

Высокопроизводительные вычисления при решении проблемы электронных корреляций

А. А. Даньшин, А. А. Ковалишин

НИЦ «Курчатовский институт»



Существующие методы квантово-механических расчетов свойств атомов, молекул и кристаллов

- Основная проблема: невозможность правильно учитывать межэлектронные корреляции
- Попытки учесть электронные корреляции более полно приводят к большим вычислительным затратам, что ограничивает возможный круг вычисляемых свойств



Квантовое Монте-Карло

Термин «квантовое Монте-Карло» охватывает несколько различных методов, основанных на случайной выборке:

- вариационный метод Монте-Карло (VMC)
- диффузионный метод Монте-Карло (DMC)

Недостатки: «проблема знака» из-за принципа запрета Паули



Уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi = E\Psi$$

$\mathbf{r}_0 \in R^3$ — радиус-вектор ядра

$\mathbf{r}_i \in R^3$ — радиус-вектор i -ого электрона

Ψ — волновая функция системы,
определенная в R^{3N}

Метод Монте-Карло

$$-\Delta' \Psi + \Psi = \frac{1}{k} k_0 \Psi$$

$$\mathbf{r}_i' = \frac{\mathbf{r}}{a} \sqrt{\frac{E}{E_0}}, \quad i = \overline{0, N}; \quad E_0 = -\frac{me^4}{32\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0^2}; \quad a = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{me^2};$$

$$k_0 = \sum_{i=1}^N \frac{2Z}{|\mathbf{r}'_0 - \mathbf{r}'_i|} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|};$$

$$k = \sqrt{\frac{E_0}{E}} \text{ — искомое собственное значение}$$

Метод Монте-Карло

Интегральная форма стационарного уравнения
Шредингера:

$$k\Psi(\mathbf{r}) = \int_V G(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r})k_0(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')dV'$$

$$k\Psi = \mathbf{K}\mathbf{G}\Psi$$

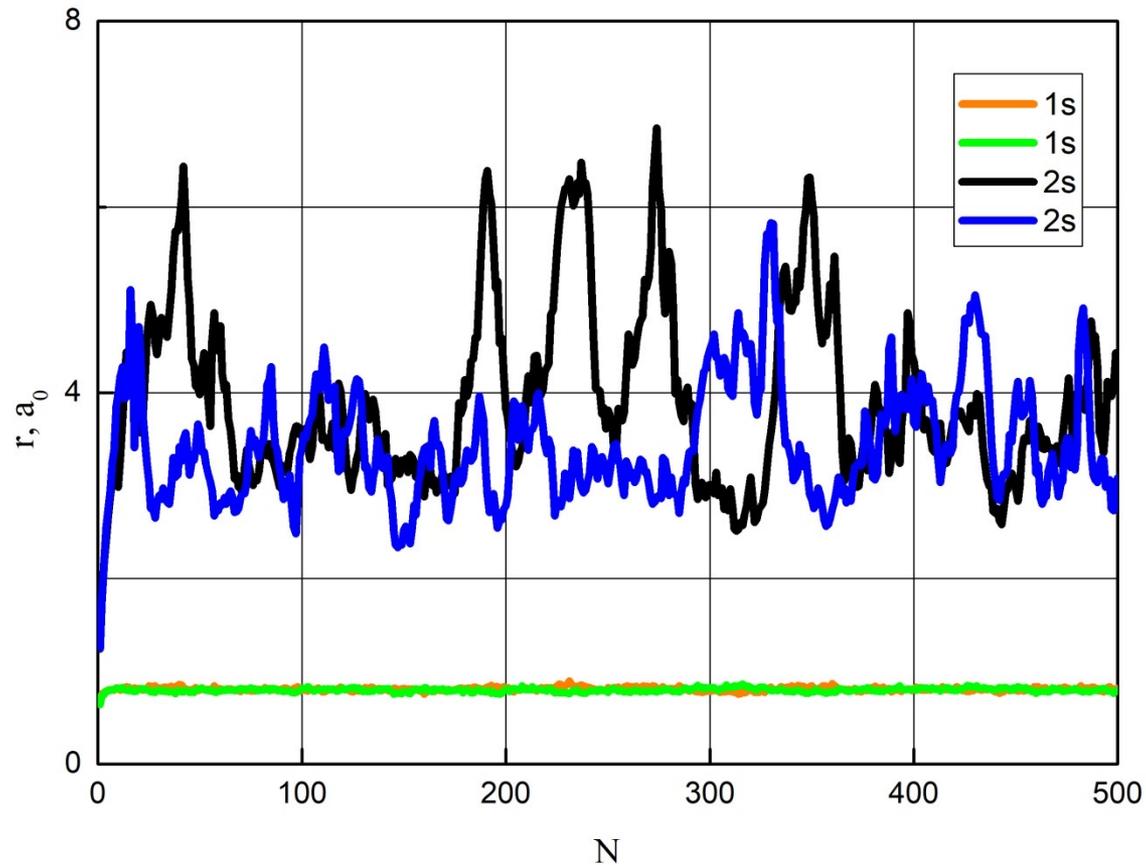
G — нелокальный оператор переноса

K — оператор рождения

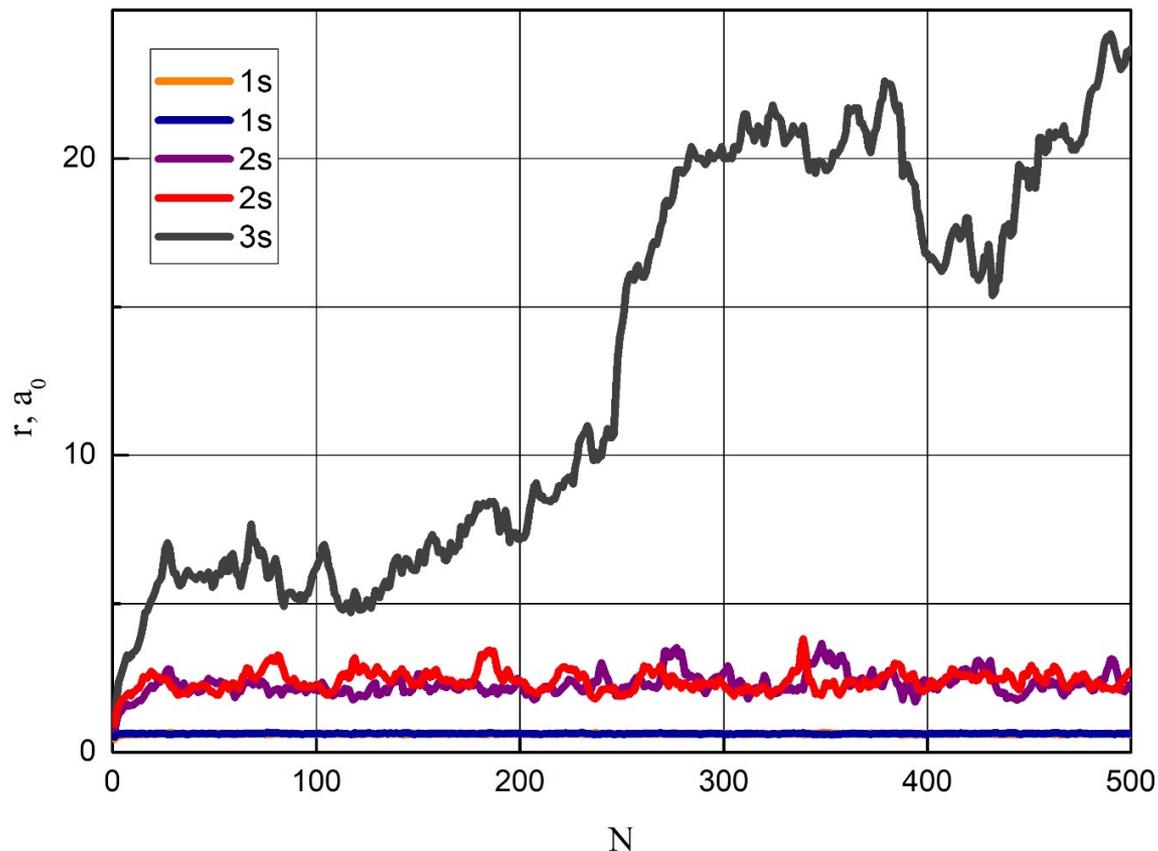
Метод Монте-Карло

$\Phi^{(i+1)} = \mathbf{A} \Phi^{(i)}$	$k\Psi = \mathbf{KG}\Psi$
$\Phi^{(0)} = \sum_j \xi_j C_j^0$	<p>Начальное приближение</p>
$\Phi^{(n)} = \sum_j \xi_j (\lambda_j)^n C_j^0 \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (\lambda_0)^n \xi_0 C_0^0$	 <p>Частицы</p>
$\left \lambda_0^{(n+1)} \right = \frac{\ \Phi^{(n+1)}\ }{\ \Phi^{(n)}\ } \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \left \lambda_0 \right $	$\frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \frac{\text{Число родившихся частиц}}{\text{Число частиц в поколении}}$
$\Phi^{(n+1)} = \frac{X^{(n)}}{\ X^{(n)}\ }$	$\ \mathbf{K}\Phi\ = \text{const}$

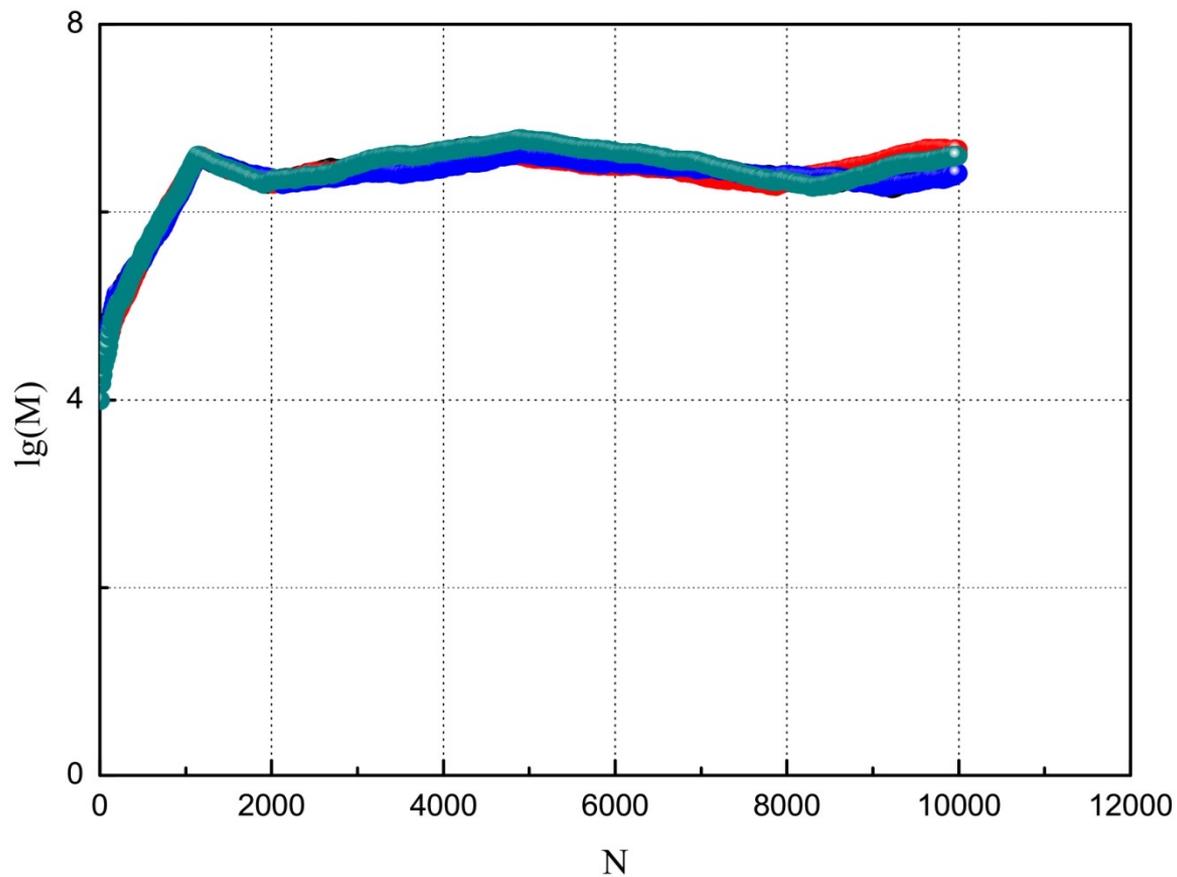
Зависимость среднего по поколениям расстояния от ядра каждого электрона в атоме Be (нормализация)



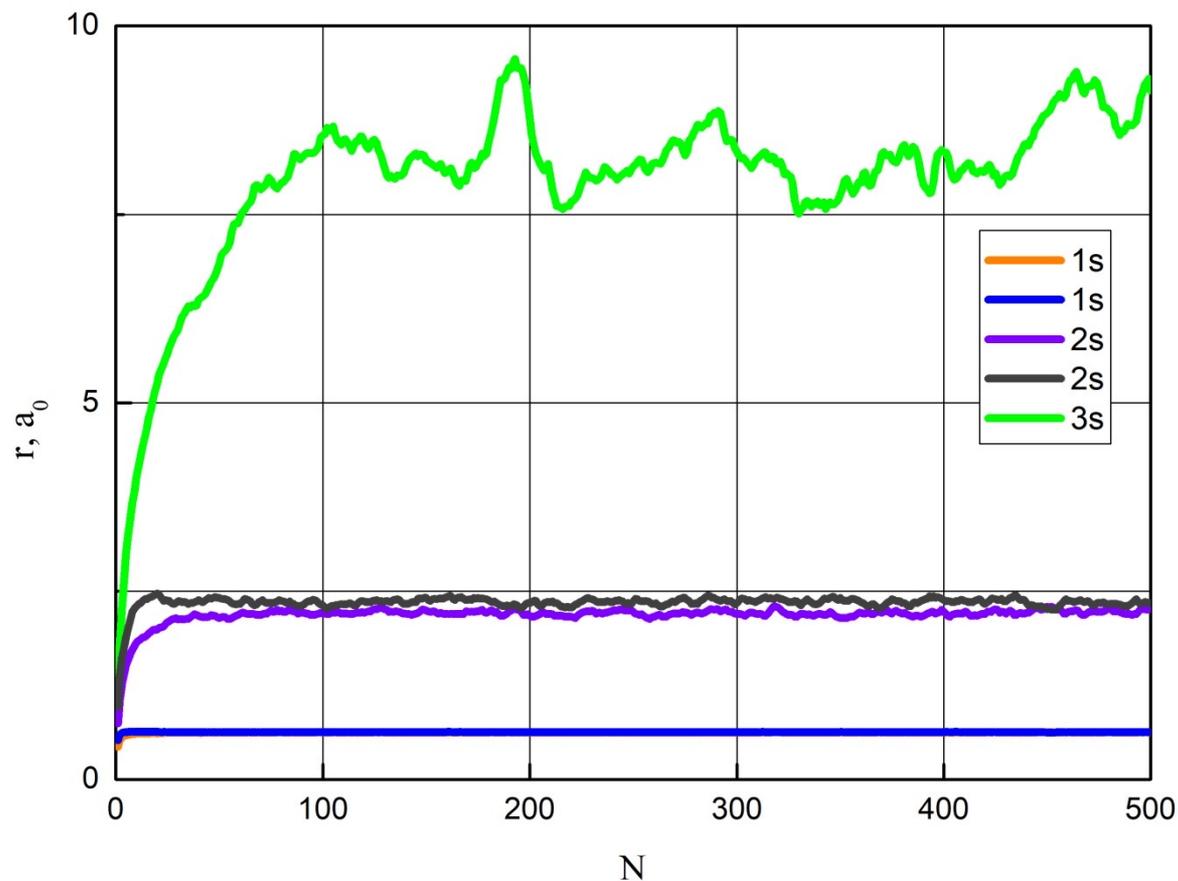
Зависимость среднего по поколениям расстояния от ядра каждого электрона в атоме В ($3s^2S$) (нормализация)



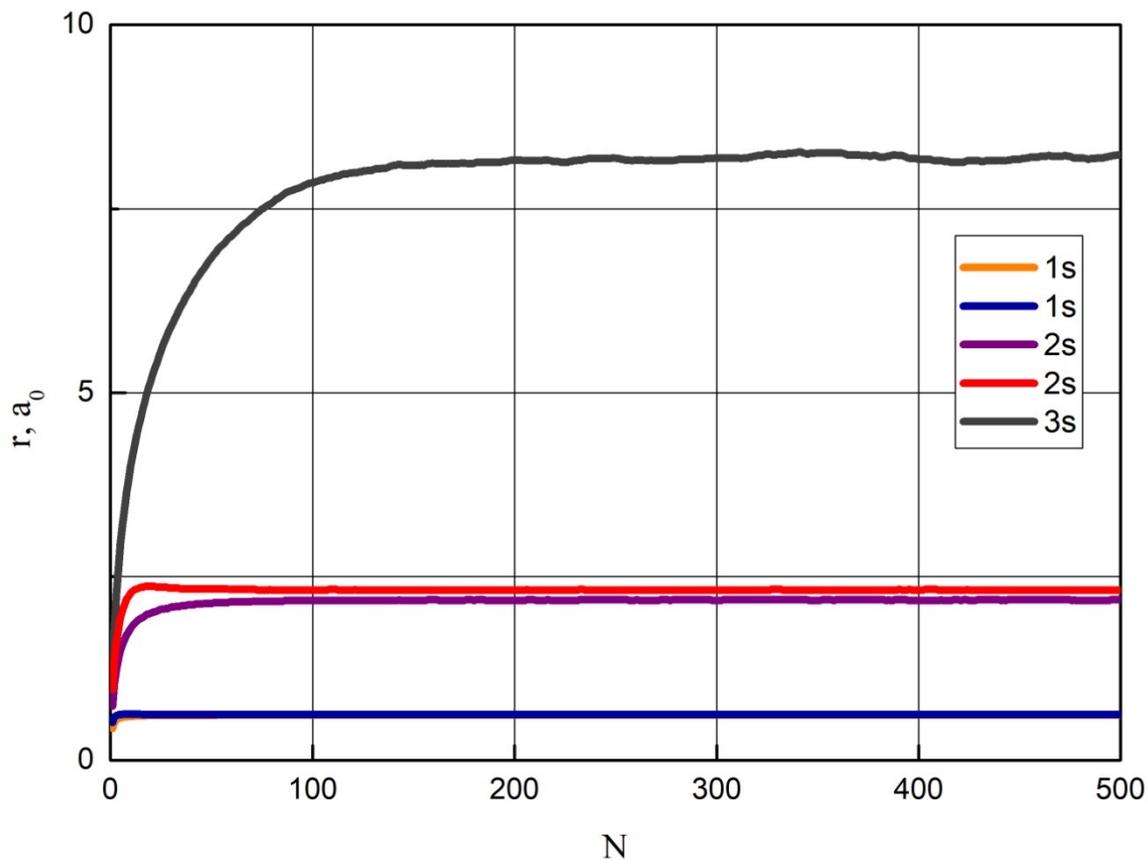
Зависимость десятичного логарифма от числа частиц в поколении от номера поколения



Зависимость среднего по поколениям расстояния от ядра каждого электрона в атоме В ($3s^2S$) (коридор, 1 ядро)



Зависимость среднего по поколениям расстояния от ядра каждого электрона в атоме В ($3s^2S$) (коридор, 512 ядер)



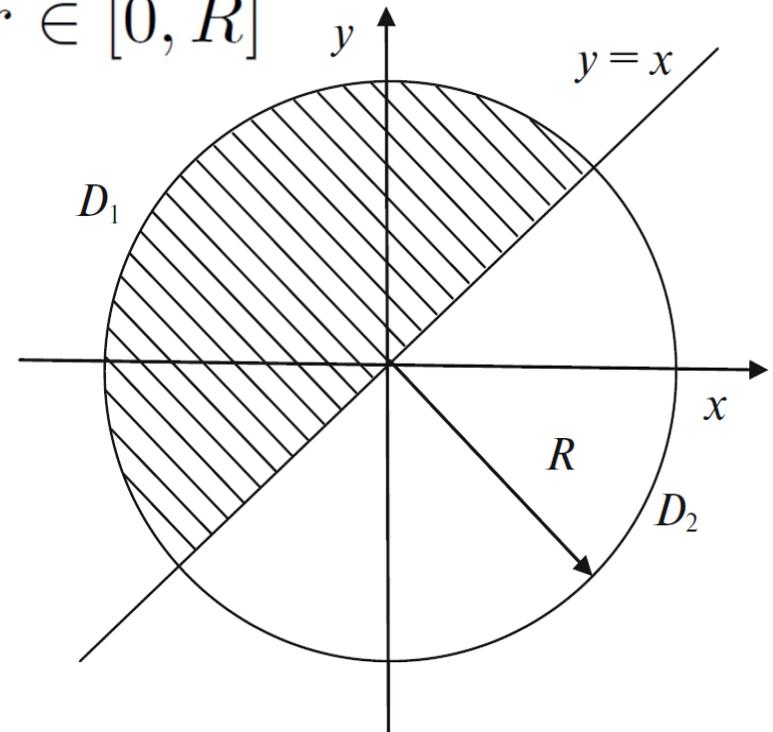
Принцип запрета Паули

$$-\Delta\psi + \psi = (k_0/k)\psi, \quad k_0 = \text{const}$$

$$\psi(x, y) = \psi(r, \varphi), \quad \varphi \in [0, 2\pi], \quad r \in [0, R]$$

$$\psi(R, \varphi) = 0 \quad \forall \varphi \in [0, 2\pi]$$

$$\psi(x, y) = -\psi(y, x)$$



Принцип запрета Паули

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{r}) \Psi = E \Psi$$

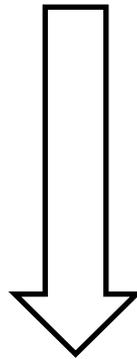
$$\varepsilon_i(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta_i \Psi}{\Psi} - V_i, \quad \mathbf{r} \in R^{3N}$$

$$V_i = \alpha \frac{2Z}{|\mathbf{r}_i|} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1-\alpha}{N} \sum_{j=1}^N \frac{2Z}{|\mathbf{r}_j|} - \frac{1-\beta}{N} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k>j}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|}$$

Здесь α и β — любые функции от координат частиц, симметричные по перестановкам

Принцип запрета Паули

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_N$$



$$V_1 < V_2 < \dots < V_{N^+},$$

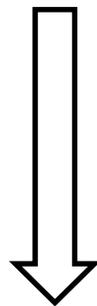
$$V_{N^++1} < V_{N^++2} < \dots < V_{N^++N^-}$$

Принцип запрета Паули

$$V_1 < V_2 < \dots < V_{N^+},$$

$$V_{N^{++}+1} < V_{N^{++}+2} < \dots < V_{N^{++}N^-}$$

$$V_i = \alpha \frac{2Z}{|\mathbf{r}_i|} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1 - \alpha}{N} \sum_{j=1}^N \frac{2Z}{|\mathbf{r}_j|} - \frac{1 - \beta}{N} \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{k>j}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|}$$



$$V_i = \alpha \frac{2Z}{r_i} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Теорема о свойствах фундаментальной области

Энергия системы E обладает свойством экстремальности по отношению к вариации правильной границы Γ фундаментальной области:

$$\frac{\delta E}{\delta \Gamma} = 0$$

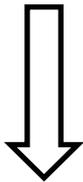
Задание фундаментальной области

$$V_i = \alpha \frac{2Z}{r_i} - \beta \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Граница:

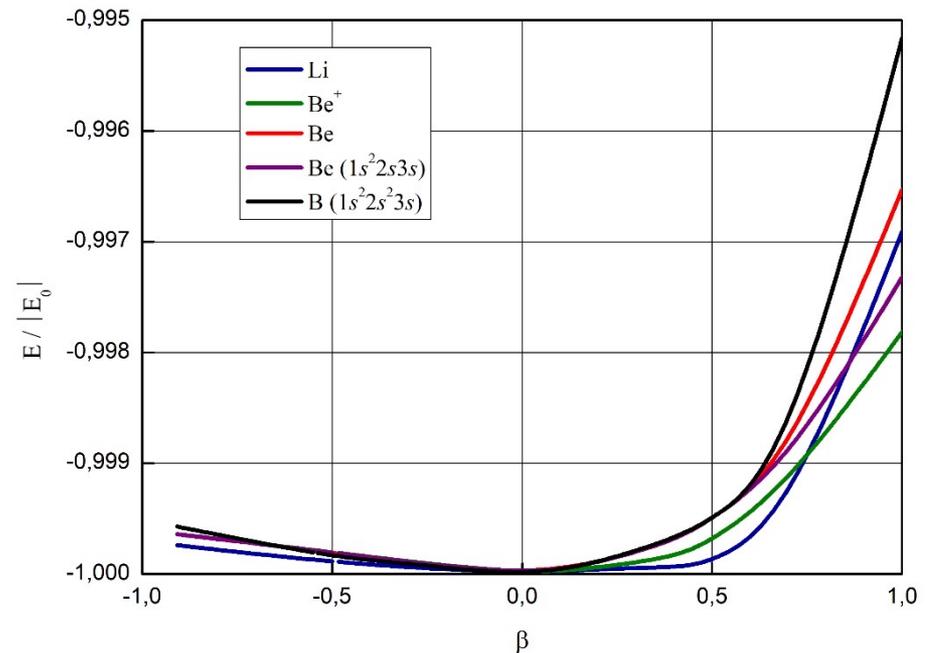
$$V_i = V_{i+1}, i = \overline{1, N^+ - 1}$$

$$V_i = V_{i+1}, i = \overline{1, N^+ + 1, N - 1}$$



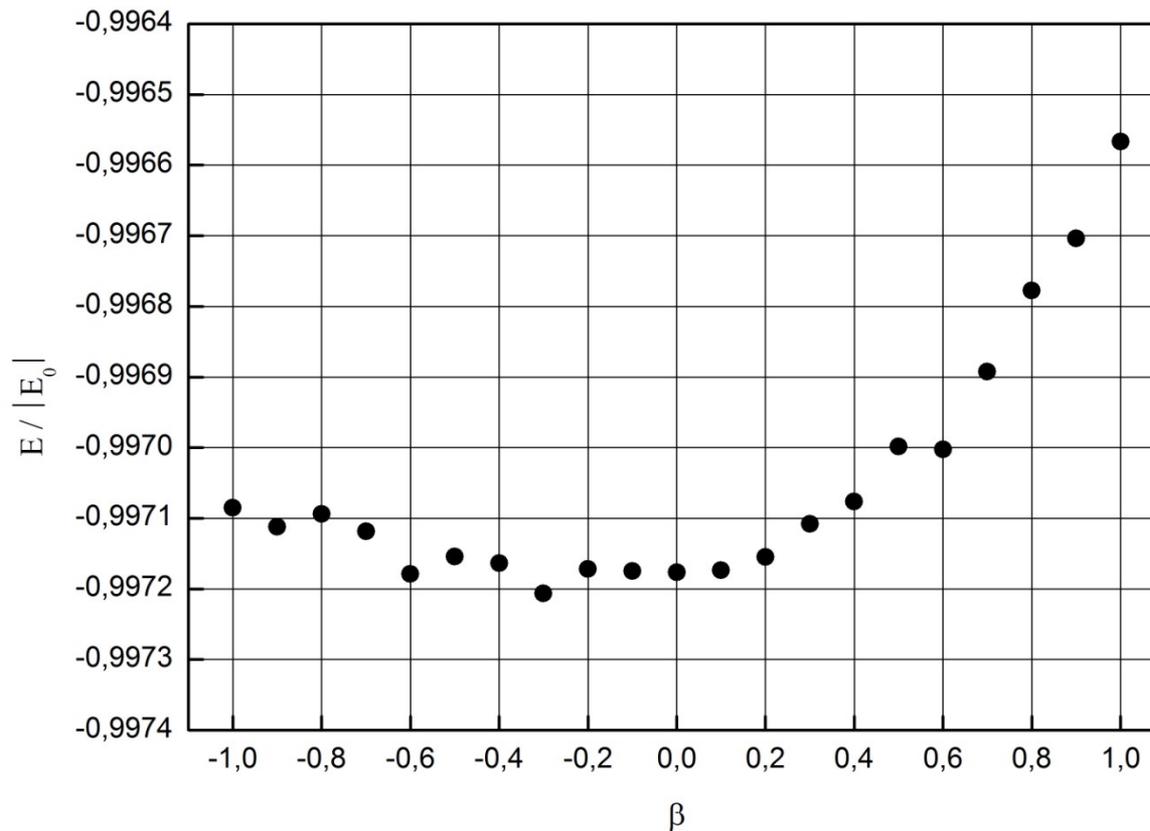
$$r_i = r_{i+1}, i = \overline{1, N^+ - 1}$$

$$r_i = r_{i+1}, i = \overline{1, N^+ + 1, N - 1}$$

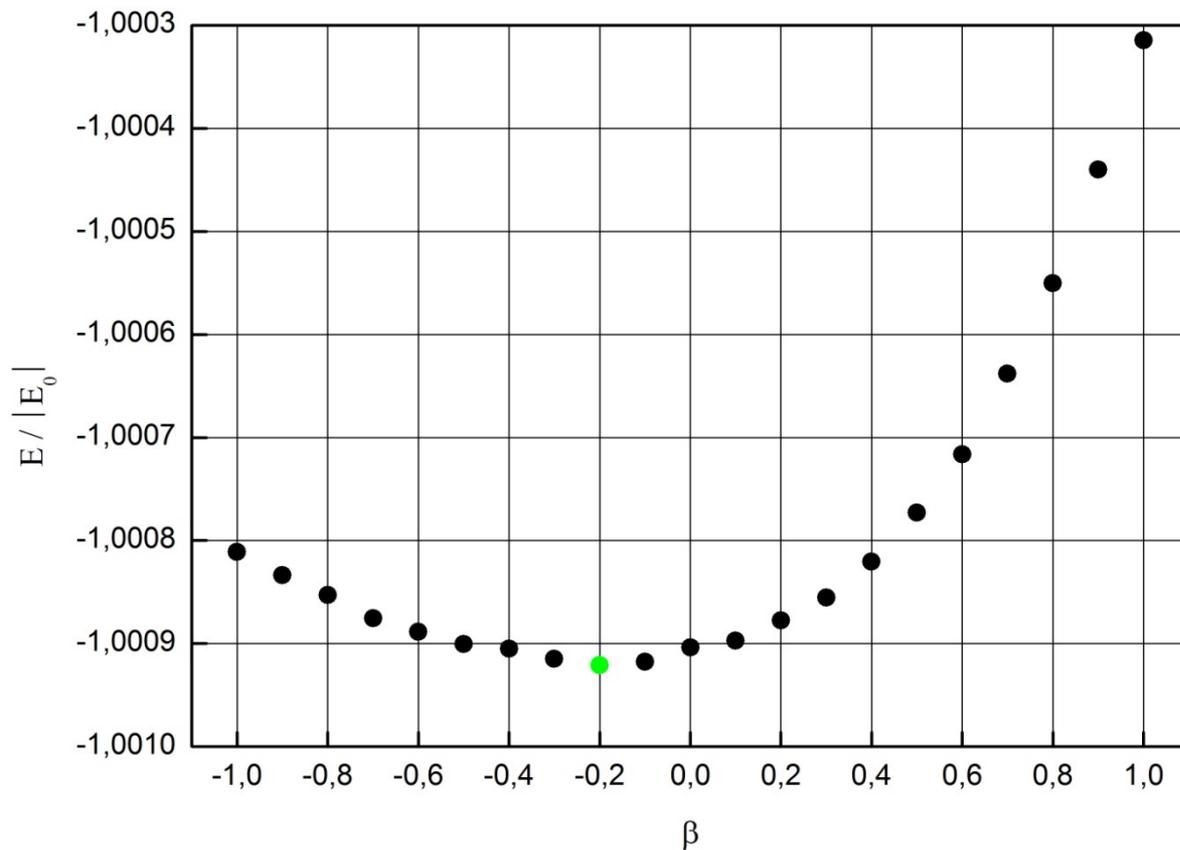


*D. Bressanini and P. J. Reynolds,
Unexpected symmetry in the nodal
structure of the He atom, Phys. Rev.
Lett. 95, 110201 (2005)*

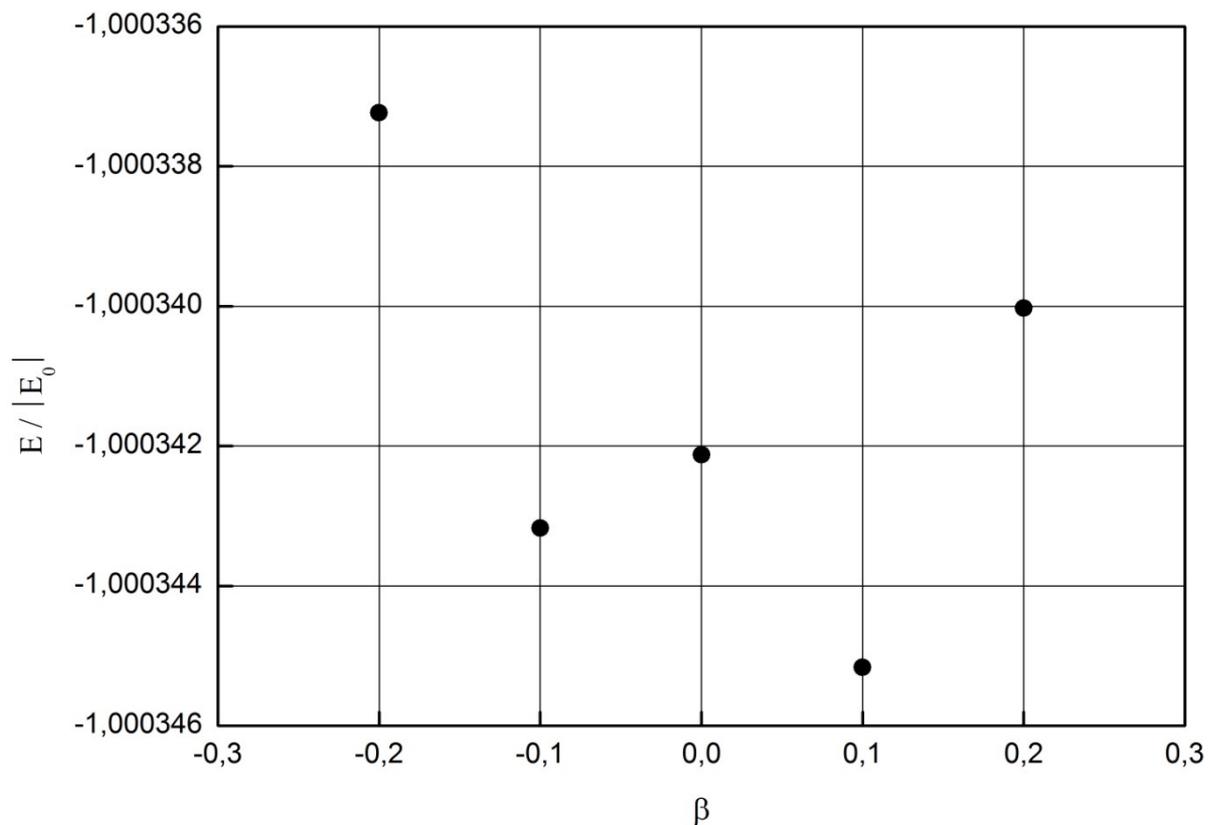
Зависимость собственного значения атома Ве от параметра β при расчете на 64 ядрах



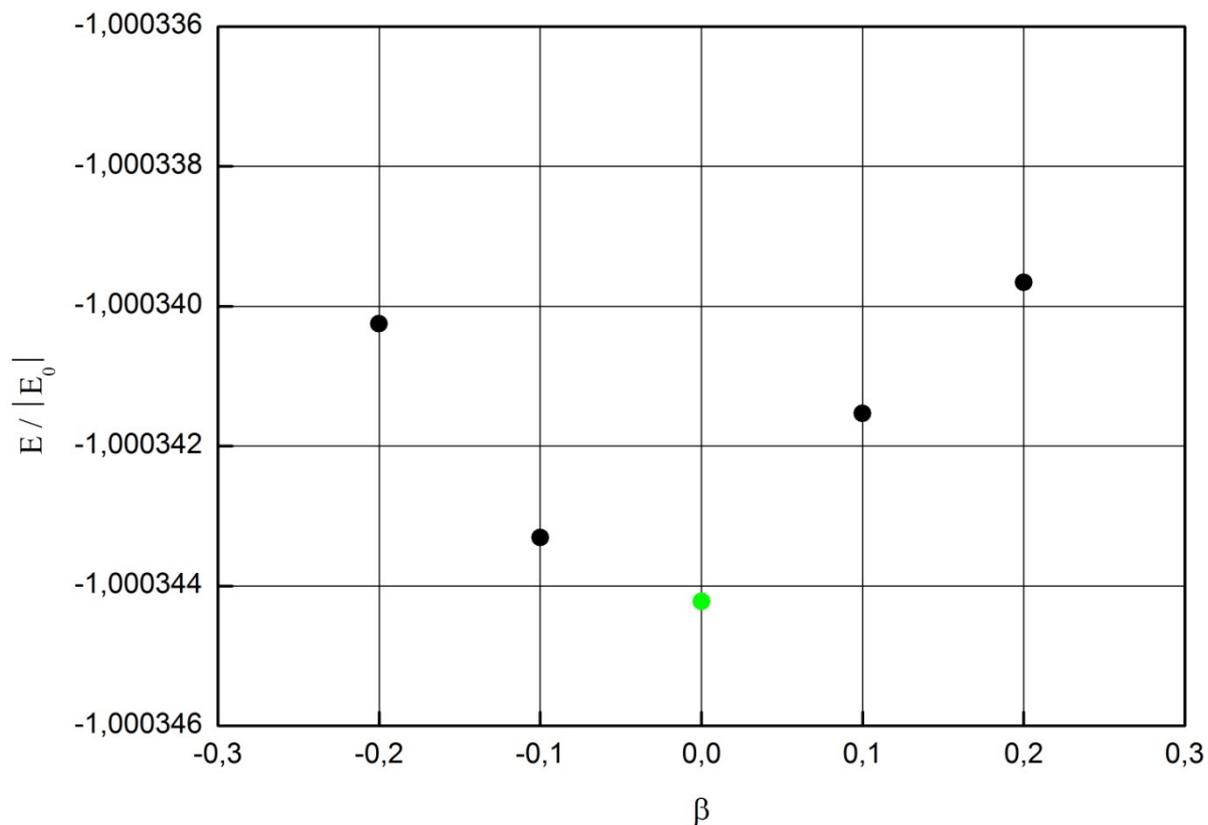
Зависимость собственного значения атома E_e от параметра β при расчете на 1024 ядрах



Зависимость собственного значения атома Li от параметра β при расчете на 1024 ядрах



Зависимость собственного значения атома Li от параметра β при расчете на 10240 ядрах



Метод Хартри-Фока

$$1) \quad \Psi = \left| \begin{array}{cccc|cccc} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_{N_1}(\vec{r}_1) & \psi_{N_1+1}(\vec{r}_{N_1+1}) & \psi_{N_1+2}(\vec{r}_{N_1+1}) & \dots & \psi_{N_1+N_2}(\vec{r}_{N_1+1}) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{N_1}(\vec{r}_2) & \psi_{N_1+1}(\vec{r}_{N_1+2}) & \psi_{N_1+2}(\vec{r}_{N_1+2}) & \dots & \psi_{N_1+N_2}(\vec{r}_{N_1+2}) \\ \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{r}_{N_1}) & \psi_2(\vec{r}_{N_1}) & \dots & \psi_{N_1}(\vec{r}_{N_1}) & \psi_{N_1+1}(\vec{r}_{N_1+N_2}) & \psi_{N_1+2}(\vec{r}_{N_1+N_2}) & \dots & \psi_{N_1+N_2}(\vec{r}_{N_1+N_2}) \end{array} \right|$$

$$(\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}, \quad i, j = \overline{1, N_1}; \quad (\psi_i, \psi_j) = \delta_{ij}, \quad i, j = \overline{N_1 + 1, N_1 + N_2};$$

$$2) \quad E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$3) \quad \delta E = 0$$

Уравнения метода Хартри-Фока

$$\begin{cases} f^\uparrow \psi_i = \varepsilon_i^\uparrow \psi_i, & i = \overline{1, N_1} \\ f^\downarrow \psi_i = \varepsilon_i^\downarrow \psi_i, & i = \overline{N_1 + 1, N_1 + N_2} \end{cases}$$

$$f^\uparrow = h + \sum_{j=1}^{N_1} (J_j - K_j) + \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} J_j, \quad f^\downarrow = h + \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} (J_j - K_j) + \sum_{j=1}^{N_1} J_j,$$

где
$$h = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r},$$

$$J_j \psi_i = \psi_i(\vec{r}_1) \int \frac{\psi_j^2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_2,$$

$$K_j \psi_i = \psi_j(\vec{r}_1) \int \frac{\psi_i(\vec{r}_2) \psi_j(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_2$$

Анализ точного решения УШ

$$\Psi_{exact}(r_1, r_2, \mu) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(r_1, r_2) P_k(\mu)$$

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} = 77.87 \text{ eV} \quad E_{exact} = \frac{\langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle}{\langle \Psi_{exact} | \Psi_{exact} \rangle} = 79.005 \text{ eV}$$

$$E_0 = \frac{\langle a_0 | \hat{H} | a_0 \rangle}{\langle a_0 | a_0 \rangle} = 78.318 \text{ eV} \quad E_1 = \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 | a_0 + a_1 P_1 \rangle} = 78.953 \text{ eV}$$

$$E_2 = \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle} = 78.99 \text{ eV}$$

Уравнение Шредингера

N_1 электронов имеют спин \uparrow , N_2 электронов — спин \downarrow :

$$\sum_{i=1}^{N_1+N_2} \left(-\Delta_i \Psi - \frac{2Z}{r_i} \Psi \right) + \sum_{i=1}^{N_1-1} \sum_{j=i+1}^{N_1} \frac{2}{r_{ij}} \Psi + \sum_{i=N_1+1}^{N_1+N_2-1} \sum_{j=i+1}^{N_1+N_2} \frac{2}{r_{ij}} \Psi + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=N_1+1}^{N_1+N_2} \frac{2}{r_{ij}} \Psi = E\Psi$$

В терминах плотности:

$$\begin{aligned} E = & -N_1 \int_{R^{3N}} \Psi(\mathbf{r}) \Delta_{\uparrow} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_2 \int_{R^{3N}} \Psi(\mathbf{r}) \Delta_{\downarrow} \Psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N_1 \int_{R^3} 2Z \frac{\rho(\mathbf{r}^{\uparrow})}{|\mathbf{r}^{\uparrow}|} d\mathbf{r}^{\uparrow} \\ & - N_2 \int_{R^3} 2Z \frac{\rho(\mathbf{r}^{\downarrow})}{|\mathbf{r}^{\downarrow}|} d\mathbf{r}^{\downarrow} + N_1(N_1 - 1) \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\uparrow}, \mathbf{r}_2^{\uparrow})}{|\mathbf{r}_1^{\uparrow} - \mathbf{r}_2^{\uparrow}|} d\mathbf{r}_1^{\uparrow} d\mathbf{r}_2^{\uparrow} \\ & + N_2(N_2 - 1) \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\downarrow}, \mathbf{r}_2^{\downarrow})}{|\mathbf{r}_1^{\downarrow} - \mathbf{r}_2^{\downarrow}|} d\mathbf{r}_1^{\downarrow} d\mathbf{r}_2^{\downarrow} + N_1 N_2 \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1^{\uparrow}, \mathbf{r}_2^{\downarrow})}{|\mathbf{r}_1^{\uparrow} - \mathbf{r}_2^{\downarrow}|} d\mathbf{r}_1^{\uparrow} d\mathbf{r}_2^{\downarrow}. \end{aligned}$$

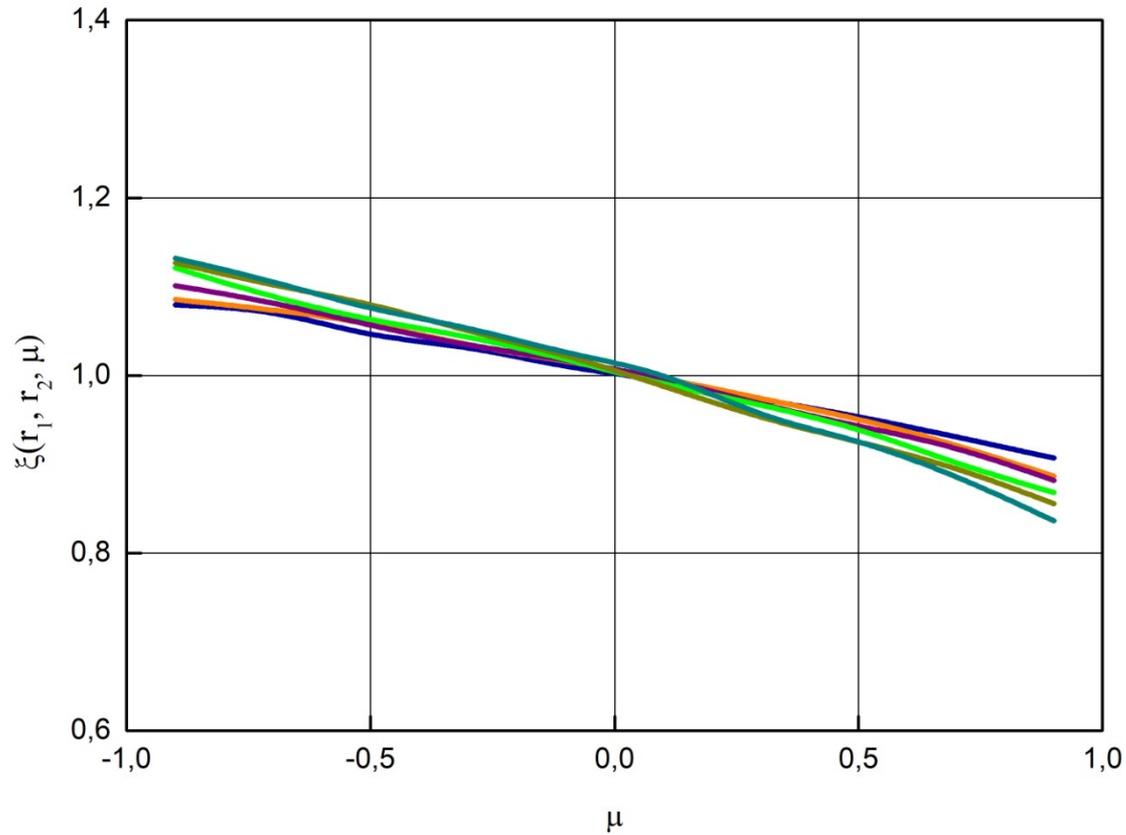
Межэлектронные корреляции

$$\rho(r_1, r_2, \mu_{12}) = \frac{\rho(r_1, r_2, \mu_{12})}{\bar{\rho}(r_1, r_2)} \bar{\rho}(r_1, r_2) = \xi(r_1, r_2, \mu_{12}) \bar{\rho}(r_1, r_2)$$

$$\bar{\rho}(r_1, r_2) = \int_{-1}^1 \rho(r_1, r_2, \mu_{12}) d\mu_{12}$$

$$\xi(r_1, r_2, \mu_{12}) \cong 1 - a(r_1, r_2) \mu_{12}$$

Межэлектронные корреляции



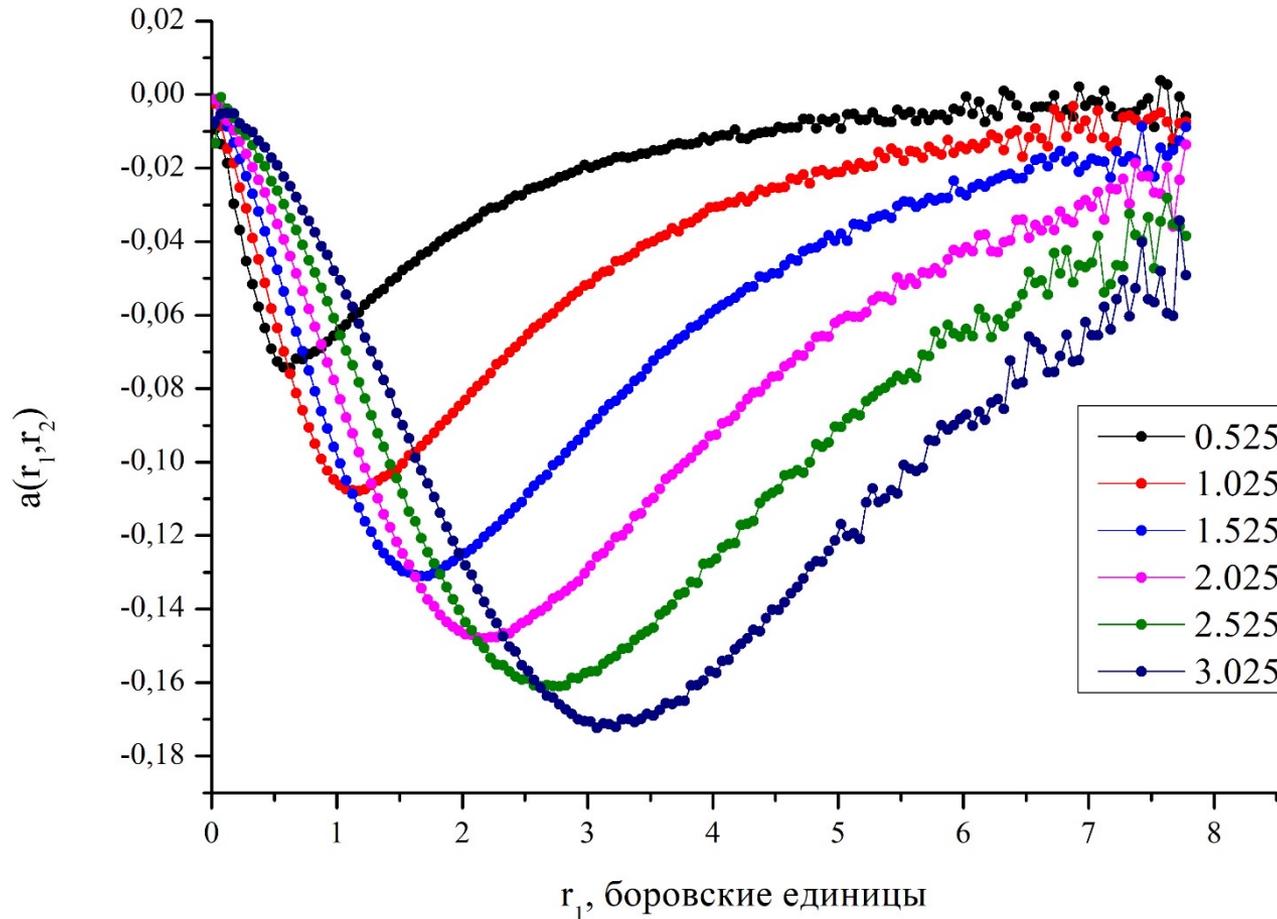
Корреляционные поправки

$$E = E_{HF} + \delta E_c^{\uparrow\uparrow} + \delta E_c^{\downarrow\downarrow} + \delta E_c^{\uparrow\downarrow}$$

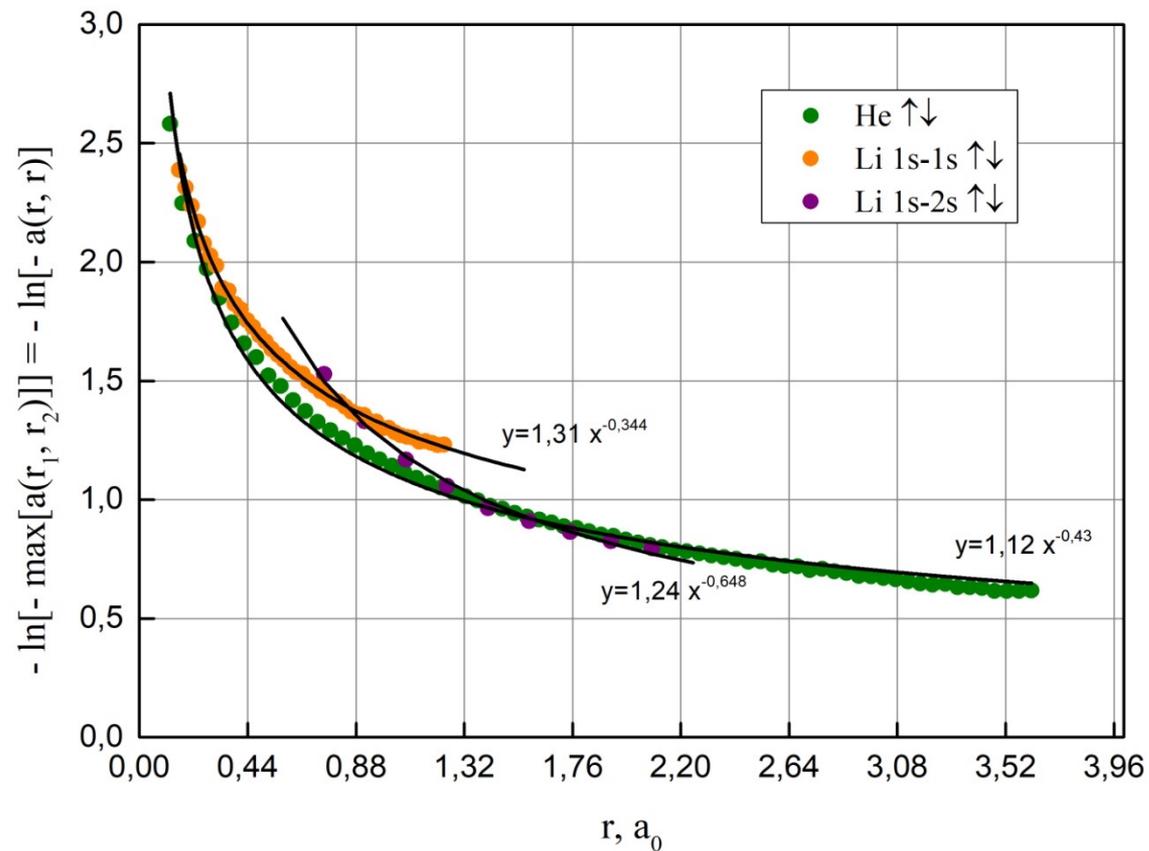
$$\delta E_c^{\uparrow\downarrow} = \iint \frac{\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}_1)\rho^{\downarrow}(\mathbf{r}_2)a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\mu d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Корреляционные поправки

Зависимость функции $a(r_1, r_2)$ от r_1 при различных значениях r_2



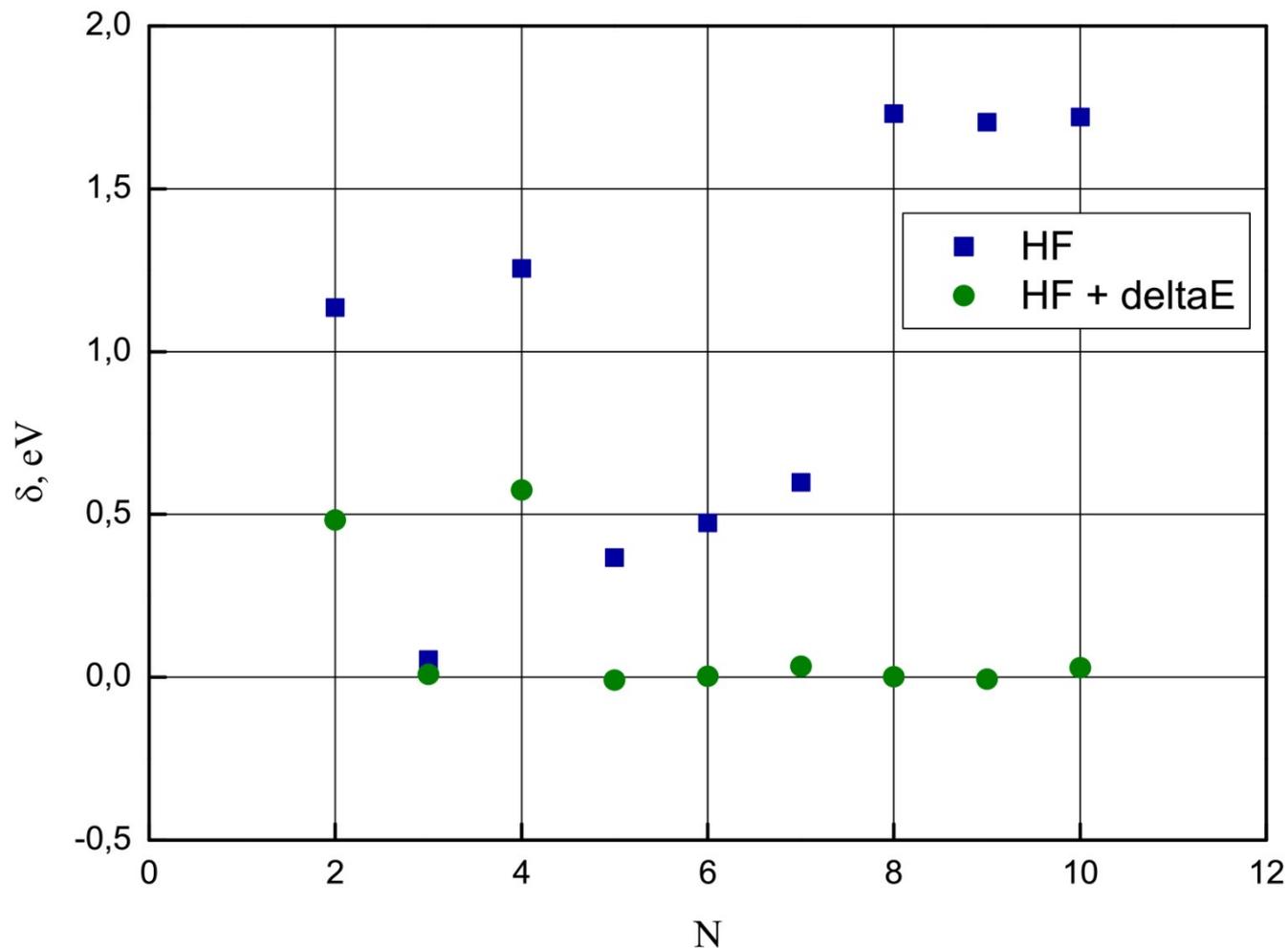
Корреляционные поправки



Вид корреляционной функции

$$a(r_1, r_2) = -\exp\left(-\frac{q}{r^p}\right) \left(-2 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 + 3 \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 \right), r_1 \leq r_2$$

Разница в сравнении с экспериментальным значением энергии валентного электрона, полученной методом Хартри-Фока и методом Хартри-Фока с поправками



Анализ точного решения УШ

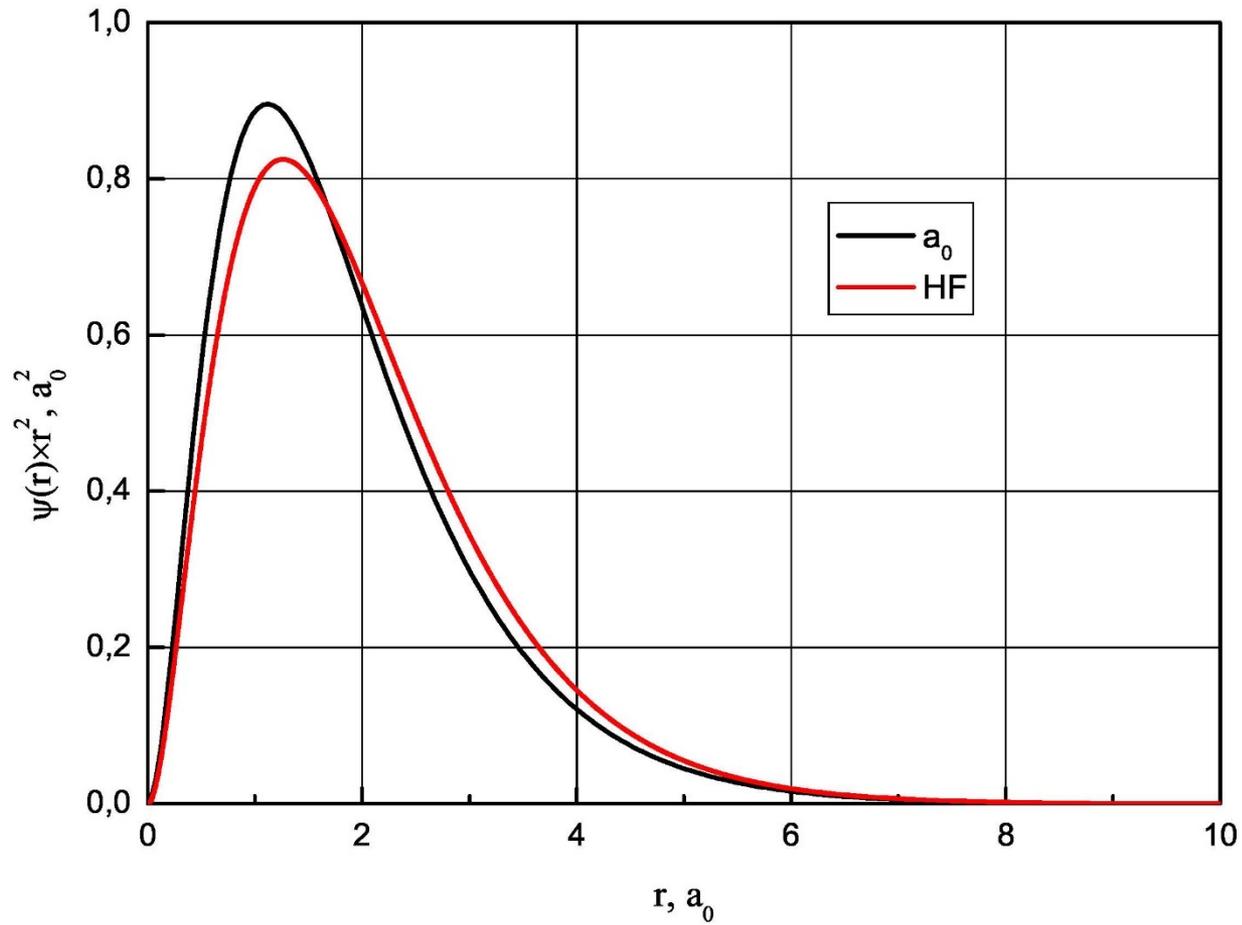
$$\Psi_{exact}(r_1, r_2, \mu) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(r_1, r_2) P_k(\mu)$$

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle}{\langle \Psi_{HF} | \Psi_{HF} \rangle} = 77.87 \text{ eV} \quad E_{exact} = \frac{\langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle}{\langle \Psi_{exact} | \Psi_{exact} \rangle} = 79.005 \text{ eV}$$

$$E_0 = \frac{\langle a_0 | \hat{H} | a_0 \rangle}{\langle a_0 | a_0 \rangle} = 78.318 \text{ eV} \quad E_1 = \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 | a_0 + a_1 P_1 \rangle} = 78.953 \text{ eV}$$

$$E_2 = \frac{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | \hat{H} | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle}{\langle a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 | a_0 + a_1 P_1 + a_2 P_2 \rangle} = 78.99 \text{ eV}$$

Анализ точного решения УШ



Спасибо за внимание!

