Apèndix F

Modificacions a la força i l'energia introduides per la funció de Jastrow modificada.

Expressió general per a la modificació de la força.

Escrivim $F_J^a(i)$ per a indicar la component *a* de la força provinent de la part Jastrow que actua sobre la partícula *i*:

$$F_J^a(i) = 2\frac{\nabla_i^a \Psi_J(\tilde{r})}{\Psi_J(\tilde{r})} = 2\frac{1}{\Psi_J(\tilde{r})}\frac{\partial \Psi_J(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}_j^b}\frac{\partial \tilde{r}_j^b}{\partial r_i^a} = \left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b \frac{\partial \tilde{r}_j^b}{\partial r_i^a}$$

El terme $\left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b$ té l'expressió de F_J sense cap canvi funcional, però havent-hi substituit les coordenades modificades en el lloc de les posicions reals. En termes de la funció de Jastrow (veure el capítol 3):

$$\left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b = 2\sum_{l<j} u'\left(\tilde{r}_{jl}\right)\frac{\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}} \quad \text{amb } u \text{ una McMillan:} \quad u\left(\tilde{r}_{ij}\right) = \left(\frac{b}{\tilde{r}_{ij}}\right)^5$$

Per altra banda l'escriptura $\left[F_A(r)\right]_j^b$ representa la força antisimètrica en coordenades reals.

Es calcula a continuació la forma general d'aquesta nova expressió de la força. Es tracta en definitiva, de trobar una expressió pràctica per a $\frac{\partial \tilde{r}_j^b}{\partial r_i^a}$.

$$\frac{\partial \tilde{r}_j^b}{\partial r_i^a} = \delta_{ij}^{ab} + \tau \frac{\partial F_A^b(j)}{\partial r_i^a}$$

$$\frac{\partial F_A^b(j)}{\partial r_i^a} = \frac{\partial}{\partial r_i^a}\left(2\sum_k \frac{\partial \varphi_\alpha(k)}{\partial r_j^b}\overline{D}_\alpha(k)\right) = 2\sum_k \left(\frac{\partial}{\partial r_i^a}\frac{\partial \varphi_\alpha(k)}{\partial r_j^b}\overline{D}_\alpha(k) + \frac{\partial \varphi_\alpha(k)}{\partial r_j^b}\frac{\partial \overline{D}_\alpha(k)}{\partial r_i^a}\right) =$$

$$= 2\cdot\sum_k \left(\nabla_i^a \nabla_j^b \varphi_\alpha(k)\overline{D}_\alpha(k) + \nabla_j^b \varphi_\alpha(k)\nabla_i^a \overline{D}_\alpha(k)\right)$$

Com que els termes φ_α corresponen a les ones planes, es troben fàcilment les identitats:

$$\nabla_i^a \nabla_j^b \varphi_\alpha(k) = k_a^\alpha k_b^\alpha \varphi_\alpha(k)\delta_{ki}\delta_{kj}$$

$$\nabla_i^a \overline{D}_\alpha(k) = \frac{\partial \overline{D}_\alpha(k)}{\partial \varphi_\beta(i)} \frac{\partial \varphi_\beta(i)}{\partial r_i^a} = -\overline{D}_\alpha(i)\overline{D}_\beta(k) k_a^\beta \varphi_\beta(i)$$

Amb la qual cosa s'obté:

$$\frac{\partial F_A^b(j)}{\partial r_i^a} = 2 \cdot \sum_k \left[k_a^\alpha k_b^\alpha \varphi_\alpha(k) \delta_{ki} \delta_{kj} \overline{D}_\alpha(k) - k_b^\alpha \varphi_\alpha(k) \delta_{kj} \overline{D}_\alpha(i) \overline{D}_\beta(k) k_a^\beta \varphi_\beta(i) \right]$$

Tant a efectes de claredat analítica com de simplificació en l'implementació en el programa de càlcul, ha estat pràctic definir les quantitats a tres i quatre indexs:

$$H_b^{jj} \equiv \frac{\partial \varphi_\alpha(j)}{\partial r_j^b} \overline{D}_\alpha(j) = k_b^\alpha \varphi_\alpha(j) \overline{D}_\alpha(j)$$

$$H_b^{ij} \equiv k_b^\alpha \varphi_\alpha(i) \overline{D}_\alpha(j)$$

$$HD_{cb}^{jj} \equiv \nabla_j^c \nabla_j^b \varphi_\alpha(j) \overline{D}_\alpha(j) = k_c^\alpha k_b^\alpha \varphi_\alpha(j) \overline{D}_\alpha(j)$$

Amb elles l'escriptura es simplifica:

$$\frac{\partial F_A^b(j)}{\partial r_i^a} = 2 \cdot \left(HD_{ab}^{ii} \delta_{ij} - H_b^{ji} H_a^{ij} \right)$$

quedant finalment per a la força sobre la partícula *i*:

$$F_J^a(i) = \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b \cdot \left(\delta_{ij}^{ab} + 2\tau \left(HD_{ab}^{ii} \delta_{ij} - H_b^{ji} H_a^{ij} \right) \right)$$

Expressió general per a la modificació de l'energia.

La dificultat resideix, bàsicament a trobar la derivada de la força.

L'expressió general d'aquesta derivada és:

$$\nabla_i^a \left(\frac{\nabla_i^a \Psi_J}{\Psi_J} \right) = \nabla_i^a \left(\frac{1}{2} F_J^a(i) \right) = \frac{1}{2} \nabla_i^a \left(\left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b \left(\delta_{ij}^{ab} + 2\tau \left[HD_{ab}^{ii} \delta_{ij} - H_b^{ji} H_a^{ij} \right] \right) \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \nabla_i^a \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b \cdot \left(\delta_{ij}^{ab} + 2\tau \left[HD_{ab}^{ii} \delta_{ij} - H_b^{ji} H_a^{ij} \right] \right) +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b \cdot \nabla_i^a \left(\delta_{ij}^{ab} + 2\tau \left[HD_{ab}^{ii} \delta_{ij} - H_b^{ji} H_a^{ij} \right] \right)$$

La derivada que apareix en el primer sumant d'aquesta expressió és senzilla:

$$\nabla_i^a \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b = \sum_k \frac{\partial}{\partial \tilde{r}_k^c} \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b \frac{\partial \tilde{r}_k^c}{\partial r_i^a} = \sum_k \frac{\partial \left[F_J(\tilde{r}) \right]_j^b}{\partial \tilde{r}_k^c} \left(\delta_{ik}^{ac} + 2\tau \left(HD_{ac}^{ii} \delta_{ik} - H_c^{ki} H_a^{ik} \right) \right)$$

I la que apareix en el segon sumant és una mica més llarga, ja que implica la derivació dels termes *H* i *HD*. En particular cal fer servir les relacions:

$$\nabla_i^a HD_{ab}^{ii} = k_a^\alpha k_b^\alpha k_a^\alpha \varphi_\alpha(i) \overline{D}_\alpha(i) - HD_{ab}^{ii} H_a^{ii}$$

$$\nabla_i^a H_b^{ji} = HD_{ab}^{ji}\delta_{ij} - H_b^{ji}H_a^{ii}$$

$$\nabla_i^a H_a^{ij} = HD_{aa}^{ij} - H_a^{ii}H_a^{ij}$$

Es fa convenient definir encara una nova quantitat:

$$HDD_{ab}^{ii} \equiv k_a^{\alpha}k_b^{\alpha}k_a^{\alpha}\varphi_{\alpha}(i)\overline{D}_{\alpha}(i)$$

i així escriure una fórmula més compacta:

$$\nabla_i^a\left(\delta_{ik}^{ac} + 2\tau\left(HD_{ac}^{ii}\delta_{ik} - H_c^{ki}H_a^{ik}\right)\right) =$$

$$= 2\tau\left(\delta_{ij}\left(HDD_{ab}^{ii} - 2HD_{ab}^{ii}H_a^{ii}\right) + 2H_a^{ii}H_a^{ij}H_b^{ji} - HD_{aa}^{ij}H_b^{ji}\right)$$

Les relacions anteriors poden obtenir-se fàcilment derivant. La notació fa esment a la seva construcció, ja que un cop definida *H*, *HD* i *HDD* corresponen bàsicament, a la primera i segona derivada d'aquella.

En totes aquestes expressions cal vigilar molt, ja que com es pot veure a partir de les seves definicions, les quantitats *H*, *HD* i *HDD* canvien si es permuta l'ordre dels indexs.

L'expressió general és doncs:

$$\nabla_i^a\left(\frac{\nabla_i^a\Psi_J}{\Psi_J}\right) = \sum_k \frac{\partial\left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b}{\partial\tilde{r}_k^c}\left(\delta_{ik}^{ac} + 2\tau\left(HD_{ac}^{ii}\delta_{ik} - H_c^{ki}H_a^{ik}\right)\right) +$$

$$+\frac{1}{2}\left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b \cdot 2\tau\left(\delta_{ij}\left(HDD_{ab}^{ii} - 2HD_{ab}^{ii}H_a^{ii}\right) + 2H_a^{ii}H_a^{ij}H_b^{ji} - HD_{aa}^{ij}H_b^{ji}\right)$$

En haver emprat una funció tipus Jastrow, es fa convenient escriure la derivada de F_J en termes d'aquesta funció u . Aquest resultat és el mateix que s'obtenia abans d'incloure la funció de guia, ja que totes les coordenades són $\tilde{r}$:

$$\frac{\partial}{\partial\tilde{r}_k^c}\left[F_J(\tilde{r})\right]_j^b = \frac{\partial}{\partial\tilde{r}_k^c}\left(2\sum_{l<j} u'(\tilde{r}_{jl})\frac{\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}}\right) = 2\sum_{l<j}\left[u''(\tilde{r}_{jl})\frac{\partial\tilde{r}_{jl}}{\partial\tilde{r}_k^c}\frac{\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}} + u'(\tilde{r}_{jl})\frac{\partial}{\partial\tilde{r}_k^c}\left(\frac{\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}}\right)\right] =$$

$$= 2\sum_{l<j}\left[u''(\tilde{r}_{jl})\frac{\tilde{r}_{jl}^c\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}^2} + u'(\tilde{r}_{jl})\left(\frac{\delta_{bc}}{\tilde{r}_{jl}} - \frac{\tilde{r}_{jl}^c\tilde{r}_{jl}^b}{\tilde{r}_{jl}^3}\right)\right](\delta_{jk} - \delta_{lk})$$

Quan s'inclou la funció de guia el procés de càlcul es complica, ja que no només s'han de considerar els dos conjunts de posicios de les *N* partícules, també cal afegir els termes anteriorment deduits, que modifiquen força i energia. Algunes de les quantitats és necessari calcular-les en les posicions reals, d'altres en les modificades. A cada iteració, és a dir, per cada moviment de les *N* partícules:

a) a partir de les posicions reals r es calcula la força F_A

b) es calcula F_g i les posicions modificades $\tilde{r}$ de totes les partícules

c) se segueix el procés habitual de càlcul però amb les correccions energètiques que introdueixi la funció de guia

La introducció d'una funció de guia amb una descripció a tres cossos en els programes variacionals no va ser duta a terme. La deducció de les expressions analítiques es feia excessivament complicada i la seva introducció en el programa hagués implicat una durada excessiva dels càlculs.