

Náročnost simulací

	klasické	<u>kvantové</u>
rovnovážné	přímočaré	obtížné
nerovnovážené	možné	velmi těžké

Historie / literatura

Počátky QMC

- Quantum Monte Carlo Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Systems, ed. M. Suzuki, Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 74(Springer, Berlin Heidelberg 1987).

Počátky výpočtů z prvních principů

- Car, Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55** 2471 (1985)

Kvantové simulace dnes tvoří velmi rozsáhlou oblast, v současnosti mnoho speciálních prací z MC i MD.

První pohled

- I. Nezbeda, J. Kolafa a M. Kotrla, Úvod do počítačových simulací: Metody Monte Carlo a molekulární dynamiky, Karolinum 2003.

Kvantové simulace

typy simulací podle důležitosti kvant. jevů

- jen určitá korekce $F = F_{kl} + \hbar^2 \Delta_{kl}$ - pro kapaliny při dost vysoké teplotě
- podstatné, ale lze pojednat v rámci jednočásticové aproximace

Hartree-Fock

- nutno uvážit mnohočásticový charakter – pro kapaliny při nízkých teplotách a pro pevné látky

**kvantové simulace
v užším smyslu slova**

Kvantové simulace – pokr.

Důležitost obecně roste s klesající teplotou,
ale záleží na typu systému a konkrétním materiálu.

dva typy simulací

□ $T = 0$

- základní stav
- excitované stavy

□ $T > 0$

- termodynamické vlastnosti:
měrné teplo, susceptibilita etc.

Kvantové úlohy

hamiltonián H

+

Hilbertův prostor
stavů

□ $T = 0$

Schroedingerova rovnice -> vlastní energie, vlastní stavy
střední hodnoty

$$H|\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$$

$$\langle X \rangle = \langle \Psi | X | \Psi \rangle$$

□ $T > 0$

statistický operátor

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-H / k_B T)$$

stavová suma

$$Z = \text{Tr} \exp(-H / k_B T)$$

střední hodnota

$$\langle X \rangle = \text{Tr} (X \rho)$$

Mnohočásticové kv. simulace

MC

$T = 0$

- variační (VMC)
- pomocí Greenových funkcí (GFMC)

$T > 0$

- **kanonické kv. MC,**
(pomocí dráhových integrálů – PIQMC)

MD

STACIONÁRNÍ Car Parrinello

NESTACIONÁRNÍ řešení časové Schroedingerovy rovnice

další typy simulací – výpočty elektronové struktury

- varianty funkcionálu hustoty
- těsnovazební metody
- etc.

Kanonické kvantové MC

$$Z = \text{Tr} \exp \left(-H / k_B T \right)$$

rozklad na dvě části

$$H = H_1 + H_2$$

části typicky nekomutují

Trotterova-Suzukova formule

$$\exp \left[-\beta \left(\hat{\mathcal{H}}_1 + \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right] = \lim_{m \rightarrow \infty} \left[\exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_1 \right) \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right]^m$$

$$Z = \lim_{m \rightarrow \infty} Z_m,$$

$$Z_m = \text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_1 \right) \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right]^m.$$

Součet součinů matic. elementů

$$\begin{aligned} Z &= \lim_{m \rightarrow \infty} \sum_{\{\alpha_j\}} \sum_{\{\gamma_j\}} \left\langle \alpha_1 \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_1 \right) \right| \gamma_1 \right\rangle \left\langle \gamma_1 \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right| \alpha_2 \right\rangle \\ &\times \left\langle \alpha_2 \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_1 \right) \right| \gamma_2 \right\rangle \left\langle \gamma_2 \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right| \alpha_2 \right\rangle \\ &\times \cdots \times \left\langle \alpha_m \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_1 \right) \right| \gamma_m \right\rangle \left\langle \gamma_m \left| \exp \left(-\frac{\beta}{m} \hat{\mathcal{H}}_2 \right) \right| \alpha_1 \right\rangle. \end{aligned}$$

Znaménkový problém

**Míra pro dráhový integrál nemusí
být pozitivně definitní !**

Izomorfismus

kvant. v D – klas. v D+1

$$Z_m = \text{Tr}^{(D+1)} \exp \left[\mathcal{H}_{\text{ef}}^{(D+1)} (\alpha_j, \beta_j) \right]$$

Kvantové systémy

- Hamiltonián pro spojitý systém elektronů a jader
- Born Oppenheimerova aproximace
- Elektronový hamiltonián
- Druhé kvantování v bázi Wannierových funkcí
- Hubbardův model

Spojité kvantové systémy

minule

- kvantový hamiltonián – jadra + elektrony
- Born Oppenheimerova aproximace

pokračování

- variační kvantové MC
- funkcionál hustoty
- meziatomový potenciál z „prvních principů“
- Kohnovy-Shamovy rovnice
- metoda Car-Parrinello

Mnohočásticové kv. simulace

MC

$T = 0$

- **variační (VMC)**
- pomocí Greenových funkcí (GFMC)

$T > 0$

- kanonické kv. MC,
(pomocí dráhových integrálů – PIQMC)

MD

STACIONÁRNÍ Car Parrinello

NESTACIONÁRNÍ řešení časové Schroedingerovy rovnice

další typy simulací – výpočty elektronové struktury

- varianty funkcionálu hustoty
- těsnovazební metody
- etc.

Variační kvantové MC

Jako příklad uveďme systém N částic ve spojitém prostoru. V tomto případě je střední hodnota X_T veličiny X reprezentované operátorem $\hat{\mathcal{X}}$ dána podílem dvou integrálů:

$$X_T = \frac{\int \Psi_T^*(\mathbf{r}^N) \hat{\mathcal{X}}(\mathbf{r}^N) \Psi_T(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N}{\int |\Psi_T(\mathbf{r}^N)|^2 d\mathbf{r}^N} \equiv \frac{\langle \Psi_T | \hat{\mathcal{X}} | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle}. \quad (10.7)$$

Výraz v čitateli lze přepsat do tvaru

$$\int |\Psi_T(\mathbf{r}^N)|^2 \Psi_T^{-1}(\mathbf{r}^N) \hat{\mathcal{X}}(\mathbf{r}^N) \Psi_T(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N \quad (10.8)$$

a tedy

$$X_T = \int \pi(\mathbf{r}^N) \Psi_T^{-1}(\mathbf{r}^N) \hat{\mathcal{X}}(\mathbf{r}^N) \Psi_T(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}^N, \quad (10.9)$$

kde veličina

$$\pi(\mathbf{r}^N) = \frac{|\Psi_T(\mathbf{r}^N)|^2}{\int |\Psi_T(\mathbf{r}^N)|^2 d\mathbf{r}^N} \quad (10.10)$$

funkcionál hustoty $\rho_e(r)$

- Tvrzení 1. Celková energie systému interagujících elektronů a iontů pro danou pozici iontů $\{R_I\}$ je jednoznačným funkcionálem hustoty elektronů $\rho_e(r)$.
- Tvrzení 2. Funkcionál nabývá minima pro hustotu odpovídající základnímu stavu.

funkcionál hustoty

$$E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = 2 \sum_i^{\text{obsaz}} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int U^{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{\text{xc}}[\rho_e(\mathbf{r})] + e^2 \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|},$$

Minimum funkcionálu

Známe-li funkcionál $E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$, pak interakční potenciál pro ionty je dán jeho minimem při pevných polohách iontů

$$\Phi(\{\mathbf{R}_i\}) = \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]. \quad (10.48)$$

Z interakčního potenciálu $\Phi(\{\mathbf{R}_i\})$ lze určit derivacemi podle souřadnic iontů meziatomové síly.

Minimum funkcionálu lze hledat různými metodami, obvykle se používá variační princip. Dostaneme tak Eulerovy-Lagrangeovy rovnice

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{\text{xc}}(\rho)}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (10.49)$$

kde $U^H(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ je Hartreeho potenciál a funkcionální derivace $\frac{\delta E^{\text{xc}}(\rho)}{\delta \rho}$ se v aproximaci LDA redukuje na $v^{\text{xc}}(\mathbf{r})$.

Kohnovy-Shamovy rovnice

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{\text{xc}}(\rho)}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Iterativní řešení

1. Odhadneme počáteční hustotu $\rho_e(\mathbf{r})$.
2. Vypočítáme $U^H(\mathbf{r})$ a $v^{\text{xc}}(\mathbf{r})$.
3. Diagonalizujeme KS rovnice a určíme $\phi_i(\mathbf{r})$.
4. Provedeme ortonormalizaci $\phi_i(\mathbf{r})$.
5. Vypočteme nové $\rho_e(\mathbf{r})$ pro další iterační krok.
6. Testujeme self-konzistenci, tj. zda se $\rho_e(\mathbf{r})$ už málo liší od $\rho_e(\mathbf{r})$ z předchozí iterace. Pokud ne, pokračujeme v iteracích a vrátíme se do bodu 2.

Metoda MD Carova-Parrinellova

Omezíme se pouze na princip metody CPMD. Považujme nejen souřadnice atomů $\{\mathbf{R}_I\}$, ale i vlnové funkce $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ za časově závislé, tj. $\{\psi_i(\mathbf{r}, t)\}$, $\{\mathbf{R}_I(t)\}$. Celý systém se vyvíjí v komplexním prostoru stavů $\{\psi_i(\mathbf{r})\} \otimes \{\mathbf{R}_I\}$. Předpokládejme, že potenciální energie je dána funkcí energií $E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$; obě veličiny $\{\psi_i(\mathbf{r}, t)\}$ a $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ jsou jeho formálními parametry. Pak můžeme pro tento dynamický systém napsat lagrangián

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & 2 \sum_i^{\text{obsaz}} \int \mu_i |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \\ & + 2 \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right). \end{aligned} \quad (10.50)$$

Zde M_I jsou fyzikální hmotnosti, μ_i nejsou hmotnosti elektronů, ale volitelné parametry (pro jednoduchost položíme v dalším $\mu_i = \mu$). Veličiny Λ_{ij} jsou Lagrangeovy multiplifikátory pro holomorfní podmínky ortonormality. Z lagrangiánu (10.50) získáme pohybové rovnice obdobným způsobem jako v klasickém případě, pouze parciální derivace přes zobecněné souřadnice jsou nahrazeny funkcí energií derivací:

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t), \quad (10.51)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\delta E}{\delta \mathbf{R}_I}. \quad (10.52)$$