

2. Les tècniques de càlcul

Les característiques de l'heli líquid fan d'ell el prototip de sistema quàntic altament correlacionat. Com a sistema fortament correlacionat és difícil, però la senzillesa de la seva interacció és un gran avantatge, i permet obtenir, amb les eines habituals en mecànica quàntica, uns resultats d'una precisió molt més alta que els proporcionats per les mateixes eines en altres sistemes. És per això que històricament l'heli ha servit com a banc de proves per a aplicar i comparar diferents tècniques de la mecànica quàntica de molts casos.

L'aproximació teòrica a l'heli líquid pot fer-se des d'un punt de vista *fenomenològic* (teoria del funcional de la densitat). Aquesta via parteix d'un hamiltonià efectiu del sistema amb uns paràmetres escollits de manera que es reproduïxin algunes propietats del líquid. Amb aquest funcional es poden estudiar moltes altres propietats del sistema.

L'altre punt de vista és el del càlcul *microscòpic*, en que l'estudi de l'heli líquid es fa per la descripció detallada de les interaccions atòmiques. Els mètodes de Monte Carlo en són un exemple.

Dins dels mètodes de Monte Carlo podem agrupar les tècniques en tres grans grups:

- a) el mètode variacional (VMC, *Variational Monte Carlo*)
- b) el mètode de les funcions de Green. En aquest grup s'hi troba el mètode difusiu (DMC, *Diffusion Monte Carlo*) i el GFMC, *Green Function Monte Carlo*. En sistemes de fermions ambdós mètodes usen nodes fixos (FN, *Fixed Nodes*) o poden ser modificats per a obtenir el mètode de relaxació dels nodes (RN, *Released Nodes*)
- c) el mètode de les integrals de camins (PIMC, *Path Integral Monte Carlo*)

VMC, GFMC i DMC són mètodes que treballen a temperatura zero, essent PIMC una extensió de Monte Carlo per a càlculs a temperatura finita.

En aquest treball s'ha fet l'estudi de l' ^3He tridimensional amb el mètode variacional. En canvi per al sistema bidimensional s'ha emprat el mètode de Monte Carlo

difusiu, reservant el VMC per a l'optimització de paràmetres. En el sistema 2D es fa us d'una estratègia que combina FN i RN per a validar els resultats obtinguts.

Una explicació dels fonaments i les diferents tècniques MC pot trobar-se al llibre de Hammond, Chester i Reynolds *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry* [HLR94] i al text de R.Guardiola [Gu97].

2.1. La simulació Monte Carlo

La simulació de sistemes en equilibri amb la tècnica de Monte Carlo consisteix en fer evolucionar el sistema físic considerat amb moviments generats per una seqüència de nombres aleatoris. Evidentment, tot i proposar aleatòriament les noves posicions, el mètode ha d'incloure algun algorisme per afavorir les configuracions més probables del sistema, arribant així a oscil·lacions al voltant de l'equilibri. Un cop assolit aquest règim pot calcular-se la magnitud en que s'estigui interessat per a cadascuna de les successives configuracions. Amb la col·lecció de resultats obtinguts, el teorema central del límit permet calcular amb seguretat el valor esperat de la quantitat desitjada.

Per a veure algunes característiques importants d'un càlcul Monte Carlo s'aplicarà el mètode a un exemple senzill: l'avaluació d'una integral.

Considerem la integral unidimensional:

$$I = \int f(x)h(x)dx \quad (2.1)$$

essent $h(x)$ una funció de densitat de probabilitat convenientment normalitzada. La integral s'exten a tot el domini de definició de la funció $h(x)$. Des d'un punt de vista probabilístic I no és més que el valor esperat de la funció $f(x)$ on les variables $\{x_i\}$ són generades d'acord amb la llei $h(x)$. Fer la integral a la Monte Carlo consisteix en anar generant successivament valors aleatòris $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ per als quals s'avalua la funció $f(x)$. D'acord al teorema central del límit, la integral s'obté com:

$$\langle f \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \quad (2.2)$$

La variància del càlcul es pot estimar mitjançant la variància mostral quan el tamany de la mostra N és prou gran:

$$\sigma^2 \cong \frac{1}{N-1} \left[\frac{1}{N} \sum_i f(x_i)^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_i f(x_i) \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

Amb un nombre finit N de mostres aleatòries, el resultat $\langle f \rangle_N$ es pot escriure:

$$\langle f \rangle_N \pm \sqrt{\sigma^2} \quad (2.4)$$

Com que la variància intrínseca està associada a la forma de $f(x)$, independentment del nombre de punts emprats i del mètode de mostreig amb que han estat triats, l'única forma per a disminuir l'error en un càlcul és augmentar el nombre de punts calculats. Reduir-lo a la meitat representa quadruplicar el nombre de punts calculats, cosa que pot ser molt costosa en temps de càlcul.

És aquest motiu el que fa poc pràctic un algorisme de Monte Carlo tan senzill. S'han ideat diverses tècniques per a millorar-ne l'eficiència [HH67], però només s'explicarà aquí l'*importance sampling*, ja que és el mètode més usat en simulacions Monte Carlo.

2.2. L'*importance sampling*

La tècnica de l'*importance sampling* és un concepte general dins dels mètodes de Monte Carlo, i s'aplica tant al mètode variacional com al difusiu. Aplicada al mètode variacional l'*importance sampling* modifica la funció a mostrejar, com s'explica a continuació. Però aplicada al mètode difusiu canvia també l'equació a resoldre. Tot i ser la mateixa idea, com que hi ha diferències fonamentals en el seu funcionament, es deixa l'explicació per l'apartat 2.7, i s'explica aquí el fonament de la tècnica i el que és la seva aplicació al mètode variacional.

La idea d'aquesta tècnica és ben senzilla: ja que augmentant N és difícil millorar la precisió dels resultats, es canvia la funció a mostrejar per una altra amb una menor variància intrínseca. Amb una bona tria es pot aconseguir reduir significativament la variància, i tot i que el nou mostreig pot allargar l'algorisme de càlcul, queda compensat de bon tros per la millora en la precisió dels resultats.

Reprement la idea de trobar el valor esperat de la quantitat f , l'*importance sampling* modifica la integral de la següent manera (considerem per senzillesa que $h(x)=1$ que correspon a una distribució uniforme):

$$\int f(x)dx = \int \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] g(x)dx \quad (2.5)$$

Amb aquesta transformació el càlcul Monte Carlo consistirà en trobar la quantitat:

$$\langle f \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right) \quad (2.6)$$

en que els valors aleatoris x_i s'obtenen amb la funció de distribució de probabilitat $g(x)$. Així en resulta una variància de valor:

$$\sigma^2 \cong \frac{1}{N-1} \left[\frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right)^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_i \frac{f(x_i)}{g(x_i)} \right)^2 \right] \quad (2.7)$$

Amb una adequada tria per a $g(x_i)$ es pot disminuir significativament el valor de la variància, i per tant l'error estadístic, sense necessitat d'augmentar el nombre de configuracions a calcular. És convenient escollir $g(x)$ propera a $f(x)$, ja que així poden compensar-se les oscil·lacions de $f(x)$ que donen lloc a l'augment de la variància.

2.3. L'algorisme de Metropolis

L'algorisme de Metropolis és un mètode per a obtenir una mostra de nombres aleatoris $\{x_i\}$ a partir d'una distribució de probabilitat qualsevol coneguda (és l'anomenat

problema invers). És per tant una eina d'utilitat especialment en funcions de distribució multidimensionals. Val a dir que el problema no té solució única, i per tant l'algorisme que aquí es presenta és només una de les possibles solucions, però que té l'avantatge de ser de fàcil aplicació.

L'any 1953 N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller i E.W. Teller [MRRTT53] varen proposar l'algorisme, de vegades conegut amb l'acrònim de mètode MR^2T^2 . És vàlid tant per a distribucions contínues com discretes, però aquí es presentarà només en la seva aplicació a distribucions contínues, que són les usades en el present treball.

Sigui $g(\vec{R})$ la distribució contínua de probabilitat per a la variable posició \vec{R} , que pot representar la posició d'una partícula o d'un conjunt de N partícules. \vec{R}_0 és la configuració de partida. L'algorisme és com segueix:

1. es proposa un moviment aleatori $\vec{R}_0 \Rightarrow \vec{R}'$ sota la condició que

$$p(\vec{R}_0 \rightarrow \vec{R}') = p(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}_0)$$

2. si $g(\vec{R}') > g(\vec{R}_0)$ la nova posició és acceptada, $\vec{R}_0 = \vec{R}'$ i es salta al pas 4
3. si $g(\vec{R}') < g(\vec{R}_0)$ es calcula un nou nombre aleatori z

$$\text{si } \frac{g(\vec{R}')}{g(\vec{R}_0)} > z \text{ la nova posició s'accepta, fent } \vec{R}_0 = \vec{R}'$$

$$\text{si } \frac{g(\vec{R}')}{g(\vec{R}_0)} < z \text{ la nova posició es rebutja}$$

4. es continua amb els càlculs sobre la configuració \vec{R}_0

El desplaçament en el pas 1 s'obté normalment per una tria aleatòria plana dins d'un volum $3N$ -dimensional centrat en \vec{R}_0 . La seva longitud és arbitrària, però cal ajustar-la per aconseguir un mecanisme eficient d'evolució: si és massa petit l'acceptació en els passos 2 i 3 és molt alta, però es fan necessaris molts moviments per a cobrir una zona significativa de l'espai. L'evolució és doncs, molt lenta. Al contrari, si D és massa gran sovint la posició serà rebutjada, i torna a ser necessari fer una gran quantitat de moviments.

En termes generals s'observa que amb una acceptació d'entre el 50% i el 80% es té el millor rendiment. En els càlculs fets en aquest treball s'ha comprovat que era desitjable no superar aquest marge, i que el valor idoni depenia del sistema a calcular.

2.4. El mètode de Monte Carlo variacional

Aquest mètode, el més senzill i també el primer històricament, ha mostrat ser una eficaç eina de càlcul per als líquids quàntics, aplicable tant a sistemes fermiònics com a bosònics. Es parteix d'una funció d'ona de prova Ψ_T (*trial function*) adequada a les característiques físiques del sistema a descriure. El càlcul del valor esperat de l'hamiltonià proporciona una cota superior a l'energia de l'estat fonamental E_0 del sistema, el que s'anomena *energia variacional*, E_V :

$$E_V = \frac{\int d\vec{R} \Psi_T(\vec{R}) H(\vec{R}) \Psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} |\Psi_T(\vec{R})|^2} \geq E_0 \quad (2.8)$$

on H és l'hamiltonià del sistema:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij}) \quad (2.9)$$

i \vec{R} representarà en endavant el conjunt de $3N$ coordenades de les N partícules del sistema.

Amb un procés de minimització de E_V pot trobar-se el conjunt de valors òptims dels paràmetres de la funció, proporcionant millores en la cota obtinguda. Una dificultat inherent al mètode és que no proporciona indicació de la proximitat entre E_V i E_0 . La determinació d' E_V com a funció dels paràmetres variacionals mitjançant un càlcul MC és el camí que s'ha seguit en el treball, però no és l'únic. Un mètode alternatiu consisteix en calcular el valor esperat de l'hamiltonià a partir d'un desenvolupament en clusters de les funcions de distribució, i l'addició dels termes (o diagrames) resultants mitjançant equacions integrals (formalisme HNC *Hypernetted-Chain*).

Introduint l'energia local com:

$$E_L = \frac{1}{\Psi_T(\vec{R})} H\Psi_T(\vec{R}) \quad (2.10)$$

el valor esperat de l'hamiltonià es pot escriure com:

$$E_v = \int \left[\frac{|\Psi_T(\vec{R})|^2}{\int d\vec{R} |\Psi_T(\vec{R})|^2} \right] \frac{H(\vec{R})\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})} d\vec{R} = \int p(\vec{R}) E_L(\vec{R}) d\vec{R} \quad (2.11)$$

expressió en la que trobem l'energia local i una funció que és la distribució de probabilitat, proporcional a $|\Psi_T(\vec{R})|^2$.

El càlcul VMC consisteix doncs en determinar un conjunt de posicions \vec{R} d'acord a la llei de probabilitat $|\Psi_T(\vec{R})|^2$ i calcular la quantitat:

$$E_v = \frac{1}{N} \sum_i E_L(\vec{R}_i) \quad (2.12)$$

amb un error estadístic associat:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\frac{1}{N} \sum_i E_L(x_i)^2 - \left(\frac{1}{N} \sum_i E_L(x_i) \right)^2}{N-1}} \quad (2.13)$$

L'energia local E_L coincidiria amb l'energia exacta E_0 en el cas que la funció d'ona $\Psi_T(\vec{R})$ fos pròpia de l'hamiltonià H . En general E_L prendrà valors diferents en funció del *walker* concret \vec{R} , i anirà canviant al llarg de la simulació.

De forma esquemàtica l'algorisme d'un programa de càlcul VMC seria el següent:

- i) es guarda la configuració original en \vec{R}_0 i la corresponent funció d'ona
- ii) es calcula els valors de les propietats d'interès, acumulant-los als calculats prèviament
- iii) la rutina adient proporciona un moviment aleatori per a una o un conjunt de les partícules del sistema
- iv) s'avalua la funció d'ona en la nova configuració
- v) s'aplica el criteri de Metropolis per a acceptar o rebutjar la nova configuració

- vi) si s'accepta es fa $\vec{R}_f = \vec{R}$, i si no s'accepta es fa $\vec{R}_f = \vec{R}_0$
- vii) reanomenem la configuració $\vec{R}_0 \leftarrow \vec{R}_f$ i es torna a i)

La tria d'un bon model per a Ψ_T és important per a obtenir resultats satisfactoris en el mètode variacional. Les característiques i termes fonamentals que ha d'incloure aquesta funció han quedat ben establerts com a fruit dels nombrosos treballs fets fins al moment. En el cas de l' ^3He s'accepta que una bona descripció variacional ha d'incloure els següents aspectes:

- i) la funció d'ona ha de ser antisimètrica, i es pot construir mitjançant la factorització:

$$\Psi(\vec{R}) = F(\vec{R})\Phi(1, \dots, N)$$

essent el primer factor una funció de correlació simètrica i el segon el determinant que descriu l'estadística fermiònica del sistema. Aquest darrer està constituït de fet, pel producte de dos determinants, corresponents a les partícules amb spin *up* i *down*. Aquesta descomposició ve justificada pel fet que el potencial d'interacció no depèn del spin dels àtoms

- ii) la funció $F(\vec{R})$ ha d'incloure una funció tipus Jastrow d'interacció a dos cossos, i si es vol més acurada també les correlacions de triplet
- iii) correlacions de backflow en la part antisimètrica de Ψ_T (que es tracten al capítol 7)

En els capítols 5 al 9 es fa un estudi exhaustiu de l'aplicació d'aquests termes al sistema tridimensional, i s'obtenen resultats per a cadascun d'ells.

Un aspecte important en el mètode VMC és l'optimització dels paràmetres que intervenen en Ψ_T . La cerca del conjunt òptim de paràmetres és fonamental per a la obtenció de bons resultats variacionals, però sol ser un problema difícil. El conjunt variacional òptim de paràmetres també és aquell que minimitza la variància de l'energia, i no tan sols l'energia mateixa. En el cas que $\Psi_T = \Psi_0$ (Ψ_0 vector propi corresponent a l'estat fonamental del sistema) la variància de l'energia és estrictament zero. Així doncs, la mesura de la variància per a cada conjunt de paràmetres és també una mesura de la qualitat

de la funció proposada. Usualment en els processos d'optimització s'usen aquestes dues vies combinades. Així s'ha fet en moltes de les optimitzacions d'aquest treball. Sovint s'ha preferit, per motius pràctics, optimitzar sobre un conjunt de *walkers* prèviament calculats, al que s'ha aplicat mètodes estàndar com l'algorisme *simplex*. Aquest ha estat emprat per exemple, en el capítol 6 en l'optimització de les constants de triplet. Específicament, sobre l'optimització de les constants de triplet existeix l'estudi de Moroni, Fantoni i Senatore de l'any 1995 [MFS95]. Sobre l'optimització de paràmetres a través de la variància pot consultar-se a la referència [UWW88]. A [CCK76] s'analitza un mètode d'optimització d'ús bastant comú anomenat *reweighting configuration method*.

Si bé l'estructura bàsica d'un programa de càlcul VMC és senzilla no ho és el construir un codi concret que sigui eficaç. Destaca en l' ^3He la dificultat que comporta el càlcul dels determinants. La seva avaluació suposa una despesa important de temps de càlcul, ja que avaluar un determinat $N \times N$ implica de l'ordre de N^3 operacions. Un algorisme proposat per Ceperley, Chester i Kalos l'any 1977 [CCK77] permet reduir el nombre d'operacions a N^2 , possibilitant una més ràpida avaluació del determinant a cada pas. Quan no s'inclou el backflow el moviment de la partícula i només modifica una fila o columna del determinant, i no es fa necessari calcular-lo sencer a cada pas. Però la presència dels termes de backflow interrelaciona totes les partícules, i el moviment de tan sols una d'elles canvia tots els termes del determinant, obligant a calcular-lo sencer després de cada moviment.

Un aspecte que també s'ha de tenir present és la manera com fer evolucionar el sistema: la generació de les sèries aleatòries i els moviments de les partícules.

La generació dels desplaçaments aleatoris s'ha fet d'acord amb una distribució gaussiana. S'ha comprovat que no existeix cap influència en usar rutines diferents de generació de nombres aleatoris. En concret en aplicar les rutines estàndard *ran1* i *ran2* descrites a [PFTV88] al programa VMC, no s'ha observat cap diferència entre els resultats.

En moure el sistema hi ha llibertat en triar la manera com aquest s'anirà actualitzant, ja que l'algorisme de Metropolis pot aplicar-se després d'haver mogut una sola partícula, totes o bé un subconjunt d'elles. La tria d'una o altra opció és fins a cert punt arbitrària, però en l'estudi fet ha semblat més eficaç fer moviments globals del sistema. Així en els programes variacionals construïts en aquest treball s'ha optat per

moure totes les partícules a cada iteració del programa, però distingint entre els dos col·lectius de spin diferent. D'aquesta manera a cada iteració del programa es fa dues vegades el test de Metropolis: primer es mouen totes les partícules *up* i es decideix l'acceptació o rebuig del moviment, tot seguit es mouen les partícules *down* i s'aplica novament el criteri de Metropolis.

2.5. El mètode de Monte Carlo difusiu

El mètode de Monte Carlo difusiu és una via diferent a la variacional per a descriure l'evolució del sistema quàntic, i pretén resoldre exactament l'equació d'Schrödinger. Si $\Psi_0(\vec{R})$ és la funció d'ona exacta de l'estat fonamental del sistema, pot ser obtinguda com a solució asimptòtica $\Psi_0(\vec{R}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(\vec{R}, t)$ de l'equació d'Schrödinger, escrita en temps imaginari:

$$-\frac{\partial \Psi(\vec{R}, t)}{\partial t} = (H - E)\Psi(\vec{R}, t) \quad (2.14)$$

on amb la notació $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es representa el conjunt de les $3N$ (o $2N$ segons la dimensió del sistema) coordenades de les N partícules del sistema, que rep el nom de *walker*. En la simulació DMC la funció d'ona ve representada per un gran nombre de *walkers* $\{\vec{R}\}$. Per reduir la variància i fer el mètode operatiu s'introdueix la tècnica ja esmentada de l'*importance sampling*. A partir del coneixement de que es disposa sobre la funció d'ona pot construir-se una funció variacional auxiliar $\Psi_T(\vec{R})$ que descriu raonablement bé la solució estacionària de l'equació de Schrödinger, i amb ella es defineix el producte:

$$f(\vec{R}, t) = \Psi_T(\vec{R})\Psi(\vec{R}, t) \quad (2.15)$$

$\Psi_T(\vec{R})$ és la funció d'*importance sampling*, i $f(\vec{R}, t)$ és el que es pren com a distribució de probabilitat.

Amb aquesta definició es pot transformar l'equació d'Schrödinger (2.21) en una equació equivalent per a $f(\vec{R}, t)$. Considerant un hamiltonià de la forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{R}}^2 + V(\vec{R}) \quad (2.16)$$

i simplificant, s'obté la següent expressió:

$$-\frac{\partial f(\vec{R}, t)}{\partial t} = -D \nabla_{\vec{R}}^2 f(\vec{R}, t) + D \nabla_{\vec{R}} \cdot (\vec{F}(\vec{R}) f(\vec{R}, t)) + (E_L(\vec{R}) - E) f(\vec{R}, t) \quad (2.17)$$

on s'han definit: l'energia local $E_L = \frac{H\Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})}$ (2.18)

la constant $D = \frac{\hbar^2}{2m}$ (2.19)

i la força de deriva $\vec{F}(\vec{R}) = 2 \frac{\vec{\nabla}_{\vec{R}} \Psi_T(\vec{R})}{\Psi_T(\vec{R})}$ (2.20)

L'expressió anterior es pot escriure en termes de tres operadors A_i :

$$-\frac{\partial f(\vec{R}, t)}{\partial t} \equiv (A_1 + A_2 + A_3) f(\vec{R}, t) \equiv A f(\vec{R}, t) \quad (2.21)$$

els quals poden ser interpretats per analogia amb les equacions diferencials clàssiques.

El primer d'ells, $A_1 \equiv -D \nabla_{\vec{R}}^2$ correspon a una difusió lliure amb coeficient D . Si considerem només aquest primer terme estarem davant d'una típica equació de difusió. La seva solució és una gaussiana multidimensional. L'acció d'aquest operador es pot simular per un desplaçament aleatori de totes les partícules distribuïts segons una gaussiana de variància $2Dt$. De la connexió amb les equacions clàssiques de difusió neix el nom del mètode.

El segon operador $A_2 \equiv D(\nabla_{\vec{R}} \cdot \vec{F}(\vec{R}) + \vec{F}(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}})$ conté la força de deriva, que actua com una força externa que guia el procés de difusió, de la mateixa manera que, clàssicament, un camp extern afectaria al moviment difusiu de les partícules. Tot i el seu

nom té dimensions de velocitat, i tendeix a allunyar els *walkers* de les regions on $\Psi_T(\vec{R})$ és molt petita.

Finalment $A_3 \equiv E_L(\vec{R}) - E$ es pot interpretar com un terme de replicació/mort dels *walkers*. En el cas que la funció de prova fos la funció exacta l'energia local coincidiria amb l'energia exacta i aquest terme (anomenat de *branching*) seria constant i igual a la unitat, mantenint una població constant de *walkers* que seguirien la distribució $\Psi_T^2 = \Psi_0^2$. La variància en aquest cas seria nul·la. Quan la funció de prova és només aproximada la cancel·lació no és completa, i els *walkers* es repliquen o desapareixen per a corregir les deficiències de $\Psi_T(\vec{R})$. En promig els *walkers* tendeixen a replicar-se a les zones on la funció d'ona exacta ha estat minusvalorada per $\Psi_T(\vec{R})$ ($\Psi_T(\vec{R}) < \Psi_0(\vec{R})$), i a desaparèixer on ha estat sobreestimada ($\Psi_T(\vec{R}) > \Psi_0(\vec{R})$).

Fent ús de les funcions de Green $G(\vec{R}', \vec{R}; \Delta t)$, la solució de l'equació de difusió (2.25) obtinguda és:

$$f(\vec{R}', t + \Delta t) = \int G(\vec{R}', \vec{R}; \Delta t) f(\vec{R}, t) d\vec{R} = \int \langle \vec{R}' | e^{-A\Delta t} | \vec{R} \rangle f(\vec{R}, t) d\vec{R} \quad (2.22)$$

El mètode difusiu es basa en una aproximació de la funció de Green vàlida per a petits valors del pas de temps, i a través de successives iteracions s'obté la solució asimptòtica $f(\vec{R}, t \rightarrow \infty)$.

Per a resoldre-la es pot fer l'aproximació fins a segon ordre en Δt , i s'obté el mètode difusiu quadràtic (QDMC *Quadratic Diffusion Monte Carlo*), que és l'algorisme utilitzat en aquest treball. Altres descripcions poden trobar-se a: [CK79], [SK84], [Gu88], [CF91], [HLR94].

QDMC aproxima la funció de Green per la següent expressió:

$$\begin{aligned} \exp(-A\Delta t) &= \\ &= \exp\left(-A_3 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(-A_2 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(A_1 \Delta t) \exp\left(-A_2 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(-A_3 \frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Aquesta aproximació, que no és única, és exacta a ordre $(\Delta t)^2$.

Amb ella l'equació (2.29) queda:

$$f(\vec{R}', t + \Delta t) = \int \left[G_3\left(\vec{R}', \vec{R}_1; \frac{\Delta t}{2}\right) G_2\left(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \frac{\Delta t}{2}\right) G_1(\vec{R}_2, \vec{R}_3; \Delta t) G_2\left(\vec{R}_3, \vec{R}_4; \frac{\Delta t}{2}\right) G_3\left(\vec{R}_4, \vec{R}; \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \times \\ \times f(\vec{R}, t) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 d\vec{R}_4 d\vec{R} \quad (2.24)$$

i les solucions de les tres funcions de Green, que poden obtenir-se independentment, són:

$$G_1(\vec{R}', \vec{R}; t) = (4\pi Dt)^{-\frac{3N}{2}} \exp\left(-\frac{(\vec{R}' - \vec{R})^2}{4Dt}\right) \quad (2.25)$$

$$G_2(\vec{R}', \vec{R}; t) = \delta(\vec{R}' - \vec{R}(t)) \quad \begin{cases} \vec{R}(0) = \vec{R} \\ \frac{d\vec{R}(t)}{dt} = D\vec{F}(\vec{R}(t)) \end{cases} \quad (2.26)$$

$$G_3(\vec{R}', \vec{R}; t) = \exp\left(-\left(E_L(\vec{R}) - E\right)t\right) \delta(\vec{R}' - \vec{R}) \quad (2.27)$$

La primera d'elles, G_1 , correspon al terme difusiu. La segona conté la força de deriva, que guia els *walkers* cap a les zones de més alta probabilitat. Aquestes dues funcions de Green estan normalitzades a 1, però no així la tercera, G_3 . Això té com a conseqüència que a partir d'un únic *walker* \vec{R} pot obtenir-se un, més d'un, o cap *walker*, canviant la seva població després de cada iteració. D'aquí que se l'anomeni terme de descendència (*branching*).

Al llarg de l'evolució DMC el conjunt de *walkers* va canviant. Així com en VMC el sistema evoluciona guiat pel quadrat de la funció de prova, en la tècnica DMC ho fa d'acord amb el producte de la funció d'ona de l'estat fonamental i la funció de prova. El resultat de la simulació és una col·lecció de *walkers* $\{\vec{R}\}$ distribuïts segons la funció $f(\vec{R}, t \rightarrow \infty)$: en la tècnica DMC la solució $f(\vec{R}, t \rightarrow \infty)$ ve representada per la col·lecció de *walkers* obtinguda en la simulació.

En la descripció de l' ^3He un dels factors de la funció d'ona és el determinant de Slater, que descriu l'estadística fermiònica del sistema. Però un determinant no és definit positiu, i per tant $f(\vec{R}, t)$ no és una bona densitat de probabilitat, ja que no permet

assegurar que en tot moment: $f(\vec{R}, t) \geq 0$. La tècnica DMC topa frontalment amb el problema d'emprar densitats definides positives tot conservant l'antisimetria del sistema. A l'apartat següent s'expliquen les dues solucions que són emprades en aquest treball: l'aproximació dels nodes fixos (FN, *Fixed Node*) i la de relaxació dels nodes (RN, *Released Nodes*).

Observi's el fet remarcable que a partir d'una funció de prova aproximada Ψ_T pot obtenir-se, almenys en principi, el valor exacte de l'energia, ja que la simulació proporciona:

$$\langle E \rangle_{MC} = \frac{\langle \Psi_T | E_L(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_0 \rangle} \quad (2.28)$$

Si es considera l'expressió: $\frac{\langle \Psi_T | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_0 \rangle}$, obtenim:

aplicant l'operador sobre el *bra*:
$$\frac{\langle \Psi_T | E_L(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_0 \rangle} \quad (2.29)$$

i aplicant-lo sobre el *ket*:
$$\frac{\langle \Psi_T | E_0 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_0 \rangle} \quad (2.30)$$

d'on es dedueix:

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_T | E_L(\vec{R}) | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_0 \rangle} = \langle E \rangle_{MC} \quad (2.31)$$

que no és més que el quocient d'integrals:

$$E_0 = \frac{\int E_L(\vec{R}) f(\vec{R}, t \rightarrow \infty) d\vec{R}}{\int f(\vec{R}, t \rightarrow \infty) d\vec{R}} \quad (2.32)$$

La simulació només proporciona un nombre finit els M de *walkers*, però el teorema central del límit assegura que el valor obtingut de la simulació:

$$E_0 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\vec{R}_i) \quad (2.33)$$

tendeix al valor exacte E_0 .

Molt breument, l'esquema d'un programa difusiu seria el següent:

Es parteix del conjunt de *walkers* corresponents a $f(\vec{R}, t = 0)$.

1. es mouen els *walkers* durant un interval de temps $\Delta t/2$ sota l'acció de la força de deriva $\vec{F}(\vec{R})$
2. s'aplica a cada *walker* un desplaçament aleatori χ determinat amb la distribució gaussiana $\exp\left(-\chi^2/4D\Delta t\right)$
3. es repeteix el pas 1
4. es replica aleatòriament cada *walker* n_r vegades, de tal forma que

$$\langle n_r \rangle = \exp\left[-\Delta t \left(\frac{E_L(\vec{R}') + E_L(\vec{R})}{2} - E \right)\right]$$

5. anar al pas 1 per al següent *walker*, fins a haver repetit el procés per a tots ells.

El nou conjunt de *walkers* obtingut correspon a $f(\vec{R}, t + \Delta t)$

El procés es repeteix tant com sigui necessari fins a assolir el límit asimptòtic $t \rightarrow \infty$.

2.6. Mètode dels nodes fixos i de relaxació dels nodes

Com ja ha estat comentat anteriorment, $f(\vec{R}, t)$ no és definida positiva, i això en dificulta la seva interpretació com una distribució de probabilitat.

La manera usual de resoldre això és amb el mètode dels nodes fixos (FN *fixed node*) [An76]. Els nodes de $\Psi_T(\vec{R})$ són les superfícies on aquesta funció s'anul·la, definint la *superfície nodal*, que divideix l'espai en regions de signe diferent. Per a un sistema de N

àtoms, els nodes de la funció de prova ocupen una superfície nodal de dimensió $3N - 1$. El mètode FN consisteix en imposar a la funció $\Psi(\vec{R}, t)$ la mateixa superfície nodal que té $\Psi_T(\vec{R})$, d'aquesta manera ambdues funcions canvien simultàniament de signe, aconseguint que el resultat sigui definit positiu a tot arreu.

Dins l'aproximació FN, els *walkers* no haurien de creuar els nodes, ja que prop d'ells la força de deriva es fa infinitament repulsiva. Tot i així com que s'està usant un pas de temps finit Δt ocasionalment pot passar que un *walker* els travessi, llavors senzillament és eliminat per a preservar el signe positiu. D'aquesta manera la funció:

$$f(\vec{R}, t) = \Psi_T(\vec{R})\Psi(\vec{R}, t)$$

és sempre positiva. En el règim asimptòtic, quan $t \rightarrow \infty$: $f(\vec{R}, t \rightarrow \infty) = \Psi_{fn}(\vec{R})\Psi_T(\vec{R})$

La funció FN, $\Psi_{fn}(\vec{R})$, és una aproximació a l'estat fonamental exacte. Si els nodes de $\Psi_T(\vec{R})$ fossin exactes, també ho serien els de $\Psi_{fn}(\vec{R})$. En aquest cas l'estimador de l'energia coincidiria exactament amb l'energia de l'estat fonamental. En general però, això no passa, i es pot demostrar ([RCAL82], [Ce81] i [MSLK82]) que pel fet de fixar la superfície nodal, l'estimador de l'energia és una fita superior a l'energia de l'estat fonamental del sistema. És el que s'anomena teorema de Ceperley (pot trobar-se una explicació a [HLR94]). Així doncs els resultats obtinguts amb el mètode FN seran tant més bons com més propera sigui la superfície nodal de $\Psi_T(\vec{R})$ a la de la funció exacta $\Psi_0(\vec{R})$.

Per a millorar l'aproximació FN, Ceperley i Alder varen aplicar l'any 1980 el que es coneix com a mètode de relaxació de nodes (RN *released node*) [CA80], [CA84]. Aquesta tècnica consisteix en modificar la funció de prova de manera que es permeti als *walkers* que atravesar els nodes i sobreviure durant un període màxim de temps t_r .

S'assigna als *walkers* un signe positiu o negatiu segons que hagin travessat els nodes un nombre parell o senar de vegades. Aquest signe determina si la seva contribució a l'energia ha de ser sumada o restada. El flux desigual de *walkers* a través de la superfície nodal és l'origen del petit desplaçament dels nodes cap a la seva localització exacta. Es tracta doncs d'acceptar distribucions de *walkers* positius i negatius, els primers distribuïts segons una densitat $f_+(\vec{R}) > 0$ i pesats amb signe positiu w_+ , els segons distribuïts segons

la densitat $f_-(\vec{R}) > 0$ i pesats amb signe negatiu w_- . D'aquesta manera pot escriure's la funció f :

$$f(\vec{R}, t) = w_+ f_+(\vec{R}) + w_- f_-(\vec{R}) \quad (2.34)$$

L'aproximació RN considera per separat a les funcions $f_+(\vec{R})$ i $f_-(\vec{R})$ com les densitats de probabilitat, i s'aconsegueix així que $f(\vec{R}, t)$ pugui prendre valors negatius. D'aquesta manera el mètode pot explorar zones que pel seu signe eren eliminades en l'aproximació FN, i així obtenir no ja una cota superior a l'energia sinó el valor exacte.

La manera de permetre el pas dels *walkers* a través dels nodes és introduint una funció de guia definida positiva i que no s'anul·li en els nodes. Una descripció més detallada d'aquesta funció pot trobar-se a [ATB91], [BC97] i [Bo97]. En aquestes simulacions s'usa una funció de guia de la forma:

$$\Psi_g(\vec{R}) = \left(\Psi_T(\vec{R})^2 + a^2 \right)^{1/2} \quad (2.35)$$

Els resultats de l'aproximació RN són independents de la forma analítica de la funció de guia, que només influeix en la variància de l'estimació Monte Carlo, i tendeixen al valor exacte per a $t_r \rightarrow \infty$. La raó per la que als *walkers* només se'ls permet sobreviure durant un cert període de temps un cop han creuat un node és que la variància de l'energia creix exponencialment amb t_r . El creixement exponencial de la variància amb t_r prové del fet que la seva expressió conté $(H\Psi_g)^2$, en que el terme bosònic no es cancel·la. En créixer t_r creix també la component bosònica introduïda per la funció de guia, i només si es té una ràpida convergència de l'energia cap a l'estat fonamental fermiònic, abans que creixi massa la component bosònica, el mètode porta al resultat desitjat.

2.7. Estratègia combinada FN-RN

Contràriament al que passa amb el valor asimptòtic si que es pot obtenir el pendent de la corba per a valors petits de t_r dins el mètode RN. Aquest pendent proporciona informació de la qualitat de la superfície nodal, ja que la funció d'ona exacta donaria un pendent nul. D'aquesta manera poden comparar-se diferents funcions de prova, fins a obtenir-ne una de pendent prou petit. Un cop obtinguda la funció desitjada, un càlcul FN proporciona un valor de l'energia molt proper a l'exacte.

A la figura 2.2 es presenta un esquema del mètode que s'ha seguit en aquest treball. Si la tria inicial per a la funció d'ona mostra un pendent no nul hi caben dues possibilitats. La primera és millorar l'optimització dels paràmetres. Si aquesta via no porta a millores en els resultats pot ser convenient millorar el model per a la superfície nodal passant a assajar una nova funció de prova.

Aquesta estratègia de càlcul és l'emprada en els càlculs bidimensionals del present estudi. Tant en l'heli normal com en el polaritzat es presenten els gràfics RN, que comparen els resultats amb diferents correlacions, i mostren que la descripció completa (amb tots els mecanismes de correlació) i amb els paràmetres òptims proporciona rectes de pendent pràcticament nul.

La manera d'aplicar la metodologia a l'optimització de paràmetres queda il·lustrada en el treball publicat per Casulleras i Boronat [CB00]. En ell es comprova com la introducció de les correlacions de backflow amb la constant que aquí ha estat obtinguda variacionalment per al sistema tridimensional, millora notablement el resultat difusiu per a l'energia, obtenint un valor pràcticament igual a l'experimental.

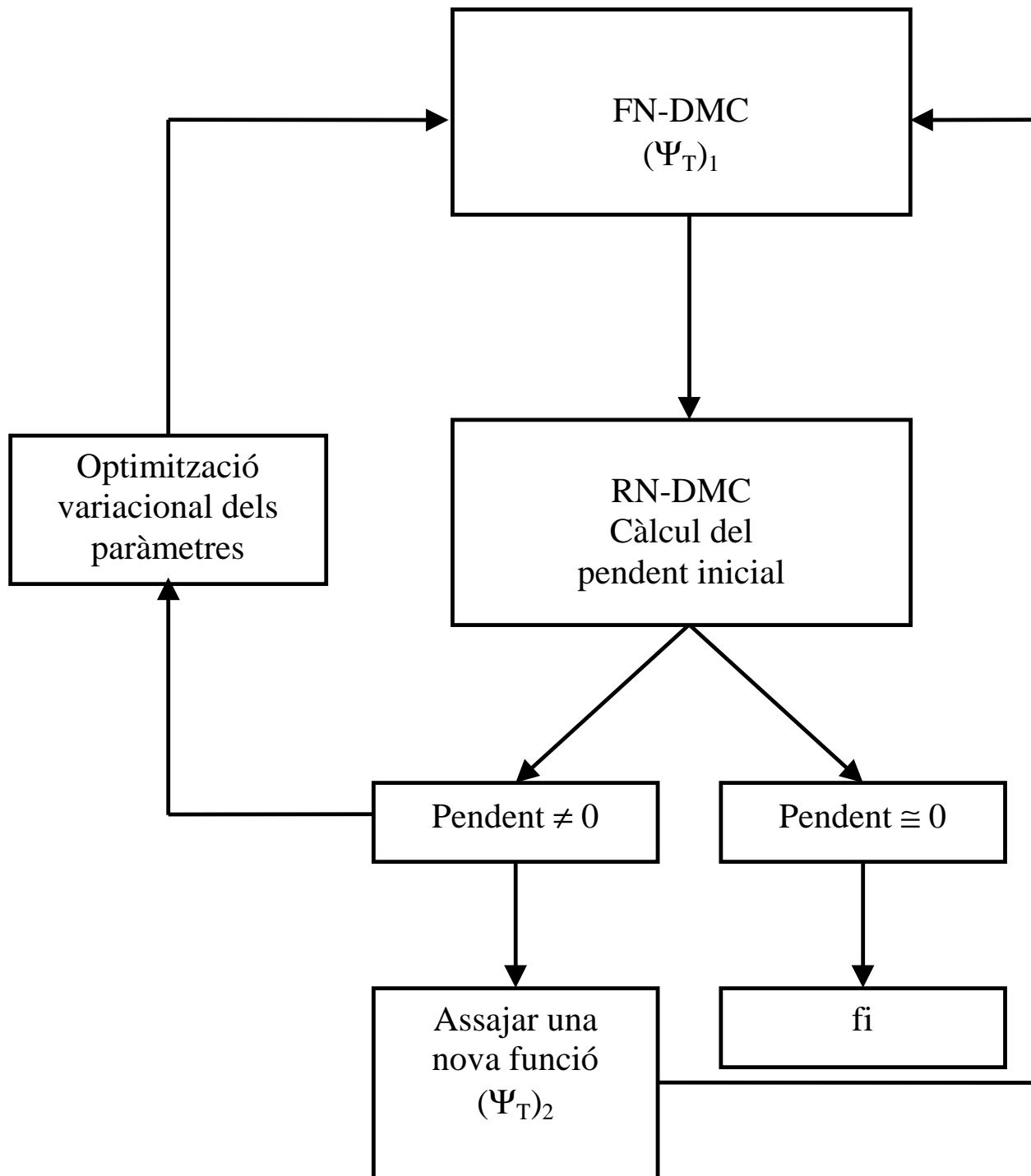


Figura 2.2

2.8. Estimadors

Amb aquest nom es fa referència a la definició usada per a calcular el valor esperat d'una quantitat. Bàsicament es troben tres tipus d'estimadors:

- a) els estimadors variacionals, que sorgeixen naturalment del VMC, i es determinen amb la funció d'ona variacional:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_v = \frac{\langle \Psi(\vec{R}) | A(\vec{R}) | \Psi(\vec{R}) \rangle}{\langle \Psi(\vec{R}) | \Psi(\vec{R}) \rangle} \quad (2.36)$$

- b) els estimadors purs, que s'obtenen amb la funció d'ona exacta de l'estat fonamental:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_p = \frac{\langle \Psi_0(\vec{R}) | A(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle}{\langle \Psi_0(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle} \quad (2.37)$$

- c) i els estimadors anomenats *mixed*, que són la sortida natural en el mètode DMC:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_m = \frac{\langle \Psi(\vec{R}) | A(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle}{\langle \Psi(\vec{R}) | \Psi_0(\vec{R}) \rangle} \quad (2.38)$$

Quan l'operador és l'hamiltonià o bé commuta amb ell l'estimador *mixed* coincideix amb el pur. Si no és així el resultat *mixed* presenta un biaix respecte al valor exacte (pur).

En aquests casos hi ha diferents mètodes per a trobar aproximacions al valor pur. El més usat en càlculs de Monte Carlo quàntics és el d'extrapolació [CK79], [WCC79]. Consisteix en aproximar-se al valor pur per mitjà de l'extrapolació lineal:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_e = 2\langle A(\vec{R}) \rangle_m - \langle A(\vec{R}) \rangle_v \quad (2.39)$$

La proximitat d'aquest resultat al pur està molt lligada a la funció usada en l'*importance sampling*, i la diferència entre ells és difícil d'avaluar. Aquestes dificultats han fet aparèixer diversos algoritmes per a superar-les. Citem per exemple l'aproximació de Zhang i Kalos [ZK93], la de Barnett et al. [BRL91],[RBHL86] o la de Runge i Runge

[RR90]. Liu et al. [LKC74] van provar que l'estimador pur pot ser avaluat de la següent manera:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_p = \frac{\sum_i A(\vec{R}_i) W(\vec{R}_i)}{\sum_i W(\vec{R}_i)} \quad (2.40)$$

on el factor $W(\vec{R}_i)$ assigna a cada walker un pes proporcional al nombre dels seus futurs descendents $W(\vec{R}) = n(\vec{R}, t \rightarrow \infty)$, i la suma ho és sobre tots el walkers i tots els temps en el règim asimptòtic. La dificultat del mètode és justament l'avaluació del pes $W(\vec{R}_i)$, ja que el pes de cada *walker* existent en un temps t no és conegut fins al cap d'un cert temps T . L'implementació d'un algorisme que tingui present aquest fet és complicada.

En aquest treball s'ha usat un mètode relacionat amb el de [BRL91] desenvolupat per Casulleras i Boronat [CB95] en que només es tenen en compte els valors presents. El mètode és de més fàcil implementació en els programes DMC que no pas els anteriors algorismes. Breument és com segueix:

Sigui $\{\vec{R}_i\}$ el conjunt de *walkers* en un instant donat, i sigui $\{\vec{A}_i\}$ el conjunt de valors de l'observable A que proporcionen. En transcórrer un pas de temps els seus canvis són:

$$\{\vec{R}_i\} \rightarrow \{\vec{R}'_i\} \quad \{\vec{A}_i\} \rightarrow \{\vec{A}'_i\} \quad (2.41)$$

I en el mateix interval de temps el nombre de *walkers* canvia de N a N' . S'introdueix una nova variable $\{P_i\}$ associada a cada *walker*, i que evoluciona en la forma:

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{P_i\} + \{A'_i\} \quad (2.42)$$

on $\{P'_i\}$ és el conjunt $\{P_i\}$ transportat a l'actual, en el sentit que cada element P_i ha estat replicat tantes vegades com el *walker* R_i , però sense altres canvis. Inicialment el valor de $\{P_i\}$ és zero.

D'aquesta manera després de M passos de temps s'arriba a tenir N_f valors $\{P_i\}$. L'estimador pur d' A ve donat per l'expressió:

$$\langle A(\vec{R}) \rangle_p = \sum_{i=1}^{N_f} \{P_i\} / (M \cdot N_f) \quad (2.43)$$

Les contribucions de $\{P_i\}$ poden ser determinades seguint l'evolució de les sèries. Els valors $A(\vec{R}_i)$ tenen en cada instant un pes unitari. Així si algun dels descendents de $\vec{R}(t)$ desapareix o es replica, aquella contribució també ho fa. Conseqüentment $A(\vec{R}(t))$ apareix en tantes files de $\{P\}$ com descendents de $\vec{R}(t)$ existeixin, i llavors la seva contribució a $\langle A(\vec{R}) \rangle_p$ és proporcional al pes $W(\vec{R}(t))$.

Per assegurar que el pes de cada walker sigui proporcional al nombre dels seus futurs descendents, es continua la sèrie únicament amb la llei de variació per a $\{P\}$:

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{P_i\} \quad (2.44)$$

Com que els càlculs estan dividits en blocs, durant un primer bloc de càlcul poden acumular-se dades, que després en el següent bloc es poden fer servir per a trobar els pesos de cada contribució. Així després d'un primer bloc d'inicialització, cada nou bloc dóna un valor per a l'estimador pur.

2.9. Simulació de sistemes d'infinites partícules

Els sistemes amb un nombre infinit de partícules no poden ser descrits directament, i cal trobar una forma de simular-los usant un nombre finit de partícules. Els sistemes d'heli estudiats en són un exemple. El mètode aplicat prové de la mecànica estadística. Consisteix en definir una cel·la de simulació de costat L on es situen N partícules i a la que se li apliquen condicions de contorn periòdiques. El nombre de partícules i el tamany de la caixa cal triar-los per aconseguir la densitat desitjada:

$$\rho = \frac{N}{L^d} \quad \text{essent } d \text{ la dimensionalitat del sistema} \quad (2.45)$$

Les partícules es mouen dins d'una cel·la fonamental, però els càlculs fan intervenir les imatges de partícules situades en cel·les veïnes (figura 2.1). En cada configuració s'avalua la funció d'ona considerant per a cadascuna de les partícules i les contribucions de les partícules situades a una distància menor o igual a $L/2$. En l'exemple representat a la figura 2.1, per a determinar el moviment de la partícula i no es tindria en compte la partícula j , però si en canvi una de les seves imatges, j' , ja que està situada dins del cercle de radi $L/2$. Un cop realitzat un moviment, se l'aplica també a totes les imatges de la partícula. Així, cada vegada que un moviment porta una partícula fora de la cel·la de simulació, una imatge d'ella entra pel costat oposat, mantenint la densitat constant.

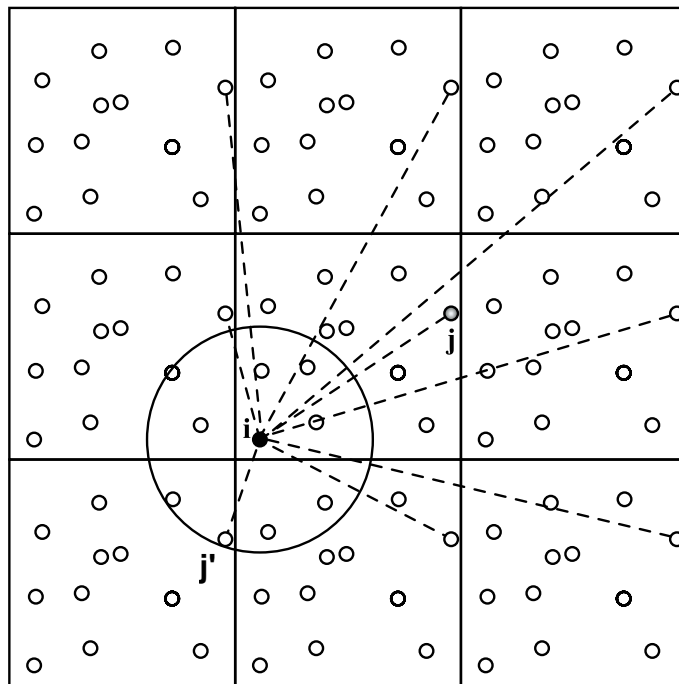


Figura 2.1

Cel·la de simulació. Amb línies discontinües s'uneix la partícula i amb totes les imatges de j

En els sistemes fermiònics, el nombre total N de partícules ve determinat per la quantització del vector moment de les partícules i l'ocupació permesa per cada estat. En el

cas d'un sistema tridimensional homogeni els valors propis per als estats de partícula lliure de moment \vec{k} en una estructura de període L són:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (2.46)$$

on la terna (n_x, n_y, n_z) són nombres enters. L'ocupació de cada estat ve limitada pel principi d'exclusió de Pauli. Amb aquests elements es pot construir la següent taula, on per a cada moment s'escriuen tots els possibles vectors \vec{k} , calculant en la següent columna el nombre d'estats possibles (i per tant de partícules) per a cadascun d'ells i a la darrera columna el nombre acumulat de partícules:

k^2	(n_x, n_y, n_z)	Estats possibles	Partícules
0	(0,0,0)	1	1
1	($\pm 1, 0, 0$)	$2 \cdot 3 = 6$	7
2	($\pm 1, \pm 1, 0$)	$4 \cdot 3 = 12$	19
3	($\pm 1, \pm 1, \pm 1$)	$2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$	27
4	($\pm 2, 0, 0$)	$2 \cdot 3 = 6$	33

Taula 2.1

Ocupació dels estats de més baix moment en el sistema 3D

A la taula 2.2 es proporciona la taula equivalent que es pot construir per al sistema bidimensional.

En aquest treball tots els sistemes estudiats tenen capes plenes. Això té l'inconvenient que limita el nombre de sistemes parcialment polaritzats que és possible estudiar, però assegura que els resultats no es veuen alterats per possibles efectes espuris deguts a les condicions periòdiques de contorn.

k^2	(k_1, k_2)	Estats possibles	Partícules
0	(0,0)	1	1
1	(±1,0)	4	5
2	(±1,±1)	4	9
4	(±2,0)	4	13
5	(±2,±1)	8	21
8	(±2,±2)	4	25
9	(±3,0)	4	29
10	(±3,±1)	8	37
13	(±3,±2)	8	45
16	(±4,0)	4	49
17	(±4,±1)	8	57

Taula 2.2

Ocupació dels estats de més baix moment en el sistema 2D

2.10. Estimació de l'energia per a sistemes infinits

L'ús d'un nombre finit de partícules en les simulacions influeix en els resultats que s'obtenen per a l'energia. A més els càlculs sobre l' ^3He són prou llargs com per haver d'emprar un nombre no massa gran de partícules. En aquest treball se n'han emprat des de 42 en el càlcul del sistema bidimensional polaritzat en un 76%, fins a 114 en alguns càlculs del sistema tridimensional no polaritzat. En general amb els mitjans actuals de càlcul no són viables nombres de partícules gaire superiors al centenar. L'objectiu és però, reduir al mínim aquesta dependència, trobant uns valors fiables i representatius del sistema infinit.

Amb aquesta finalitat considerarem el càlcul realitzat en un sistema de N partícules $\{S_N\}$ com una representació aproximada del sistema vertaderament infinit $\{S\}$. En aquest sistema $\{S\}$ ens és permès d'observar l'entorn proper i mitjà d'una partícula qualsevol, fins

a una distància $L/2$, mitjançant la mostra proporcionada per $\{S_N\}$, mentre que l'entorn llunyà $d > L/2$ es descriu aproximadament per un medi homogeni.

En el cas d'un sistema fermiònic la funció d'ona és $\Psi = \Psi_S \cdot \Psi_A$, on Ψ_S i Ψ_A són respectivament les funcions simètrica i antisimètrica sota intercanvi de dues partícules qualsevol. En l'energia cinètica s'hi poden distingir tres termes diferents: el que prové de la part simètrica de la funció d'ona $\frac{\nabla^2 \Psi_S}{\Psi_S}$, el corresponent a la part antisimètrica $\frac{\nabla^2 \Psi_A}{\Psi_A}$ i un tercer terme que prové del terme creuat, contenint tant la part simètrica com l'antisimètrica de la funció d'ona $\frac{\nabla \Psi_S}{\Psi_S} \frac{\nabla \Psi_A}{\Psi_A}$. Vegem com es pot corregir el càlcul de cadascun d'aquests termes pel fet d'usar un nombre finit de partícules.

Considerem primer el terme d'energia cinètica corresponent únicament a la part simètrica. Aquest seria el cas dels sistemes bosònics infinits, que són descrits per una funció d'ona simètrica Ψ_S . En ells el terme d'energia cinètica té la forma:

$$\sum_i \left(\sum_{j \neq i} \frac{\nabla^2 \Psi_S(r_{ij})}{\Psi_S(r_{ij})} \right) \quad (2.47)$$

però la suma interna de l'anterior expressió pot descomposar-se en

$$\sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} < L/2}} \frac{\nabla^2 \Psi_S(r_{ij})}{\Psi_S(r_{ij})} + \sum_{\substack{j \neq i \\ r_{ij} > L/2}} \frac{\nabla^2 \Psi_S(r_{ij})}{\Psi_S(r_{ij})} \quad (2.48)$$

Una manera d'avaluar-lo per al sistema $\{S\}$ és suposar que la partícula i veu el conjunt de partícules distants (situades a distàncies $r > L/2$) com un medi continu. Sota aquesta aproximació el primer sumant és el que s'obté directament de la simulació Monte Carlo i el segon es calcula integrant l'energia des de $L/2$ fins a ∞ .

L'energia potencial pot descomposar-se de la mateixa manera, separant la contribució de les partícules situades a distàncies superiors a $L/2$ i calculant-la com a medi continu.

D'aquesta forma s'obté el que s'anomenen les cues d'energia cinètica i potencial, i són les úniques correccions que cal introduir quan es tracta d'un sistema bosònic. El càlcul

específic d'aquestes integrals per als sistemes d'heli tri i bidimensional ve detallat a l'apèndix A.

Passem ara a considerar la situació equivalent quan es tracti d'un sistema fermiònic. L'energia cinètica es pot escriure:

$$\begin{aligned} & -\frac{\nabla^2\Psi_S}{\Psi_S} - \frac{\nabla^2\Psi_A}{\Psi_A} - 2\frac{\nabla\Psi_S}{\Psi_S}\frac{\nabla\Psi_A}{\Psi_A} = \\ & = -\frac{\nabla^2\Psi_S}{\Psi_S} + \sum k^2 - 2\frac{\nabla\Psi_S}{\Psi_S}\frac{\nabla\Psi_A}{\Psi_A} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Veiem que el primer dels tres termes és idèntic a la contribució que ja es tenia per al sistema bosònic, i el tractament que es seguirà amb ell és el mateix. El segon terme prové exclusivament de Ψ_A i és insensible a la presència del potencial interatòmic; aquest segon terme és formalment idèntic a l'energia de Fermi d'un gas lliure. En un sistema constituït per N partícules (amb N gran) la obtindríem omplint l'esfera de Fermi amb un conjunt de moments k quasi continu. La contribució del segon terme en un càlcul MC amb N partícules interaccionants és doncs, senzillament, calculable a priori. No hi ha cap dificultat, per tant, en fer el càlcul d'aquest segon terme sobre el sistema $\{S\}$ veritablement infinit. És a dir, en el codi MC avaluem l'expressió

$$-\frac{\nabla^2\Psi_A}{\Psi_A} = \sum k^2 \quad (2.50)$$

sense cap aproximació sobre un sistema infinit.

Podria pensar-se que augmentant el nombre de partícules, la diferència entre aquest terme calculat per N partícules i el que correspon al sistema estrictament infinit, el que s'anomenarà correcció de l'energia de Fermi, es va reduint. Si bé això és el que efectivament s'espera que passi quan el nombre de partícules es fa molt gran, no és el que s'observa amb els nombres de partícules que a la pràctica poden usar-se (de l'ordre de poc més del centenar). I el que es troba és que la diferència entre els dos valors presenta un comportament oscil·latori amb el nombre de partícules de la simulació. Per exemple en el sistema tridimensional amb 66 àtoms la diferència entre aquestes energies és de $-1.5 \cdot 10^{-2}$ K, i en canvi usant-ne 114 la diferència és de $5 \cdot 10^{-2}$ K.

S'han calculat aquests valors per als primers nombres d'ocupació amb capes plenes, que són amb els que es fa els càlculs. Tant en el sistema tridimensional com bidimensional pot veure's en ells clarament les fortes i irregulars oscil·lacions (figura 2.2).

A l'apèndix B es tabula el valor d'aquesta correcció per als sistemes bidimensionals parcialment polaritzats que s'han estudiat.

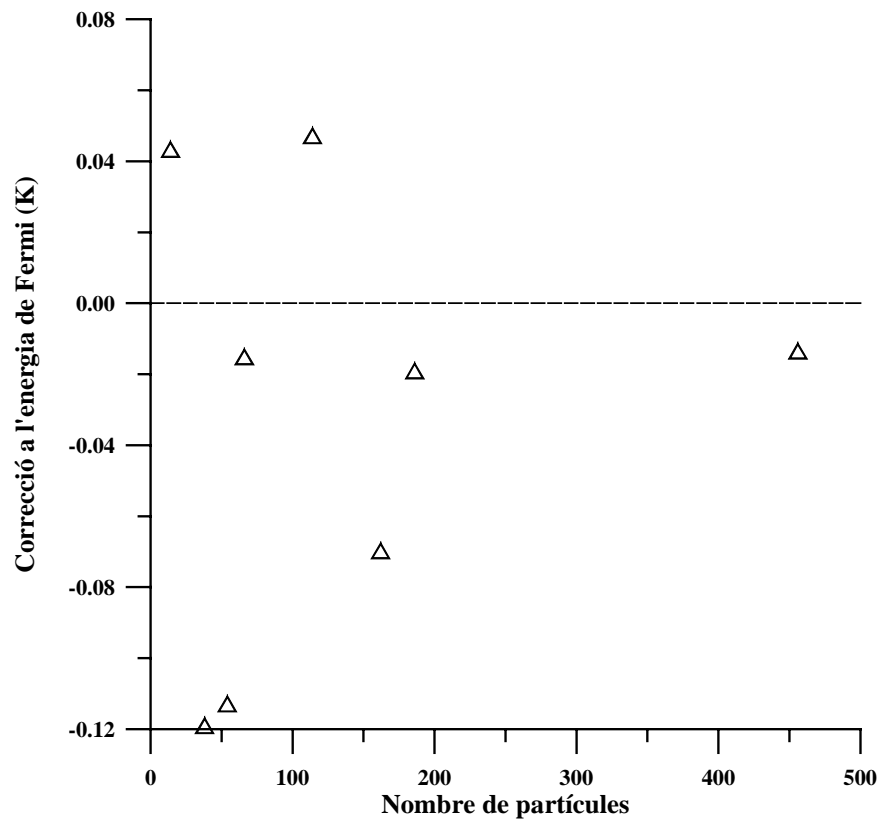


Figura 2.2a

Correccions a l'energia de Fermi per al sistema tridimensional

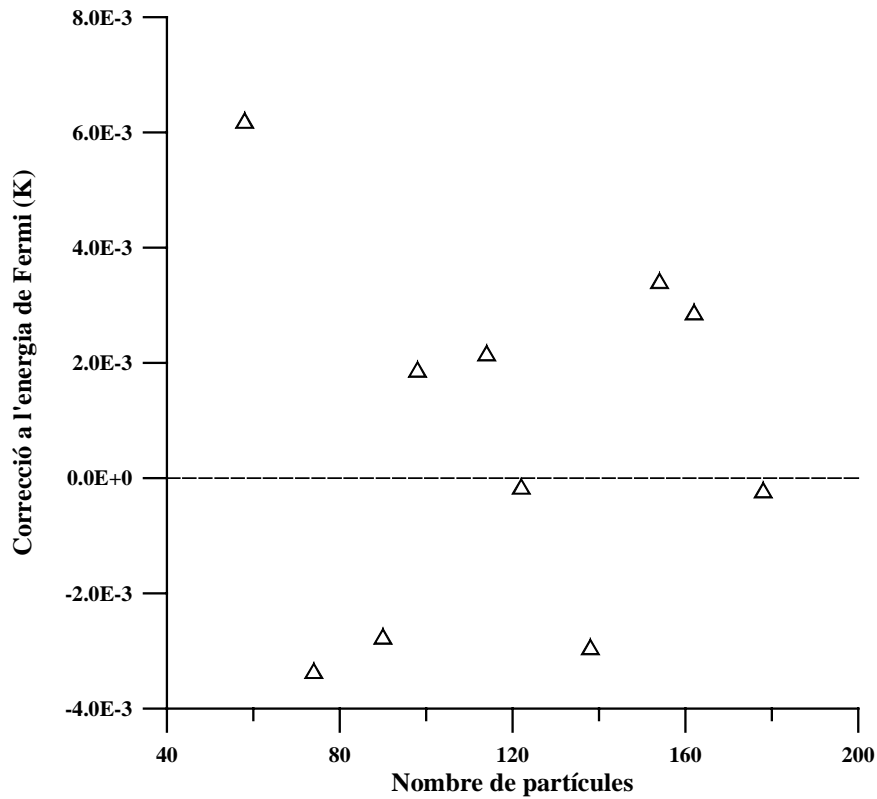


Figura 2.2b

Correccions a l'energia de Fermi per al sistema bidimensional

Finalment examinem el tercer terme: $\frac{\nabla\Psi_S}{\Psi_S} \frac{\nabla\Psi_A}{\Psi_A}$. Com en els altres dos es busca la

forma de calcular-lo, fins allà on és possible, per al sistema {S}. Tenint en compte l'equació (1.2), la part amb Ψ_S conté un factor de la forma:

$$\sum_{j \neq i} u'(r_{ij}) \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}{r_{ij}} \quad (2.51)$$

que apareix en desenvolupar el quocient $\frac{\nabla\Psi_S}{\Psi_S}$. Per a avaluar aquesta quantitat és

interessant repetir la descomposició feta al sistema bosònic entre partícules situades a distància menor o major que $L/2$ de la partícula i . La contribució de les partícules situades més enllà de $L/2$, en l'aproximació de medi homogeni, és nul·la, conseqüència de la

presència del factor (2.14) dins la integral. Això ens diu que per aquest tercer terme de l'energia cinètica, l'efecte de tamany finit del sistema és negligible.

Com a comprovació de la validesa d'aquestes correccions en els sistemes estudiats en aquest treball, es presenten els següents càlculs, que inclouen els resultats de la simulació afegint només les cues i amb les cues i la correcció a l'energia de Fermi conjuntament.

A la taula 2.3 es presenten els resultats de fer les correccions en el sistema tridimensional a la densitat de treball $\rho = 0.277\sigma^{-3}$. La comprovació s'ha fet amb un programa VMC que conté només la descripció Jastrow-Slater amb el potencial d'Aziz HFDHE2. La primera columna dóna el nombre de partícules de la simulació, N . A la segona columna hi ha l'energia obtinguda directament de la simulació, E_I , que inclou ja el càlcul de les cues d'energia. A la tercera es tabula l'energia de Fermi calculada pel programa amb cada nombre de partícules. La quarta columna dóna correcció a l'energia de Fermi, ΔE_F . A la darrera columna, E_2 , hi ha el resultat d'afegir a E_I la correcció a l'energia de Fermi.

Així com E_I presenta encara unes evidents oscil·lacions, E_2 es mostra pràcticament constant, i considerant els errors estadístics, plenament coincidents entre ells.

N	E_I (K)	E_F (K)	ΔE_F (K)	$E_2 = E_I + \Delta E_F$ (K)
54	-1.045±0.019	2.90479	0.0989	-0.946±0.019
66	-0.956±0.015	3.00307	0.0006	-0.955±0.015
114	-0.878±0.014	3.06574	-0.0620	-0.940±0.014

Taula 2.3

Correcció de l'energia per partícula del sistema tridimensional normal a la densitat $\rho = 0.277\sigma^{-3}$. N : nombre de partícules; E_I : energia obtinguda en el programa VMC incloent les cues; E_F : energia de Fermi que calcula el programa; E_2 : energia totalment corregida

La gran coincidència entre els dos valors per a $N = 66$ ha estat un dels motius per a triar aquest nombre de partícules en les simulacions. No s'ha estès la taula a nombres més grans de partícules, per què les simulacions amb més de 114 partícules són ara per ara molt difícils degut a l'excessiu cost en temps de càlcul. En qualsevol cas el que si es pot assegurar és que en el rang en que els càlculs són factibles, la correcció proporciona un nombre pràcticament independent de la mida del sistema. És per això que els resultats proposats en aquest estudi es consideren representatius del sistema infinit.

La comprovació s'ha fet també per al sistema bidimensional normal a la densitat $\rho = 0.100\sigma^{-2}$. A la taula 2.4 es pot veure que els resultats E_1 oscil·len bastant, però en afegir la correcció s'obtenen els valors E_2 que tornen a ser plenament coincidents entre ells. En aquest cas l'efecte és menor ja que les correccions d'energia de Fermi són comparables a les fluctuacions estadístiques.

N	E_1 (K)	E_F (K)	ΔE_F (K)	$E_2 = E_1 + \Delta E_F$ (K)
26	0.143±0.003	0.40251	-0.01585	0.127±0.003
90	0.128±0.004	0.38391	0.00275	0.130±0.004
114	0.131±0.009	0.38883	-0.00217	0.129±0.009

Taula 2.4

Correcció de l'energia per partícula del sistema bidimensional normal a la densitat $\rho = 0.100\sigma^{-2}$. N : nombre de partícules; E_1 : energia obtinguda en el programa VMC incloent les cues; E_F : energia de Fermi que calcula el programa; E_2 : energia totalment corregida