

# Part I

## Els mètodes de Monte Carlo en l'estudi de l'<sup>3</sup>He

---

### 1. El mètode de Monte Carlo i l'heli líquid

El mètode de Monte Carlo variacional (VMC, *Variational Monte Carlo* -detalls al capítol 2-), és, conceptualment, el més senzill dels mètodes de Monte Carlo. Partint del coneixement de l'hamiltonià i basant-se en el principi variacional, el mètode permet calcular aproximadament les propietats de l'estat fonamental de l'heli, essent els seus resultats depenents de la qualitat de la funció d'ona.

El principi variacional proporciona una fita superior al valor de l'energia real del sistema mitjançant el càlcul del valor esperat de l'hamiltonià amb una funció d'ona de prova  $\Psi_T$  (*trial function*), i la millora en  $\Psi_T$  és el requisit per a obtenir resultats el més acurats possibles. McMillan, en el seu treball de l'any 1965 [Mc65], va introduir el mètode VMC en l'estudi dels fluids quàntics. I un ampli i complet estudi sobre la potència dels mètodes variacionals (dins les possibilitats de càlcul disponibles a l'època) va ser fet l'any 1969 per Feenberg i els seus estudiants [Fe69].

El problema de construir una bona funció d'ona  $\Psi_T$  va ser afrontat inicialment en líquids bosònics per Bijl [Bi40]. S'ha comentat anteriorment que considerar un líquid d'esferes dures és una bona aproximació per a l'heli líquid. En aquest model, la funció

d'ona cal que s'anul·li si dues partícules se superposen, i la manera més senzilla d'aconseguir-ho és construir  $\Psi_T$  com a producte de funcions de correlació de dues partícules  $f(r_{ij})$ :

$$\Psi_T = \prod_{i<j} f(r_{ij}) = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i<j} u(r_{ij})\right] \quad (1.1)$$

on les funcions de correlació verifiquen:

$$\begin{aligned} f(r_{ij}) &= 0 && \text{per a } r_{ij} < \sigma \quad (\sigma \text{ és una quantitat que representa el diàmetre atòmic) i} \\ f(r_{ij}) &\rightarrow 1 && \text{per a } r_{ij} \rightarrow \infty \end{aligned}$$

Aquesta forma per a la funció de prova va ser emprada posteriorment per Dingle [Di49], Jastrow [Ja55] i Mott [Mo49], i actualment se la coneix com a funció de Jastrow. També va ser generalitzada a líquids fermiònics: si  $D(\vec{R})$  és la funció d'ona per al gas ideal de Fermi (és a dir, el determinant d'Slater), la funció  $\Psi_T$  s'escriu:

$$\Psi_T(\vec{R}) = D(\vec{R}) \cdot \prod_{i<j} f(r_{ij}) = D(\vec{R}) \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i<j} u(r_{ij})\right] \quad (1.2)$$

McMillan va introduir una forma senzilla per al factor de correlació de dos cossos, provinent d'ajustar-la amb la part repulsiva del potencial Lennard-Jones:

$$f(r_{ij}) = \exp\left[-\frac{1}{2} \left(-\frac{b}{r_{ij}}\right)^m\right] \quad (1.3)$$

i on  $m=5$ , i  $b$  és un paràmetre que es determinarà variacionalment. Tot i la seva simplicitat dóna una bona primera aproximació a l'energia de l' $^4\text{He}$  líquid: l'energia variacional val uns  $-5.5$  K davant dels  $-7.17$  K experimentals, resultats que van ser comprovats posteriorment per Schiff i Verlet [SV67], i Murphy i Watt [MW70]. Però la simplicitat d'aquesta funció de correlació també té els seus inconvenients: en aquest cas no es reproduceix correctament la dependència  $r^{-2}$  quan  $r \rightarrow \infty$ , i com a conseqüència, a moments petits el comportament del factor d'estructura estàtic no és el correcte  $S(k) \approx k$ ,  $k \rightarrow 0$ .

Les posteriors millores d'aquesta funció de correlació no han aconseguit descriure el sistema de forma plenament satisfactòria. Un primer intent va ser fet per Schiff i Verlet

l'any 1967 [SV67], afegint un terme de llarg abast amb teoria de pertorbacions, però llavors l'energia disminuïa indefinidament. L'any 1972, en la seva tesi doctoral Zwanziger [Zw72] proposava una nova correcció que aconseguia disminuir l'energia en  $-0.2K$ . Resultat contrastat també en la publicació de Murphy del mateix any [Mu72]. Posteriorment, l'any 1974, un nou treball de Michelis i Reatto [MR74] en que s'arribava a introduir fins a 8 paràmetres tampoc no va aconseguir reduir l'energia més enllà dels  $-0.2K$  aconseguits per Zwanziger. A la publicació de Kalos, Levesque i Verlet també de l'any 1974 [KLV74], es torna a comprovar la dificultat de millorar per aquest camí l'energia variacional. Semblava clar doncs, que la diferència de  $2K$  entre els resultats Monte Carlo i els experimentals no era a causa de la forma particular del factor de correlació.

L'any 1977 Chang i Campbell [ChC77] van fer un pas endavant introduint termes de correlació de tres cossos en  ${}^4\text{He}$ , aconseguint una millora significativa en l'energia. La funció de Jastrow es corregeix amb els termes  $f^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})$ , i la funció d'ona queda:

$$\Psi_T(\vec{R}) = \prod_{i<j} f(r_{ij}) \prod_{i<j<k} f^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (1.4)$$

Amb la nova funció de prova l'energia pot disminuir fins una quantitat aproximada de  $1.1K$  respecte els resultats inicials.

Aquests resultats, tots ells referits a  ${}^4\text{He}$ , són qualitativament extensibles a la part dinàmica de la funció d'ona de  ${}^3\text{He}$  líquid (un altre problema és la inclusió de correlacions estadístiques provinents del determinant d'Slater). Així, la correlació a dos cossos per a  ${}^3\text{He}$  té generalment la mateixa expressió que la usada en el líquid bosònic:  $(b/r)^5$  i es comprova [SLKC81] que en tractar variacionalment  ${}^3\text{He}$  també es fa imprescindible incloure les correlacions de tres cossos, ja que la funció Mcmillan (amb els paràmetres adequats) es mostra insuficient:

$$\Psi_T = D(\vec{R}) \cdot \prod_{i<j} f(r_{ij}) \prod_{i<j<k} f^{(3)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (1.5)$$

Així per exemple, a la referència [SLKC81] trobem que la introducció de correlacions de tres cossos millora en  $0.53K$  l'energia variacional.

La primera proposta per a descriure variacionalment  ${}^3\text{He}$  data de l'any 1962. Wu i Feenberg [WF62] proposaven substituir el determinant de Slater per un desenvolupament

en termes de correlacions de diferents nombres de partícules (*Correlated Basis Function*, CBF). Prenent només el primer d'aquesta sèrie de termes (que correspon a considerar només correlacions de dos cossos) s'obté el que s'anomena aproximació de Wu-Feenberg. A part del càlcul aproximat del determinant, aquest model té com a principal defecte el considerar la part dinàmica del líquid com a bosònica. Variant aquesta funció de prova Schiff i Verlett [SV67] van construir l'any 1967 una expansió en clusters amb la que s'obtenia una bona convergència. Altres càlculs varen ser fets, però dins de la teoria de Wu-Feenberg és impossible avaluar els errors de les aproximacions a les funcions de correlació i del tall en l'expansió pertorbativa.

Al 1977 Ceperley, Chester i Kalos varen publicar uns càlculs variacionals en sistemes fermiònics, emprant per primer cop l'algorisme de Metropolis amb la funció antisimètrica completa [CCK77].

El mètode variacional, amb successives millores en la funció de prova ha pogut anar reduint la diferència entre l'energia variacional i les dades experimentals. Però tot i així queden encara diferències quantitatives. Un mètode molt més poderós va ser proposat per Kalos a principis de la dècada dels 60 [Ka62], donant una forta empenta a l'ús dels mètodes estocàstics en sistemes de molts cossos. Era el Green's Function Monte Carlo (GFMC). El mètode dóna una solució exacta per l'equació d'Schrödinger, aproximant la funció de Green independent del temps amb una sèrie de Born. Per millorar-ne l'eficiència, Kalos va introduir *importance sampling* amb una funció de prova auxiliar. El mètode que va ser aplicat primerament al gas d'esferes dures va culminar en un estudi precís de les propietats de l'<sup>4</sup>He [KLWC81].

Posteriorment, Anderson [An75] va proposar l'any 1975 el mètode conegut com a Diffusion Monte Carlo (DMC), un mètode alternatiu a GFMC que treballa amb la funció de Green dependent del temps. El mètode va ser estès a sistemes de moltes partícules per Ceperley i Alder [CA80], en un important article sobre el gas d'electrons. Més recentment, Chin va introduir millores en l'aproximació a temps petits de la funció de Green emprada en DMC [Ch90], [FC01].

Aquests dos nous mètodes van significar un avenç molt important en l'estudi de la matèria condensada, i en particular de l'<sup>3</sup>He. Com s'ha comentat anteriorment, l'aplicació

dels mètodes Monte Carlo a l' $^3\text{He}$  és més complicada a causa de l'antisimetria de la funció d'ona. Amb el VMC no s'arriba a un acord prou satisfactori amb les dades experimentals, i amb GFMC o DMC es milloren quantitativament els resultats, però apareix l'anomenat *problema del signe*. Aquest problema és degut al fet que la funció d'ona, en no ser definida positiva, dificulta notablement els mètodes MC, que es fonamenten en una interpretació probabilística de la funció d'ona. Aquest problema no apareix en VMC ja que la distribució de probabilitat és el quadrat de la funció d'ona

La solució més senzilla, introduïda l'any 1982, va consistir [RCAL82] en fixar les mateixes superfícies nodals per ambdues funcions (*mètode dels nodes fixos*, FN, *Fixed Node*), però les restriccions que imposa aquesta aproximació només permeten obtenir una fita superior a l'energia.

És possible eliminar la restricció que imposa l'aproximació de nodes fixos introduint un mecanisme que permeti el pas dels *walkers* ( $\{\vec{R}\}$ , conjunt de les posicions de les N partícules) a través de la superfície nodal. És el mètode de *relaxació de nodes* (RN, *Released Node*), introduït per Ceperley i Alder [CA80][CA84].

Fins ara s'han fet esforços considerables per a resoldre el problema del signe, intentant obtenir un mètode amb una eficaç cancel·lació de *walkers* positius i negatius. De moment, un dels mètodes més eficaços ha estat la introducció dels *correlated walkers*, aplicada amb èxit a un petit nombre d'àtoms d' $^3\text{He}$ .