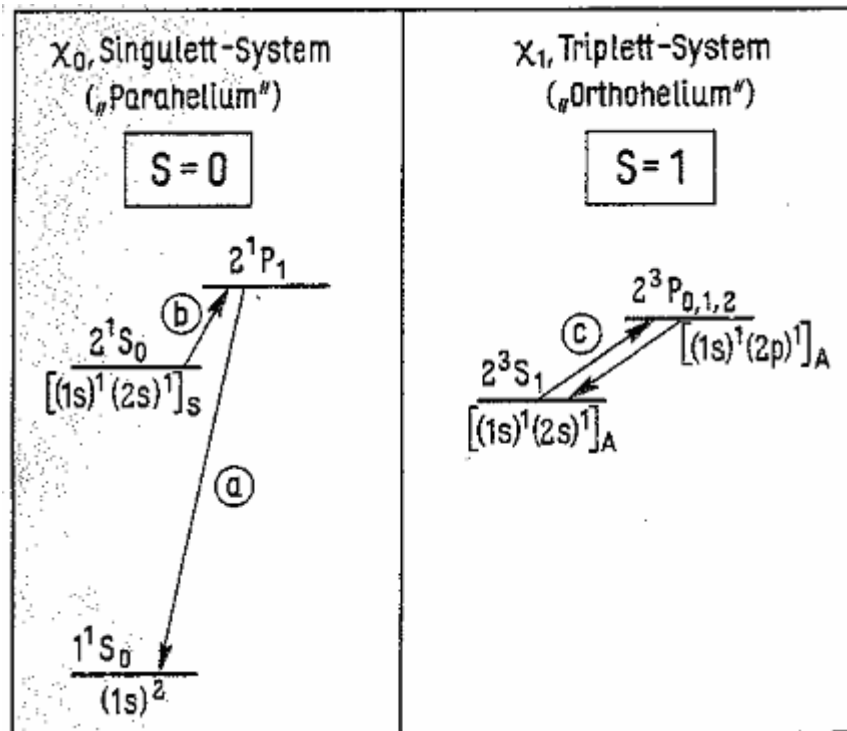


Abbildung 3: energetisch tiefste Zustände des Heliumatoms aus [4]

Mögliche Erweiterungen von DMC sind

- released mode
- fixed-phase
- released phase
- oder auch weitere angeregte Zustände durch Aufbau von Matrizen und deren Diagonalisierung.

QMC-Verfahren werden angewandt in (siehe z.B. [5])

- Atomphysik und Quantenphysik
- Festkörperphysik (z.B. Hochtemperatur-Supraleiter), Quantengase

8. Pfadintegral-QMC

Quantensysteme bei endlicher Temperatur werden durch eine Dichtematrix beschrieben:

$$\rho\left(\underline{x}, \underline{x}', \beta = \frac{1}{kT}\right) = \langle \underline{x}' | e^{-\beta \hat{H}} | \underline{x} \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \Psi_n^*(\underline{x}') \Psi_n(\underline{x}).$$

Darin ist E_n ein Eigenwert von \hat{H} .

Thermodynamische Größen lassen sich mittels einer Zustandssumme Z bestimmen

$$Z = \text{Tr} \rho(\underline{x}, \underline{x}', \beta) = \int d\underline{x} \rho(\underline{x}, \underline{x}', \beta),$$

mit $\text{Tr} \rho$ als Spur der Dichtematrix.

Der Thermodynamische Erwartungswert eines Operators \hat{A} ist definiert als $\langle \hat{A} \rangle_{Thermo} = \frac{1}{Z} \text{Tr}(\rho \hat{A})$.

Die zu berechnenden Integrale werden nun stochastisch betrachtet.

Beispiel: Ising-Modell

Das Ising-Modell mit N Spins und den Hamiltonoperator $\hat{H} = -J \sum_{i,j=nn(j)} \hat{S}_i \hat{S}_j$.

Der Operator A ist nun die Magnetisierung $M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i$.

Der thermodynamische Erwartungswert dieser Magnetisierung M ist nun $\langle M \rangle_T = \frac{1}{Z} \sum_n M_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$,

Er kann mit Metropolis MC berechnet werden.

(Beim Ising-Modell ist die Dichtematrix praktisch nur diagonal besetzt.)

Das Problem ist, dass ρ und A nicht orthogonal sind und die Eigenzustände und die Eigenenergien nicht bekannt sind.

Die Zustandssumme $Z(\beta) = \text{Tr} \rho(\underline{x}', \underline{x}, \beta)$ kann durch Aufspaltung des Intervalls $[0, \beta]$ in M Intervalle der Länge $\Delta\tau$ („Zeitscheiben“) berechnet werden

$$Z(\beta) = \int d\underline{x}_0 \int d\underline{x}_1 \dots \int d\underline{x}_{M-1} \dots \langle \underline{x}_0 | e^{-\Delta\tau \hat{H}} | \underline{x}_1 \rangle \langle \underline{x}_1 | e^{-\Delta\tau \hat{H}} | \underline{x}_2 \rangle \dots \langle \underline{x}_{M-1} | e^{-\Delta\tau \hat{H}} | \underline{x}_0 \rangle.$$

Im Limes $M \rightarrow \infty$ führt dies auf das Pfadintegral $Z = \int d\underline{x}(\tau) e^{-S[\underline{x}(\tau)]}$, wobei S die klassische Wirkung entlang des Pfades darstellt:

$$S = \int_{\text{Pfad}} (T - V) d\tau.$$

Für kleine $\Delta\tau$ kann die Näherung $e^{-\Delta\tau \hat{H}} \approx e^{-\Delta\tau \hat{T}} e^{-\Delta\tau \hat{V}}$ gemacht werden, auch wenn \hat{T} und \hat{V} nicht kommutieren.

Aus einem $3N$ -dimensionalem Problem ($\underline{x} \in \mathbb{R}^{3N}$) wird effektiv ein $3N \cdot M$ -dimensionales Problem.

9. Referenzen

- [1] A. J. Williamson, **Quantum Monte Carlo Calculations of Electronic Excitations**, PhD thesis, Robinson College, Cambridge, 1996
- [2] B.L. Hammond, A. Lester, P.J. Reynold, **Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry**, World Scientific
- [3] W. H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, **Numerical Recipes in C**, Cambridge University Press
- [4] T. Mayer-Kuckuck, **Atomphysik**, Teubner, 1980
- [5] **Physik Journal 5 / 2004**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim