



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA

Corso di laurea Magistrale in
Fisica

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio del modello di Hubbard mediante il
metodo Constrained Path Monte Carlo**

Relatore:

PROF. PIER LUIGI SILVESTRELLI

Laureanda:

MARIA GIACHI

*La critica non ha strappato i fiori immaginari dalla catena
perchè l'uomo continui a trascinarla triste e spoglia,
ma perchè la getti e colga il fiore vivo*

K. Marx

Sommario

Introduzione	5
1 Stato dell'arte	9
1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer	9
1.2 Metodo Hartree-Fock	10
1.3 Metodi Post Hartree-Fock	11
Metodo Configurational Interaction	11
Metodo Coupled-Cluster	13
1.4 Teoria del Funzionale di Densità	14
1.5 Modello di Hubbard	15
2 Metodi Monte Carlo Quantistici	17
2.1 Metodo DMC	19
2.2 Metodo AFQMC	23
Problema del segno e problema della fase	26
3 Metodo Costrained Path Monte Carlo	29
3.1 Random walk “importance-sampled”	30
3.2 Approssimazione “Constrained Path”	32
3.3 Questioni tecniche aggiuntive	34
Controllo della popolazione e <i>bias correction</i>	34
Stabilizzazione dei prodotti matriciali	34
3.4 Calcolo dei valori d'aspettazione	35
3.5 CPMC-Lab: Applicazione del metodo CPMC al modello di Hubbard	37
Condizioni al contorno “twist” e problema della fase	40
Stime dell'energia	41
Questioni tecniche aggiuntive	42
Schema dell'algoritmo	43
4 Risultati	45

4.1	Parametri principali	46
	Autocorrelazione.....	47
	Fase di equilibratura	47
	Numero di random walkers	49
	Step di tempo immaginario: $\Delta\tau$	55
	Stabilità e controllo dei pesi	55
4.2	Applicazioni del CPMC-Lab.....	58
	Calcolo dell'energia cinetica e potenziale.....	58
	Molecola di Idrogeno: <i>H2</i>	60
	Energia di una catena monodimensionale:.....	64
	limite termodinamico.....	64
5	Conclusioni	69
6	APPENDICI	71
6.1	Basi delle tecniche Monte Carlo	71
6.2	Spazio dei determinanti di Slater	73
7	Bibliografia	77
8	Ringraziamenti	81

Introduzione

La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger a molti corpi (“many body”, MB) permette in linea di principio di descrivere le proprietà di qualsiasi sistema fisico. In pratica però, dato che si deve ricorrere al calcolo numerico con un costo computazionale che scala tipicamente in maniera esponenziale con le dimensioni del sistema, la soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger diventa impossibile da ottenere e bisogna pertanto ricorrere a metodi che introducono opportune approssimazioni.

Molti tra gli approcci attualmente più diffusi si basano sulla Teoria del Funzionale Densità (DFT) [1] [2] in cui si utilizza un funzionale dell'energia approssimato per includere gli effetti di interazione, e si considerano le particelle non interagenti, ci si riporta cioè ad un problema di singola particella. Questi metodi sono estremamente efficaci nella descrizione di solidi e molecole complesse, e ampiamente utilizzati in chimica quantistica, scienze dei materiali e materia condensata. Ampiamente utilizzata risulta anche essere l'approssimazione Hartree-Fock (HF), nella quale le particelle vengono considerate non interagenti il che vuol dire approssimare la funzione d'onda dello stato fondamentale di un sistema con un singolo determinante di Slater. Entrambi questi metodi non sono però utilizzabili per sistemi fortemente correlati in cui gli effetti della correlazione tra particelle interagenti modifica, in maniera cruciale, le proprietà dei materiali [3] [4] [5] [6] (e.g. superconduttori ad alte temperature, materiali magnetici, reticoli ottici), e la trattazione approssimata di questi metodi può portare a risultati qualitativamente errati. Esiste una classe di metodi, denominati “post Hartree-Fock”, sviluppati dalla fine degli anni '60, il cui obiettivo è quello di migliorare l'approccio HF a singola particella, al fine di ottenere delle funzioni d'onda che meglio rappresentino sistemi in cui la correlazione tra le particelle genera effetti non trascurabili.

Il primo capitolo di questa tesi vuole fornire uno sguardo generale su quelle che sono, ad oggi, le approssimazioni e le tecniche più utilizzate nell'ambito della Fisica della Materia Condensata e della Meccanica Quantistica Molecolare. Illustreremo quindi l'approccio HF e la tecnica DFT per poi dare uno sguardo ad alcuni metodi post HF: il Configurational Interaction (CI) e il Coupled-Cluster (CC), i quali approssimano la funzione d'onda non più ad un singolo determinante di Slater ma ad una combinazione degli stessi, in cui i termini dell'espansione corrispondono, via via, a “permettere” ad 1, 2,..., n particelle di occupare stati eccitati o *virtuali*. Ciò porta, purtroppo, ad un aumento del costo computazionale che limita spesso l'applicabilità di questi metodi a sistemi di piccole dimensioni. Parleremo inoltre di due approssimazioni che vanno ad agire sull'Hamiltoniano: l'approssimazione di Born-Oppenheimer, che partendo dalla grossa differenza di massa esistente tra protoni,

o meglio nuclei atomici, ed elettroni considera la funzione d'onda fattorizzata tra parte elettronica e parte nucleare, e di conseguenza l'Hamiltoniano stesso: diventa allora possibile studiare prima il moto degli elettroni soggetti ad un potenziale esterno e costante, quello provocato dai nuclei (oltre ovviamente ad altri potenziali ove presenti), e successivamente il moto di questi ultimi. E infine il modello reticolare di Hubbard per fermioni interagenti, in cui l'Hamiltoniano è composto da soli due termini, cinetico e di repulsione Coulombiana *on site*, ma che esibisce una vasta gamma di fenomenologie e che sarà quello da noi utilizzato.

Nel secondo capitolo andremo a introdurre un'altra vasta famiglia di metodi rivolti alla ricerca numerica della funzione d'onda e delle sue proprietà: i metodi Monte Carlo Quantistici (QMC) i quali applicano una approccio statistico classico (il metodo Monte Carlo) allo studio di sistemi quantistici. Simulando le funzioni d'onda, quindi aggirando il problema di un'esplicita integrazione sullo spazio delle fasi riescono a ridurre sensibilmente il costo computazionale. Ciò porta, tuttavia, al noto “problema del segno”, conseguenza del principio di esclusione di Pauli che impone una funzione d'onda antisimmetrica per lo scambio di due particelle. Rilevante, poiché costituisce una delle maggiori limitazioni nell'utilizzo dei metodi QMC, ne descriveremo la natura e il suo presentarsi, in maniera specifica, nei diversi metodi di cui parleremo, assieme ad alcune approssimazioni proposte per aggirarlo o, meglio, evitarlo. Presenteremo due famiglie di metodi QMC, il Diffusion Monte Carlo (DMC) e l'Auxiliary Field Quantum Monte Carlo (AFQMC), poiché ci serviranno come introduzione per la descrizione, nel terzo capitolo, del metodo Constrained Path Monte Carlo (CPMC). Infatti questo metodo prende e implementa caratteristiche dell'uno e dell'altro: con il primo condivide la realizzazione tramite random walk della propagazione, l’“importance sampling” e l'approssimazione “fixed-node”; dal secondo prende il formalismo, le trasformazioni di Hubbard-Stratonovich e la ricerca della funzione d'onda dello stato fondamentale tramite la propagazione nel tempo immaginario di una funzione d'onda di prova.

Nel terzo capitolo descriveremo, quindi, il metodo CPMC. Lo faremo prima in termini generali mettendo in risalto i suoi due principali ingredienti: la ricerca della funzione d'onda dello stato fondamentale tramite un processo “branching random walk” guidato da una tecnica di “importance sampling” e, per risolvere il “problema del segno”, l'approssimazione Constrained Path (CP) che limita i random walks in modo da avere ad ogni step della propagazione determinanti di Slater, che saranno i nostri walkers, con overlap positivo con un'arbitraria funzione d'onda di prova. Quest'approssimazione riuscirà ad eludere il decadimento esponenziale col tempo immaginario del rapporto segnale rumore tipico del metodo AFQMC. La seconda parte del capitolo sarà dedicata ad una descrizione dettagliata del programma CPMC-Lab studiato e compreso grazie al suo articolo di presentazione di Nguyen et al. “CPMC-Lab: A MATLAB package for Constrained Path Monte Carlo calculations” [7]: un algoritmo scritto in linguaggio MATLAB che utilizza il metodo

CPMC applicato al modello di Hubbard. Questo pacchetto open-source, pur svantaggioso in quanto a tempo di calcolo rispetto ad implementazioni del metodo CPMC con altri linguaggi, risulta essere un ottimo strumento pedagogico. Semplice e dotato di un'interfaccia grafica ne permette l'utilizzo anche a chi si avvicina al mondo della fisica computazionale da principiante, mantenendo comunque tutti gli ingredienti principali degli algoritmi QMC. In quanto linguaggio interpretato MATLAB non richiede compilazione, a differenza ad esempio dei linguaggi FORTRAN o C, ed è quindi indipendente dalla piattaforma, si dice godere della proprietà di *portabilità*, e permette di interagire facilmente con l'algoritmo durante la sua esecuzione. Sempre il suo carattere interpretativo è causa però della maggiore lentezza e maggiore memoria richiesta in fase di esecuzione rispetto ai linguaggi compilati, soprattutto per problemi di calcolo numerico, in cui l'efficienza e la velocità di linguaggi quali FORTRAN sono nettamente maggiori. Anche se non è il caso di questa tesi, proprio per la chiarezza di cui l'ambiente MATLAB è dotato, questo pacchetto permette semplici generalizzazioni sia per quanto riguarda il modello di applicazione, sia per caratteristiche più specifiche, come per esempio le condizioni al contorno.

Il quarto capitolo, infine, è dedicato alla presentazione del lavoro operativo realizzato utilizzando il programma suddetto: in una prima parte descriveremo i parametri di input, gli andamenti dell'energia dello stato fondamentale e dell'errore statistico in funzione di questi, e la stabilità del metodo. Nella seconda parte presenteremo alcuni risultati ottenuti da semplici sistemi, già comunque significativi delle potenzialità del metodo.

Vi sono inoltre due appendici che permettono di acquisire un po' di familiarità con il metodo Monte Carlo classico e lo spazio dei determinanti di Slater, entrambi argomenti necessari per la comprensione del lavoro presentato.

1 Stato dell'arte

La formulazione della teoria quantistica nella prima metà del 20° secolo, e tutto il suo conseguente sviluppo, ha portato ad una rivoluzione nella nostra comprensione della fisica. Ha dimostrato un'accuratezza e un potere predittivo sorprendenti rivestendo quindi un ruolo fondamentale nelle scienze pure ed applicate. La descrizione dei sistemi quanto meccanici avviene tramite le equazioni di Schrödinger, che determinano sia l'evoluzione temporale dello stato di un sistema, descritto da una funzione d'onda, sia, conoscendo la funzione d'onda dello stato fondamentale, permettono di calcolare l'energia dello stesso. Sfortunatamente queste equazioni non possono essere risolte analiticamente per la stragrande maggioranza dei sistemi ed è necessario così ricorrere a risoluzioni numeriche. Ma non basta. L'esatta soluzione, numerica, delle equazioni di Schrödinger richiede infatti un costo computazionale che scala tipicamente in modo esponenziale con le dimensioni del sistema (ovvero con il numero di particelle componenti lo stesso, N) e ciò ne preclude il calcolo anche per i sistemi più piccoli e semplici. Sono quindi necessarie delle approssimazioni che riducano le equazioni ad una forma che possa essere risolta in un tempo che scali in maniera polinomiale con N , cercando di ridurre al massimo la perdita di accuratezza e potere predittivo, approssimazioni che riguardano sia l'Hamiltoniano, semplificandone la forma, sia la funzione d'onda dello stato fondamentale solitamente non nota. In particolare, difficile risulta essere la trattazione dell'interazione elettrone-elettrone, poiché bisogna descrivere un sistema “a molti corpi” (MB) interagente, superando quindi un semplice approccio basato sulle equazioni ottenute considerando le particelle indipendenti. Questo è tanto più vero per i sistemi detti “fortemente correlati”, nei quali è cruciale l'interazione elettrone-elettrone. Ne consegue una continua ricerca per lo sviluppo e il miglioramento di approssimazioni che riescano a conciliare un costo computazionale accettabile e risultati confrontabili con quelli sperimentali dei sistemi reali.

1.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Una prima approssimazione, assai comune nella trattazione di sistemi atomici, molecolari e fasi condensate della materia, e che useremo in questa tesi, è la ben nota approssimazione di Born-Oppenheimer, che prevede la fattorizzazione delle parti elettronica e nucleare della funzione d'onda caratterizzante il sistema, che si riflette in una separazione dell'Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{d}_{\alpha} - \mathbf{d}_{\beta}|} \quad (1)$$

in cui i termini rappresentano, in ordine, il termine cinetico degli elettroni, labellati dagli indici latini, l'interazione tra i nuclei di carica Z_{α} , labellati dagli indici greci e considerati fermi nelle posizioni \mathbf{d}_{α} , e gli elettroni, l'interazione tra gli elettroni e infine l'interazione tra i nuclei. Il secondo termine può anche essere scritto $\sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ con $V_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/|\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_{\alpha}|$ proprio poiché i nuclei vengono considerati fermi, quindi agenti sul singolo elettrone come un potenziale esterno costante. Non è presente la parte cinetica relativa agli ioni, causata principalmente da moti rotazionali e vibrazionali, il cui studio è solitamente fatto, ove di interesse, una volta noti il moto e la configurazione degli elettroni.

L'eq (1) è stata scritta in unità atomiche, $e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$, che verranno utilizzate nella totalità di questa tesi.

Questa approssimazione trova ragione nella grande differenza di massa tra elettroni e protoni: considerando che tipicamente le forze agenti sui due tipi di particelle, essendo la loro carica elettrica uguale, sono paragonabili, i primi avranno una velocità nettamente superiore dei protoni o dei nuclei atomici; si potrà quindi studiare prima il moto degli elettroni, considerando i nuclei fermi, e successivamente occuparsi del moto di quest'ultimi. Anche con questa approssimazione, tuttavia, l'Hamiltoniano rimane assai complicato.

1.2 Metodo Hartree-Fock

Una delle più semplici approssimazioni per la risoluzione dell'Hamiltoniano a molti corpi (MB) risalente alla fine degli anni venti del secolo scorso e ampiamente utilizzata ancor'oggi, è la nota approssimazione di Hartree-Fock (HF) che va ad agire sulla parte elettronica (in approssimazione di Born-Oppenheimer) della funzione d'onda MB: essa viene approssimata ad un singolo determinante di Slater, prodotto antisimmetrizzato di N funzioni d'onda di singola particella (chiamate anche spin-orbitali o orbitali molecolari), espresse a loro volta in termini di combinazioni lineari di un set di funzioni di base note (ad esempio orbitali atomici); le equazioni di Schrödinger si riducono così ad un set di equazioni matriciali per i coefficienti dell'espansione. Quest'approssimazione corrisponde a considerare gli elettroni come non interagenti tra loro e immersi in un potenziale medio non locale causato dagli altri $N - 1$ elettroni, cioè ad una descrizione detta "a singola parti-

cella”, in cui la distribuzione degli N elettroni è data dalla somma di N distribuzioni a singola particella. La conseguenza è ovviamente una valutazione approssimata dell’energia del sistema in quanto si trascura l’energia di correlazione, definita proprio come la differenza tra l’energia dello stato fondamentale e quella calcolata con l’approssimazione HF. Talvolta si parla di energia di scambio-correlazione, considerando anche l’energia di scambio, energia dovuta al principio di esclusione di Pauli che causa una repulsione tra elettroni di uguale spin, di cui, però, si tiene conto nel calcolo HF. Sebbene qualitativamente ragionevole per molti materiali e composti, l’approssimazione HF risulta non sufficientemente accurata per predizioni quantitative, principalmente per i sistemi fortemente correlati in cui l’energia di correlazione non può essere trascurata.

1.3 Metodi Post Hartree-Fock

Con il passare degli anni, il miglioramento continuo delle capacità computazionali degli elaboratori ha reso possibile il superamento del metodo HF e della sua descrizione a singola particella; si sono quindi sviluppati una serie di metodi, conosciuti proprio come “metodi post Hartree-Fock”, il cui principale obiettivo è quello di riuscire a trattare nella maniera più accurata possibile l’interazione elettrone-elettrone, cercando cioè una buona approssimazione per la funzione d’onda dello stato fondamentale che, una volta risolta l’equazione di Schrödinger, tenga conto dell’energia di correlazione. La difficoltà principale di questi metodi sta nel riuscire a bilanciare aumento di accuratezza e mantenimento di costo computazionale a livelli ragionevoli che, comunque, risulterà essere sempre maggiore rispetto al metodo HF, limitando così la dimensione dei sistemi studiabili. I metodi si dividono in due famiglie, variazionali e perturbativi, e sono tutti metodi così detti “ab initio”, come lo era il metodo HF, che partono cioè da soli principi fondamentali della meccanica quantistica, senza l’introduzione di parametri o valori sperimentali. Andiamo ad illustrarne brevemente due: il Configurational Interaction e il Coupled-Cluster.

Metodo Configurational Interaction

Tra i metodi post Hartree-Fock di tipo variazionale il metodo Configurational Interaction (CI) è uno tra i più semplici concettualmente, in linea di principio esatto nella sua versione “full CI” e relativamente semplice da implementare.

Si basa sul fatto che la funzione d’onda MB esatta può essere scritta come combinazione lineare di infiniti determinanti di Slater, invece che come un singolo determinante come nel metodo HF, che possono essere un qualsiasi set di funzioni anti-

simmetrizzate delle N funzioni a singola particella, ma che tipicamente sono costruiti in modo che il primo termine dell'espansione risulti essere il determinante HF che, per definizione, è l'approssimazione a singola particella migliore per l'esatta funzione d'onda dello stato fondamentale e la cui energia è il contributo predominante dell'energia totale esatta. I termini dell'espansione consistono di determinanti corrispondenti ad un numero via via crescente di eccitazioni, dove un'eccitazione consiste nel sostituire uno degli N orbitali occupati con uno degli $M - N$ eccitati, detti virtuali, con M numero degli stati di base (in realtà ogni termine è esso stesso una combinazione lineare di tutti i modi possibili di avere $1, 2, \dots, M - N$ eccitazioni):

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{CI}}\rangle &= |\Psi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{ab,rs} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \\ &= |\Psi_{\text{HF}}\rangle + c_S |S\rangle + c_D |D\rangle + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

con a, b, c, \dots indici degli orbitali occupati e r, s, t, \dots indici degli orbitali eccitati. Ciò significa permettere agli elettroni di occupare non solo gli N orbitali a minore energia, come nel metodo HF, ma anche quelli, appunto, virtuali. Meglio si vuole approssimare la funzione d'onda MB esatta, più configurazioni (più termini nell'espansione) sono necessarie. Nel limite di un'espansione infinita, cioè di una full CI, il risultato dell'approssimazione sarà esatto all'interno dello spazio campionato dal set di funzioni di base scelto, in pratica questa scelta risulta impossibile per l'aumento esponenziale del costo computazionale che comporta. Anzi, tipicamente l'espansione viene troncata alla seconda o alla quarta eccitazione rispetto al determinante HF, nei quali casi si parla, rispettivamente, di metodo CISD e metodo CISDTQ e con i quali, comunque, si riescono a trattare sistemi con un basso numero di particelle (per ragioni di simmetria la configurazione a singola eccitazione non contribuisce). I coefficienti dell'espansione vengono quindi calcolati tramite il metodo variazionale, in modo cioè da approssimare una funzione d'onda che dia il valore dell'energia minore possibile.

Il problema principale di questo metodo, oltre al costo computazionale, è che non gode della proprietà di “size-extensivity”, che si riferisce al corretto scaling lineare di un metodo con il numero delle particelle: questo in particolare si manifesta come una diminuzione della frazione di energia di correlazione calcolata con l'aumento delle dimensioni del sistema. Ad eccezione della sua versione full CI, il metodo non gode nemmeno della proprietà di “size-consistency”, che garantisce la consistenza del comportamento dell'energia quando l'interazione tra le particelle viene annullata, cioè l'energia di N particelle non interagenti identiche risulta diversa da N volte l'energia di una singola particella.

Nonostante queste limitazioni il metodo CI costituisce sicuramente un ottimo strumento per il miglioramento del calcolo della funzione d'onda dello stato fondamentale rispetto a quella HF anche se troncato alle eccitazioni più basse, funzione d'onda che può poi venir utilizzata in quei metodi che necessitano di una funzione d'onda di prova di partenza come il metodo di studio in questa tesi. Approfondiremo, ovviamente, questo concetto più avanti.

Metodo Coupled-Cluster

Il Metodo Coupled Cluster (CC) è uno dei più importanti metodi sviluppati a partire dal CI, che risolve il problema della size-consistency ed è spesso molto accurato, anche se non variazionale, portando con sé però un costo computazionale maggiore rispetto al metodo CI troncato. Si basa anch'esso sull'approssimazione della funzione d'onda tramite determinanti di Slater eccitati, la quale eccitazione viene effettuata facendo agire sulla funzione d'onda HF un operatore esponenziale

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(\hat{T}) |\Psi_{HF}\rangle \quad (3)$$

con $\hat{T} = \sum_k \hat{T}_k$ ove il termine k -esimo genera uno stato con k eccitazioni. Troncato solitamente alla seconda eccitazione, in qual caso si parla di CCSD o CCD nei quali è rispettivamente presente o meno la prima eccitazione, l'operatore viene prima espanso in serie di Taylor $1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2} + \dots = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \left(\frac{\hat{T}_1}{2} + \frac{\hat{T}_2}{2}\right)^2 + \dots$ e poi fatto agire sul determinante di riferimento (da notare che i primi due termini dell'espansione, $1 + \hat{T}$, riproducono il metodo CI allo stesso livello di eccitazione). I coefficienti dell'espansione t_{ab}^{rs} , per esempio prendendo il CCD,

$$|\Psi_{CCD}\rangle = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{ab,rs} t_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{ab,rs} \sum_{cd,tu} t_{ab}^{rs} t_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle \quad (4)$$

vengono determinati in maniera autoconsistente. Più preciso del metodo CI è soggetto tuttavia ad un aumento del costo computazionale ancor più limitante nel suo utilizzo. Ad esempio il CCD scala tipicamente come N^6 .

Per concludere questa sezione citiamo, oltre al già sottolineato problema del costo computazionale, un'altra limitazione a cui è soggetta la maggior parte dei metodi post HF: la forte dipendenza dalla scelta del set di funzioni di base e della sua dimensione M , o meglio la dimensione a cui si decide di limitarsi. Ciò è cruciale, insieme al numero di eccitazioni coinvolte per esempio nei due metodi CI e CC, per l'aumento del costo computazionale e, di conseguenza, per la diminuzione delle dimensioni dei sistemi calcolabili, soprattutto poiché il miglioramento di questi metodi spesso necessita di un aumento proprio di M .

1.4 Teoria del Funzionale di Densità

Diverso rispetto ai metodi post HF pur condividendone l'obiettivo, è l'approccio della Teoria del Funzionale Densità (DFT), in cui l'energia dello stato fondamentale viene ricavata dalla densità elettronica invece che dalla funzione d'onda.

La DFT, tra le teorie più diffuse e utilizzate negli ultimi decenni per investigare la struttura elettronica dei sistemi MB e le loro proprietà, è potenzialmente esatta e capace di fornire risultati molto accurati ad un basso costo computazionale comparata ai metodi post HF; si distingue dagli altri metodi in quanto è una teoria basata sul formalismo di particelle non interagenti, simile in questo al metodo HF, che utilizza la corrispondenza dimostrata nel teorema di Hohenberg-Kohn tra funzione d'onda e densità: ad una precisa funzione d'onda MB dello stato fondamentale corrisponde una ben precisa densità elettronica. L'energia sarà quindi un funzionale della densità elettronica. Andando a minimizzare l'energia, si otterrà quindi oltre all'energia dello stato fondamentale anche la densità dello stesso da cui si potranno ricavare tutte le altre proprietà di interesse. Quello che si fa, operativamente, è di dividere nell'Hamiltoniano la parte a un corpo, energia cinetica e potenziale esterno (caratteristico del sistema in esame), e la parte MB, dovuta all'interazione tra gli elettroni. Si va poi a calcolare le equazioni di Schrödinger utilizzando solo la parte a un corpo dell'Hamiltoniano ove si è però sostituito al potenziale esterno un potenziale effettivo di modo che la densità elettronica caratteristica di questo Hamiltoniano eguagli quella del sistema con l'Hamiltoniano completo, si inserisce cioè nel potenziale esterno un'approssimazione del potenziale dovuto all'interazione MB. La difficoltà sta nel fatto che la parte MB del potenziale dipende ovviamente dalla densità, quindi la risoluzione delle equazioni deve essere fatta in modo auto-consistente, cioè partendo da un'iniziale densità, da cui si calcola il potenziale effettivo con il quale si risolvono le equazioni da cui si ricava una nuova densità.. In pratica un problema più fondamentale è dovuto al fatto che la forma esplicita del contributo di scambio-correlazione esatto non è nota, occorre quindi introdurre approssimazioni del potenziale effettivo, la più semplice delle quali è nota come "local-density approximation" (LDA) nella quale l'energia di scambio-correlazione è approssimata da quella di un elettrone di un gas omogeneo di elettroni con la stessa densità. Questa approssimazione risulta essere estremamente accurata soprattutto per sistemi in cui la densità di carica varia lentamente, sistemi per i quali utilizzare la LDA è vantaggioso sia in termini di costo computazionale che di accuratezza, mentre per sistemi fortemente non omogenei e fortemente correlati è spesso poco accurata. Per citare qualche esempio, predice per gli ossidi dei metalli di transizione, sperimentalmente isolanti di Mott, proprietà caratteristiche dei metalli o dei semiconduttori e analogamente per i superconduttori ad alta temperatura critica alla temperatura di $0K$, che risultano essere in realtà isolanti.

1.5 Modello di Hubbard

Per concludere questa breve rassegna di metodi e approssimazioni utilizzati nel campo della fisica dei sistemi fortemente correlati, diamo uno sguardo al modello di Hubbard che, a differenza dei metodi appena descritti, va ad agire sulla forma dell'Hamiltoniano e può quindi essere utilizzato all'interno di questi ultimi come ulteriore facilitazione nel calcolo dell'equazione di Schrödinger. Questo modello risulta essere tra quelli più popolari, essendo semplice nella formulazione ma complesso e versatile nella fenomenologia che riproduce

Formulato in maniera indipendente da Gutzwiller [8], Kanamori [9] e Hubbard [10] nel 1963 per spiegare il comportamento di alcuni ossidi dei metalli di transizione (gli stessi che la DFT prediceva metalli), ma in generale per descrivere il comportamento e gli effetti degli elettroni fortemente correlati all'interno dei solidi, dagli anni successivi alla sua formulazione fino ad oggi continua a rivelare nuove proprietà e caratteristiche che sembrano spiegare e lo rendono applicabile a classi sempre più ampie di fenomeni. Semplice poiché consta di un Hamiltoniano di soli due termini, uno per l'energia cinetica e uno per l'interazione elettrone-elettrone (infatti si può considerare un'estensione del modello "tight-binding" che consta del solo primo termine), ma risolto esattamente solo in una dimensione e tutt'altro che compreso fino in fondo, si ritiene possa descrivere molti fenomeni quali la transizione metallo-isolante, l'antiferromagnetismo, il ferromagnetismo, il ferrimagnetismo, la superconduttività ad alte temperature...

Diamone una definizione più precisa, considerando la sua formulazione originale, più semplice, a cui sono seguiti affinamenti e miglioramenti, in quanto sarà questa che verrà utilizzata all'interno del metodo Constrained Path Monte Carlo. Considerato un reticolo Λ formato da un insieme di siti x, y, z, \dots in numero totale $|\Lambda|$ (possiamo pensarli, ad esempio, siti atomici in un cristallo), il modello di Hubbard assume che ogni sito, quindi ogni atomo, abbia solo un orbita elettronica e che il corrispondente stato orbitale sia non degenero (avremo quindi un numero massimo di elettroni $N_e = 2|\Lambda|$); ciò chiaramente è ben distante dalla reale struttura della materia, ma la filosofia di fondo è che gli altri elettroni negli altri stati non giochino un ruolo significativo nella fisica a basse energie, campo per il quale è stato formulato. L'Hamiltoniano, in seconda quantizzazione con $c_{x,\sigma}^\dagger$ e $c_{x,\sigma}$ operatori di creazione e distruzione di un elettrone con spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ nel sito $x \in \Lambda$, è scritto

$$\hat{H} = \hat{H}_{hop} + \hat{H}_{int} = \sum_{x,y \in \Lambda} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{x,y} c_{x,\sigma}^\dagger c_{y,\sigma} + \sum_{x \in \Lambda} U_x n_{x,\uparrow} n_{x,\downarrow} \quad (5)$$

ove il primo termine rappresenta la probabilità quanto-meccanica che un elettrone salti dal sito x al sito y e viceversa con ampiezza $t_{x,y} = t_{y,x}$ assunta reale e si riferisce quindi alla parte cinetica (quando $x = y$ si ottiene $t_{x,x} c_{x,\sigma}^\dagger c_{x,\sigma} = t_{x,x} n_{x,\sigma}$ che

ha la forma di un potenziale a un corpo), mentre il secondo rappresenta la repulsione Coulombiana a cui sono soggetti due elettroni sullo stesso sito, repulsione *on site*, ovviamente di spin opposto per il principio di esclusione di Pauli. È in questo secondo termine l'approssimazione più drastica del modello di Hubbard: si considerano infatti soggetti all'interazione Coulombiana solo gli elettroni sullo stesso sito, nonostante questa sia un'interazione a lungo raggio, rendendola, così, indipendente dalla distanza. Chiaramente gli altri termini elettrostatici, seppur più piccoli, sono necessari nella descrizione completa dell'energia potenziale, funzione della distanza, del sistema complessivo e al bilanciamento elettrostatico dell'interazione ione-ione, ma quest'approssimazione risulta buona per particelle a temperatura sufficientemente bassa tale da trovarsi, tutte, nella banda più bassa del modello di Bloch, e assai utile, anche negli altri casi, per la comprensione qualitativa degli effetti principali dell'interazione elettrone-elettrone.

Senza entrare nel merito di una descrizione approfondita del modello di Hubbard e della sua complessa fenomenologia, mettiamo comunque in luce i suoi due casi limite, in cui gli elettroni hanno proprio quei due comportamenti, particelle non localizzate (modello a bande) e localizzate (modello atomico), che volevano essere riassunti in un unico modello nell'originale lavoro di Hubbard [10], considerando anche che la possibilità di descrivere il passaggio dall'uno all'altro, cioè la transizione metallo-isolante, fu uno dei principali motivi del suo iniziale successo. Quanto segue vale per un sistema ad una dimensione e con condizioni al contorno periodiche [11]. Il parametro fondamentale del modello, che descrive proprio questi due casi limite, risulta essere U/t : nel caso in cui $U/t \ll 1$, o $U_x = 0$ per ogni $x \in \Lambda$, gli elettroni si comportano come onde, quindi completamente delocalizzati e indipendenti tra loro; viceversa quando $U/t \gg 1$, o $t_{x,y} = 0$ per ogni $x, y \in \Lambda$, gli elettroni risultano ben localizzati sui siti atomici, essendo nulla la probabilità di transizione da un sito all'altro, esibendo quindi un comportamento particellare. Il passaggio dall'uno all'altro, e quindi da metallo a isolante, può essere pensato come effetto dell'allontanarsi dei siti atomici con una conseguente diminuzione dell'integrale di trasferimento. Va infine sottolineato il fatto rilevante che seppur in entrambi questi due casi limite lo stato fondamentale dell'Hamiltoniano (\hat{H}_{hop} o \hat{H}_{int}) non dia luogo ad un ordine magnetico a lungo raggio, descrivendo quindi un sistema paramagnetico, si ritiene che, considerando i casi intermedi (tutt'altro che facili da risolvere), il sistema possa esibire ordini magnetici non nulli (antiferromagnetismo, ferromagnetismo e superconduttività).

2 Metodi Monte Carlo Quantistici

Come abbiamo visto brevemente nel precedente capitolo, sia i metodi HF e DFT che i metodi post HF, seppur ampiamente utilizzati e accurati in molti casi, possiedono delle limitazioni intrinseche alla natura stessa del tipo di approssimazione. Due sono i principali problemi: da un lato l'energia di correlazione, totalmente trascurata nel metodo HF e introdotta tramite un funzionale approssimato nella DFT, quindi estremamente legata al singolo problema di volta in volta in esame e difficilmente generalizzabile; dall'altro lato il grande costo computazionale, necessario per una migliore accuratezza, dei metodi post HF che limita il loro utilizzo a sistemi di piccole dimensioni.

I metodi Monte Carlo quantistici (QMC) si inseriscono in questo scenario riuscendo a trattare accuratamente la correlazione elettronica mantenendo un costo computazionale relativamente basso. Ciò li rende ideali per lo studio di larghe molecole e della materia condensata, in casi in cui è richiesta una grande accuratezza. Costituiscono una vasta famiglia di algoritmi che utilizzano i metodi Monte Carlo, metodi la cui idea di fondo è l'utilizzo di numeri o oggetti (che dipendono dal problema in esame) generati in maniera casuale, per la risoluzione di problemi quantistici (da qui il nome) attraverso la loro simulazione. Tra i diversi vantaggi vi è quello di poter controllare la precisione finale dei calcoli, poiché l'errore dei calcoli QMC decresce con la radice quadrata del numero di campionamenti e quindi in modo correlato al costo computazionale (per ulteriori dettagli rimandiamo all'appendice 6.1 sulle tecniche Monte Carlo), e quello di non dipendere dalla scelta del set di base e della sua dimensione.

I metodi QMC riescono a ridurre sensibilmente il costo computazionale aggirando il problema di un'esplicita integrazione sullo spazio delle fasi: essi simulano i sistemi quantistici (la maggior parte ha come obiettivo il calcolo della funzione d'onda dello stato fondamentale) e calcolano le proprietà dello stato fondamentale usando metodi statistici classici (sfruttano la ben nota utilità del metodo Monte Carlo per il calcolo degli integrali multidimensionali che appaiono nelle diverse formulazioni del problema quantistico MB). Sono sia di tipo variazionale, nei quali il metodo MC viene utilizzato per valutare numericamente i valori d'aspettazione ottenuti da una funzione d'onda di prova, sia di tipo "esatto". In questi ultimi vengono utilizzate varie procedure per campionare stocasticamente la funzione d'onda esatta, soggetta quindi solo ad errori statistici, partendo da una funzione d'onda di prova che, fatta evolvere nel tempo immaginario, tenderà ad uno stato stazionario, da cui si calcoleranno le quantità di interesse che, mediate, forniscono i valori d'aspettazione desiderati. Si dividono ulteriormente in metodi di stato fondamentale, che vanno

quindi a studiare lo stato a minore energia di un sistema, e metodi a temperatura finita, cioè a $T \neq 0$.

Il punto di forza di questi algoritmi, come detto, è quello di riuscire a trattare gli effetti della correlazione con un costo computazionale paragonabile a quello degli approcci a singola particella, il quale scala tipicamente come $N^3 - N^4$ ove N è il numero di particelle. Il punto di debolezza è rappresentato dal ben noto “problema del segno” [12] [13] [14] che compare quando il sistema in esame è fermionico, a causa della necessaria antisimmetria della funzione d’onda per lo scambio di due particelle richiesta dal principio di esclusione di Pauli. Ogni metodo QMC ha il suo “caratteristico” problema del segno, ma il punto chiave sta nel fatto che andando a sommare o mediare su un grande numero di termini con uguale probabilità di essere positivi o negativi (in particolare le popolazioni che descrivono le funzioni d’onda MB simulate nei diversi metodi) questi si sommano a zero; tale cancellazione tra i vari contributi dei campioni Monte Carlo diventa sempre più significativa con l’aumentare delle dimensioni e del campionamento del sistema. Torneremo su questo problema più dettagliatamente nella descrizione dei singoli metodi QMC.

Entriamo un po’ più nel dettaglio. Consideriamo un generico Hamiltoniano per un sistema a M fermioni in approssimazione di Born-Oppenheimer in cui non esplicitiamo per semplicità gli indici di spin

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{m=1}^M \nabla_m^2 + \sum_{m=1}^M V_{ext}(\mathbf{r}_m) + \sum_{m<n}^M V_{int}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \quad (6)$$

ove \mathbf{r}_m è la coordinata nello spazio reale dell’ m -esimo fermione, $V_{ext}(\mathbf{r}_m)$ un qualche potenziale esterno, $V_{int}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)$ l’interazione tra i fermioni m e n .

La maggior parte dei metodi QMC di stato fondamentale si basano sulla seguente proprietà:

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\beta \hat{H}} |\psi_T\rangle &= \lim_{\beta \rightarrow \infty} \sum_i e^{-\beta E_i} |\psi_i\rangle \langle \psi_i | \psi_T \rangle = e^{-\beta E_0} |\psi_0\rangle \langle \psi_0 | \psi_T \rangle \\ &\propto |\psi_0\rangle \end{aligned} \quad (7)$$

con $\beta = 1/k_B T$ e $|\psi_T\rangle$ funzione di prova, a condizione che questa non sia ortogonale a $|\psi_0\rangle$, e ove si è posto $it = \beta$ nel propagatore temporale $e^{-i\hat{H}t}$ dell’equazione di Schrödinger. L’evoluzione temporale viene realizzata iterativamente:

$$|\psi^{(n+1)}\rangle = e^{-\Delta\tau \hat{H}} |\psi^{(n)}\rangle \quad (8)$$

con $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_T\rangle$ e $\Delta\tau$ frazione di tempo immaginario. Il valore d’aspettazione sullo stato fondamentale $\langle \hat{O} \rangle$ di un osservabile fisico \hat{O} sarà dato da

$$\langle \hat{O} \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \psi^{(n)} | \hat{O} | \psi^{(n)} \rangle}{\langle \psi^{(n)} | \psi^{(n)} \rangle}. \quad (9)$$

Per esempio, l'energia dello stato fondamentale si ottiene ponendo $\hat{O} = \hat{H}$. Nella pratica si utilizza il così detto “estimatore misto” che utilizza la funzione d'onda di prova $|\psi_T\rangle$ e che per \hat{H} e qualsiasi altro operatore che commuta con \hat{H} risulta esatto, essendo assai più semplice nel calcolo computazionale:

$$E_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \psi^{(n)} \rangle}{\langle \psi_T | \psi^{(n)} \rangle}. \quad (10)$$

I metodi QMC a temperatura finita, utilizzano invece la matrice densità e il valore d'aspettazione si calcola tramite:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\text{Tr}(\hat{O} e^{-\beta \hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})} \quad (11)$$

ove $\beta = 1/kT$ è l'inverso della temperatura. In altre parole $\langle \hat{O} \rangle$ è semplicemente una media pesata rispetto alla matrice densità $e^{-\beta \hat{H}}$. Per il calcolo numerico dell'eq. (11) la funzione di partizione nel denominatore è scritta:

$$Z \equiv \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) = \text{Tr} \left[(e^{-\Delta\tau \hat{H}})^L \right] \quad (12)$$

ove $\Delta\tau = \beta/L$ è lo step “temporale” e L è il numero di intervalli con cui si divide il tempo totale.

I metodi QMC realizzano il calcolo iterativo dell'eq. (8) o il calcolo della traccia dell'eq. (12), contenenti entrambe integrali multidimensionali, attraverso il campionamento Monte Carlo; una delle differenze principali tra le varie classi di metodi QMC sta proprio nello spazio utilizzato per rappresentare la funzione d'onda o la matrice densità e per calcolare gli integrali. Per esempio, considerando i due metodi che andremo a trattare in questo capitolo, entrambi di stato fondamentale, l'AFQMC lavora con la rappresentazione in seconda quantizzazione (la base sarà quindi costituita da determinanti di Slater) e nello spazio dei campi ausiliari, il DMC lavora in prima quantizzazione e nello spazio delle configurazioni.

2.1 Metodo DMC

Il metodo Diffusion Monte Carlo deve il suo nome alla forte analogia formale, notata già da Metropolis nel 1949 [15], tra l'equazione di Schrödinger e l'equazione

di diffusione classica. In esso, e anche nel Green's Function Monte Carlo, metodo essenzialmente analogo nell'idea di fondo e nell'implementazione, viene utilizzata la funzione di Green per risolvere l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo risolvendo iterativamente un'equazione integrale associata tramite la tecnica Monte Carlo [16] [17] [18]. Queste iterazioni vengono realizzate mediante “random walks” nello spazio delle configurazioni e, dopo la fase di equilibratura, i random walks campionano le posizioni nello spazio delle configurazioni da una distribuzione che rappresenta l'ampiezza, non nota, della funzione d'onda dello stato fondamentale.

Cominciamo considerando l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i \frac{\partial \psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = [\hat{H} - E_T] \psi(\mathbf{R}, t) \quad (13)$$

con $H = -\nabla^2/2 + V(\mathbf{R})$ Hamiltoniano del sistema, $V(\mathbf{R})$ energia potenziale del sistema e E_T shift d'energia arbitrario e costante introdotto per convenienza senza che questo influenzi le proprietà calcolate dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger. Il comportamento oscillatorio nel tempo dell'eq. (13) non è qui di interesse, essendolo invece l'estrazione dello stato fondamentale. Andiamo quindi a sostituire $it = \tau$ ottenendo

$$-\frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = -D \nabla^2 \psi(\mathbf{R}, \tau) + [V(\mathbf{R}) - E_T] \psi(\mathbf{R}, \tau) , \quad (14)$$

in cui si può riconoscere un primo termine di diffusione, con $D = 1/2$ costante di diffusione, e un secondo termine di “branching” caratterizzato dal termine $[V(\mathbf{R}) - E_T]$; considerando $\psi(\mathbf{R}, \tau)$ combinazione lineare delle autofunzioni di \hat{H} $\psi_\alpha(\mathbf{R})$ con autovalori E_α , possiamo scrivere la soluzione dell'eq. (13) nella forma:

$$\psi(\mathbf{R}, \tau) \propto \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{R}) e^{-(E_{\alpha} - E_T)\tau} . \quad (15)$$

Così, al crescere di τ , l'esponenziale farà sì che gli stati a maggiore energia decadano più velocemente, lasciando solo lo stato a minima energia, cioè $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\mathbf{R}, \tau) \propto \psi_0(\mathbf{R})$.

I due processi descritti, formalmente, dall'eq. (14) possono essere simulati separatamente col metodo MC, è ragionevole quindi pensare che l'intera equazione possa essere riprodotta mediante un processo stocastico combinato, consistente di contributi di diffusione e di branching. Purtroppo la simulazione con un processo random walk con branching è inefficiente poiché, tra i vari motivi, il tasso di branching, proporzionale a $V(\mathbf{R})$, può divergere [19]. Questo porta a grandi fluttuazioni nel numero della popolazione dei walkers e quindi a grandi incertezze statistiche nel

calcolo dei valori d'aspettazione. Causa ed effetti negativi possono essere assai ridotti con la tecnica dell'“importance sampling”, usato per la prima volta da Ceperley e Alder [20], in seguito da Reynolds et al. per sistemi molecolari [21] e da Foulkes et al. per sistemi a stato solido [22]. Si costruisce una funzione d'onda di prova analitica ϕ_T basandosi su una stima della funzione d'onda dello stato fondamentale, che viene utilizzata per “influenzare” la procedura random walk e produrre la distribuzione $f(\mathbf{R}, \tau) \equiv \phi_T(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}, \tau)$. Sostituendo f/ϕ_T nell'eq. (14) e risolvendo per f otteniamo:

$$-\frac{\partial f}{\partial \tau} = -D\nabla^2 f + [E_L(\mathbf{R}) - E_T]f + D\nabla[fF_Q(\mathbf{R})] \quad (16)$$

con $E_L(\mathbf{R}) \equiv H \phi_T(\mathbf{R})/\phi_T(\mathbf{R})$ energia locale ottenuta dalla funzione d'onda di prova, e

$$F_Q(\mathbf{R}) \equiv \nabla \ln|\phi_T(\mathbf{R})|^2 = \frac{2\nabla\phi_T(\mathbf{R})}{\phi_T(\mathbf{R})} \quad (17)$$

che gioca il ruolo di una forza quantistica generando un processo di “deriva” (verso regioni di maggiore importanza, ove cioè ϕ_T è maggiore) che modifica il processo di diffusione così come il moto Browniano delle particelle classiche viene influenzato dalla presenza di un campo esterno [23].

Abbiamo quindi nell'eq. (16) tre termini: *diffusione*, *branching* e *deriva*. La simulazione Monte Carlo è effettuata rappresentando la densità f delle particelle che compiono step random per simulare la diffusione, step direzionati per simulare la deriva e che vengono eliminate o moltiplicate secondo il tasso di branching $(E_L(\mathbf{R}) - E_T)$, in cui è stata eliminata la dipendenza da $V(\mathbf{R})$ e quindi le divergenze. Va notato che nel caso di funzioni di prova esatte, $\phi_T = \psi_0$, risulta $E_L(\mathbf{R}) = E_0$ costante; in questo caso, ponendo anche $E_T = E_0$, il termine di branching è nullo lasciando così una popolazione di walkers costante campionata da ψ_0^2 . La soluzione asintotica della (16) diventa:

$$f(\mathbf{R}, \tau) = \phi_T(\mathbf{R})\psi_0(\mathbf{R}, \tau)e^{-(E_0-E_T)\tau} \quad (18)$$

e l'energia dello stato fondamentale può essere calcolata usando il valore medio dell'energia locale nel limite di grandi τ :

$$\langle \hat{H} \rangle = E_0 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int d\mathbf{R} f(\mathbf{R}, \tau) E_L(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} f(\mathbf{R}, \tau)} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}_i) \quad (19)$$

ove M è il numero di configurazioni $\{\mathbf{R}_i\}$ distribuite secondo $f(\mathbf{R}, \tau)$. La tecnica dell'“importance sampling” oltre ad aumentare l'efficienza, migliora sensibilmente,

diminuendo la varianza, anche la stima di E_0 (nel limite di $\phi_T = \psi_0$ la varianza è nulla), indipendentemente dalla scelta di ϕ_T .

Va aggiunto che, ovviamente, il limite sul tempo immaginario viene eseguito iterando la procedura n volte per piccoli intervalli $\Delta\tau$, i.e. $\tau \rightarrow \infty \sim \sum_n n\Delta\tau$.

Per quanto riguarda il metodo GFMC [24] [18], si considera invece l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo nella sua forma integrale

$$\psi(\mathbf{R}) = E \int d\mathbf{R}' G(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \psi(\mathbf{R}') \quad (20)$$

con E autovalore dell'Hamiltoniano e $G(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ equazione di Green che soddisfa l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo immaginario e

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{R}) \right] G(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \delta(\mathbf{R}, \mathbf{R}') . \quad (21)$$

L'iterazione dell'eq. (8) viene così realizzata tramite la formula

$$\psi^{(n+1)}(\mathbf{R}) = E \int d\mathbf{R}' G(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \psi^{(n)}(\mathbf{R}') \quad (22)$$

con $\psi_0(\mathbf{R})$ limite di $\psi^{(n)}(\mathbf{R})$ per grandi n : iniziando da un insieme di random walkers e propagandoli iterativamente in accordo con la distribuzione di probabilità $G(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$, la densità della popolazione rappresenterà, dopo un sufficiente numero di iterazioni, proprio $\psi_0(\mathbf{R})$. Nella pratica si sostituisce l'autovalore esatto E_0 con un autovalore di prova E_T e il problema principale diventa costruire un metodo per campionare efficacemente $G(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ che, in generale, risulta avere un'espressione non analitica. Anche in questo caso diventa necessaria una tecnica di “importance sampling” per ridurre gli errori statistici.

Nei metodi DMC e GFMC il problema del segno appare in maniera particolare: non essendoci durante l'evoluzione delle configurazioni nessuna costrizione sulla simmetria del problema, i calcoli DMC e GFMC convergeranno allo stato fondamentale che risulta essere bosonico. Di conseguenza l'antisimmetria di $\psi_0(\mathbf{R})$ per lo scambio di due particelle identiche richiesta dal principio di Pauli deve essere imposta come condizione al contorno dell'equazione di Schrödinger. Richiedere solo l'antisimmetria porta, però, ad un'ulteriore complicazione: l'antisimmetria di $\psi_0(\mathbf{R})$ implica l'esistenza nello spazio delle configurazioni di due regioni equivalenti, quindi ugualmente campionate, positiva e negativa, separate da una superficie nodale definita dalla condizione $\psi_0(\mathbf{R}) = 0$, il che comporta delle difficoltà nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger come equazione di diffusione poiché la densità dei walkers deve essere positiva. La tecnica più popolare per sopperire a questi problemi, nella quale è utilizzata la stessa funzione di prova dell’“importance

sampling”, è conosciuta come “approssimazione fixed-node” [25] [17] [21] [20], in cui si assume una superficie nodale di prova, individuata da $\phi_T(\mathbf{R}) = 0$, e si ricerca quindi una soluzione nella regione $\phi_T(\mathbf{R}) > 0$ imponendo come condizione al contorno che $\psi^{(n)}(\mathbf{R})$ si annulli sulla superficie $\phi_T(\mathbf{R}) = 0$, si impongono cioè gli stessi nodi della funzione di prova alla soluzione DMC. Ciò si realizza sopprimendo quei walker che, da uno step all’altro, generano delle configurazioni negative. All’interno della regione nodale definita da $\phi_T(\mathbf{R}) > 0$ (e analogamente in quella definita da $\phi_T(\mathbf{R}) < 0$) il problema diventa effettivamente bosonico e quindi risolubile. Conoscendo la superficie nodale dell’esatta funzione d’onda dello stato fondamentale, questa tecnica sarebbe semplicemente una condizione al contorno; non essendo ciò possibile, eccezion fatta per qualche semplice sistema, risulta essere un’approssimazione che determina l’accuratezza del metodo e introduce l’unico errore non stocastico. Questa approssimazione risulta essere variazionale per natura (se $\phi_T = \psi_0$ la superficie nodale è esatta e il metodo DMC fornisce le esatte ψ_0 e E_0 soggette solo agli errori stocastici) e, di conseguenza, l’energia trovata rappresenta un limite superiore per E_0 .

2.2 Metodo AFQMC

Il metodo QMC dei Campi Ausiliari (AFQMC) è un metodo esatto per la risoluzione di problemi quantistici. Significativamente diverso dal DMC, agisce in seconda quantizzazione nello spazio dei determinanti di Slater, oggetti che vengono fatti evolvere iterativamente nel tempo immaginario partendo da una funzione d’onda di prova $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_T\rangle$, combinazione lineare dei suddetti. La caratteristica distintiva di questo metodo è l’utilizzo delle trasformazioni di Hubbard-Stratonovich (HST) [26] [27], tramite le quali il termine a due corpi dell’Hamiltoniano viene sostituito da una somma o un integrale su tutte le possibili configurazioni di campi ausiliari formali; ciò permette di ridurre un problema MB assai complesso ad un gran numero di problemi semplici in presenza di campo esterno. L’integrazione Monte Carlo entra in gioco di nuovo per realizzare l’“importance sampling”: la somma sulle possibili configurazioni dei campi ausiliari è attuata campionando su quelle più importanti data una certa probabilità. Mentre in fisica classica questa probabilità è tipicamente data dal fattore di Boltzmann, nelle teorie quantistiche non è raro compaiano distribuzioni negative (o oscillanti) o a valori complessi, che ne precludono l’interpretazione come distribuzioni di probabilità facendo riemergere il problema del segno. Occorrerà ricorrere a delle procedure appropriate per avere una distribuzione utilizzabile per il campionamento Monte Carlo.

Cominciamo considerando l’Hamiltoniano in seconda quantizzazione dell’eq. (77) in appendice 6.2:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \sum_{i,j}^N T_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_{i,j,k,l}^N V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l .$$

Ricordando che l'obiettivo è quello di far evolvere nel tempo immaginario la nostra funzione d'onda di prova tramite il propagatore $e^{-\beta\hat{H}}$, dividiamo quest'ultimo in un prodotto di P propagatori “short-time” e applichiamo ad ognuno l'approssimazione di Trotter al secondo ordine

$$e^{-\beta\hat{H}} = \left(e^{-\Delta\tau\hat{H}}\right)^P = \left(e^{-\frac{\Delta\tau}{2}\hat{H}_1} e^{-\Delta\tau\hat{H}_2} e^{-\frac{\Delta\tau}{2}\hat{H}_1}\right)^P + o(\Delta\tau^3) \quad (23)$$

ove \hat{H}_1 e \hat{H}_2 sono rispettivamente la parte a un corpo e a due corpi dell'Hamiltoniano e $\Delta\tau = \beta/P$. Tutti i calcoli ottenuti usando l'approssimazione di Trotter daranno risultati esatti per un Hamiltoniano effettivo che differisce al massimo di $o(\Delta\tau^2)$ da \hat{H} [19].

È proprio la presenza di \hat{H}_2 che impedisce la trattazione numerica diretta della suddetta propagazione. Riuscendo però a scriverlo come somma di quadrati di operatori a un corpo [28]:

$$\hat{H}_2 = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \left(\sum_{ij} c_i^\dagger R_{ij}^{\alpha} c_j \right)^2 \equiv \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^2 \quad (24)$$

con i parametri λ_{α} e la matrice R^{α} definiti dagli elementi V_{ijkl} e al massimo $2N^2$ diversi valori di α , possiamo applicarvi le HST [27]:

$$e^{-\Delta\tau \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^2} = \prod_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx_{\alpha} \frac{e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2}}{\sqrt{2\pi}} \exp(x_{\alpha} \sqrt{-\Delta\tau \lambda_{\alpha}} \hat{\rho}_{\alpha}) \quad (25)$$

con x_{α} variabile di campo ausiliario e la costante $\sqrt{-\Delta\tau \lambda_{\alpha}}$ davanti a $\hat{\rho}_{\alpha}$ reale o immaginaria in base al segno di λ_{α} . Chiamando \vec{x} l'insieme delle x_{α} e definendo

$$\widehat{B}(\vec{x}) \equiv \exp[-\Delta\tau \sum_{ij} c_i^\dagger \hat{H}_{1ij} c_j] \prod_{\alpha} \exp(x_{\alpha} \sqrt{-\Delta\tau \lambda_{\alpha}} \hat{\rho}_{\alpha}) , \quad (26)$$

otteniamo:

$$e^{-\Delta\tau\hat{H}} = \int d\vec{x} P(\vec{x}) \widehat{B}(\vec{x}) \quad (27)$$

ove $P(\vec{x}) = \prod_{\alpha} (e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2}/\sqrt{2\pi})$ rappresenta la distribuzione di probabilità dei campi ausiliari e $\widehat{B}(\vec{x})$ ha la forma a singola particella desiderata, eq. (73) nell'appendice 6.2, che garantisce che, applicandolo ad un determinante di Slater, il risultato sia

ancora un determinante di Slater. Ora è chiaro ciò che prima abbiamo esposto a parole e che è l'essenza del metodo AFQMC: grazie alle HST abbiamo convertito un sistema interagente in molti non interagenti immersi in campi ausiliari esterni fluttuanti, e la somma su tutte le loro possibili configurazioni ricrea l'interazione MB corretta.

Per fare un esempio della procedura consideriamo il denominatore del valore d'aspettazione sullo stato fondamentale di un generico operatore \hat{O} , eq. (9), applichiamo le eq. (8), (27) e (72) ricordando che $|\psi^{(0)}\rangle = |\psi_T\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(0)} | e^{-n\Delta\tau\hat{H}} e^{-n\Delta\tau\hat{H}} | \psi^{(0)} \rangle &= \int \langle \psi_T | [\prod_{l=1}^{2n} d\vec{x}^{(l)} P(\vec{x}^{(l)}) \hat{B}(\vec{x}^{(l)})] | \psi_T \rangle \\ &= \int \left[\prod_l d\vec{x}^{(l)} P(\vec{x}^{(l)}) \right] \det \left(\psi_T^\top \prod_l B(\vec{x}^{(l)}) \psi_T \right) \end{aligned} \quad (28)$$

con $B(\vec{x})$ matrice $N \times N$ associata all'operatore $\hat{B}(\vec{x})$. Nel metodo AFQMC standard [29], viene scelto un valore di n (sufficientemente largo) che resta fissato durante i calcoli. Chiamando X l'insieme dei campi ausiliari $X = \{\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, \dots, \vec{x}^{(2n)}\}$ e $D(X)$ l'integrando dell'eq. (28), possiamo scrivere

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\int \overline{\langle \hat{O} \rangle} D(X) dX}{\int D(X) dX} = \frac{\int \overline{\langle \hat{O} \rangle} |D(X)| s(X) dX}{\int |D(X)| s(X) dX} \quad (29)$$

con $s(X) \equiv D(X)/|D(X)|$ segno di $D(X)$ e $\overline{\langle \hat{O} \rangle}$ valore d'aspettazione dell'operatore \hat{O} tra due determinanti di Slater (il calcolo di quest'ultimo può essere eseguito in diversi modi tenendo conto, soprattutto, della sua commutatività o meno con \hat{H} [19] [28] [30]). Da notare come, con questo metodo, il valore d'aspettazione di un osservabile viene calcolato come media sul set delle configurazioni dei campi ausiliari. Comprendiamo quindi la necessità dell'introduzione di $s(X)$: l'integrale multidimensionale nell'eq. (29) è valutato attraverso un metodo MC, per esempio utilizzando l'algoritmo di Metropolis, che necessita di una distribuzione di probabilità positiva da cui campionare le configurazioni X , (ricordiamo, di lunghezza fissata $2n$); occorre quindi prendere come distribuzione il valore assoluto dell'integrando, $|D(X)|$, poichè $D(X)$ assume con uguale probabilità segno negativo e positivo. È qui, dunque, che compare il problema del segno: per l'antisimmetria della funzione d'onda, il determinante nell'eq. (28) (o $D(X)$ nell'eq. (29)) non è sempre positivo poichè, lavorando in seconda quantizzazione, l'antisimmetria dei singoli determinanti di Slater è preservata ad ogni step dell'iterazione (rimandiamo al paragrafo seguente per un approfondimento). Tende, anzi, esponenzialmente a zero all'aumentare di n [13], rendendo l'integrale piccolo e provocando un aumento, sempre esponenziale, del costo computazionale richiesto nel calcolo.

Citiamo brevemente l'approssimazione “positive-projection” proposta da Fahy e Hamann [31], poichè simile, come idea di fondo, a quella che si utilizzerà nel metodo CPMC e all'approssimazione di nodo fisso. Viene utilizzata una funzione d'onda nota ψ_c su cui si impongono $2n$ condizioni nel campionamento dei campi ausiliari:

$$\begin{aligned} \langle \psi_T | B(\vec{x}^{(1)}) B(\vec{x}^{(2)}) \dots B(\vec{x}^{(l)}) | \psi_c \rangle &> 0, \quad l = 1, 2, \dots, n \\ \langle \psi_c | B(\vec{x}^{(l)}) B(\vec{x}^{(l+1)}) \dots B(\vec{x}^{(2n)}) | \psi_T \rangle &> 0, \quad l = 2n, 2n-1, \dots, n. \end{aligned} \quad (30)$$

La differenza fondamentale con l'approssimazione di nodo fisso del metodo GFMC, sta nel fatto che queste condizioni aggiuntive sono non locali, poichè una variazione di qualsiasi $\vec{x}^{(l)}$ influenza le condizioni in tutti i tempi tra l e n . Tutti i campi ausiliari devono essere aggiornati contemporaneamente e solo i cammini che soddisfano tutte le condizioni sono accettati. Ciò porta ad un costo computazionale rilevante.

Problema del segno e problema della fase

Concludiamo questo capitolo andando ad esporre un po' più approfonditamente il problema del segno già menzionato, anche nella sua versione complessa rappresentata dal problema della fase, poichè ha ricoperto, e ricopre tutt'ora, un ruolo fondamentale nel limitare l'efficienza dei metodi QMC.

Come già messo in luce, il problema del segno è causato dalla simmetria tra lo stato fondamentale fermionico $|\psi_0\rangle$ e il suo negativo $-|\psi_0\rangle$. Ciò vuol dire che ad ogni insieme di determinanti di Slater $\{|\phi\rangle\}$ che fornisce una rappresentazione MC dello stato fondamentale ne corrisponde un altro $\{-|\phi\rangle\}$ ugualmente corretto. Abbiamo quindi lo spazio dei determinanti di Slater diviso in due sezioni degeneri (una caratterizzata da overlap con la funzione d'onda di prova positivo e l'altra negativo), la cui superficie di delimitazione \mathcal{N} , non nota, è definita da $\langle \psi_0 | \phi \rangle = 0$. In alcuni casi particolari la simmetria del sistema proibisce l'attraversamento di \mathcal{N} [28], ma in generale i walkers (i.e. determinanti di Slater), nel loro random walk compiuto tramite l'operatore $e^{-\Delta\tau\hat{H}}$, attraversano \mathcal{N} . Nel momento in cui un walker raggiunge \mathcal{N} non dà più contributo alla rappresentazione dello stato fondamentale, poichè una volta che l'overlap con $|\psi_0\rangle$ è nullo, tale resta con l'evoluzione ad ogni tempo immaginario:

$$\langle \psi_0 | \phi \rangle = 0 \Rightarrow \langle \psi_0 | e^{-\Delta\tau\hat{H}} | \phi \rangle = 0 \quad \forall \Delta\tau. \quad (31)$$

I cammini che risultano da questi walkers hanno uguale probabilità di procedere nelle due regioni “negativa” e “positiva” e, calcolati analiticamente, si cancellano non dando più contributo alla funzione d'onda dello stato fondamentale. Tuttavia,

essendo \mathcal{N} non nota, continuano ad essere campionati e diventano rumore di fondo MC. Quindi, solo i cammini che restano per tutta l'evoluzione temporale in una delle due regioni danno contributo effettivo nel calcolo della $|\psi_0\rangle$, ma il numero di questi decade esponenzialmente con n , che implica il decadimento esponenziale del rapporto segnale-rumore, ove il segnale è il segno medio di $\langle\psi_T|\phi\rangle$.

Quando l'Hamiltoniano porta, invece, a una decomposizione con $\lambda_\alpha > 0$ nell'eq. (24) (per esempio quando si considera l'interazione repulsiva Coulombiana a lungo raggio), le trasformazioni HS portano a dei campi ausiliari complessi e ciò dà origine al “problema della fase”, in quanto l'overlap dei determinanti di Slater con lo stato fondamentale avrà ora una fase: ci sarà un infinito set di determinanti $\{e^{i\theta}|\phi\rangle\}$ con $\theta \in [0, 2\pi]$ che daranno tutti lo stesso contributo a $|\psi_0\rangle$.

3 Metodo Costrained Path Monte Carlo

Come abbiamo visto nei precedenti capitoli, nello studio di sistemi quantistici MB interagenti i metodi QMC risultano essere tra quelli che riescono a produrre risultati con un grado di accuratezza elevato mantenendo il costo computazionale sufficientemente basso, soprattutto quando il sistema MB in esame è fortemente interagente. Questi metodi utilizzano strumenti stocastici per campionare la funzione d'onda dello stato fondamentale o la matrice densità, dalle quali è possibile calcolare proprietà, rispettivamente, dello stato fondamentale o a temperatura finita. Ve ne sono di diverse tipologie e sono ad oggi applicati in maniera estensiva ad una grande varietà di problemi in fisica e chimica. Quando però il sistema in studio è di tipo fermionico, compare inevitabilmente il problema del segno o della fase, causato dalla combinazione tra il principio di Pauli e l'utilizzo del campionamento random. La firma di questo problema è il decadimento esponenziale a zero del rapporto segnale-rumore all'aumentare delle dimensioni o al diminuire della temperatura del sistema. Per anni questo problema ha ostacolato significativamente la simulazione di sistemi fermionici tramite i metodi QMC.

Essenza di questo lavoro di tesi è la presentazione di un algoritmo QMC teso allo studio delle proprietà dello stato fondamentale di sistemi fermionici che ha come principale vantaggio quello di eliminare il problema del segno o della fase. Come nel metodo AFQMC si va a calcolare numericamente la funzione d'onda dello stato fondamentale come evoluzione nel tempo immaginario di una funzione d'onda di prova nello spazio dei determinanti di Slater, evoluzione che però viene realizzata con un processo di “branching-random walk”, come nel DMC, soggetto ad una tecnica di “importance sampling”. Quest'approccio riesce così a combinare i vantaggi dei due metodi sopra citati. L'approssimazione utilizzata per eliminare il problema del segno, nel qual caso si parla di metodo Costrained Path Monte Carlo (CPMC) [32] consta nell'imporre la positività dell'overlap tra i determinanti di Slater campionati e la funzione d'onda di prova, la stessa utilizzata come punto di partenza nell'iterazione dell'eq. (8). Quando invece compare il problema della fase, la costrizione viene fatta sulla fase dell'overlap e il metodo viene chiamato AFQMC “phase-free”. Quest'approssimazione, che trova le sue radici nella tecnica “positive-projection” proposta da Fahy e Hamann [31] ma che può essere vista anche come una generalizzazione dell'approssimazione “fixed-node” utilizzata nei metodi DMC e GFMC, elimina l'instabilità del segno o della fase e ristabilisce un andamento del costo computazionale tipicamente dell'ordine di N^3 .

Andiamo a vedere nel dettaglio il metodo CPMC [32] [33], metodo dedicato allo studio dello stato fondamentale di quei sistemi in cui compare il problema del segno poiché le trasformazioni HS coinvolte producono dei campi ausiliari reali. Il metodo

verrà poi applicato al modello di Hubbard che permetterà, tra le altre cose, di avere una forma assai semplice delle HST.

3.1 Random walk “importance-sampled”

Riprendiamo brevemente alcuni concetti, poiché necessari nella descrizione di questo metodo, già esposti nel capitolo dedicato ai metodi QMC.

La funzione d’onda dello stato fondamentale viene ricavata facendo evolvere nel tempo immaginario una funzione d’onda di prova. L’evoluzione avviene tramite l’operatore $e^{-\beta\hat{H}}$ e il limite $\beta \rightarrow \infty$ viene realizzato iterativamente per piccoli intervalli di tempo $\Delta\tau = \beta/P$. Ciò permette di utilizzare l’approssimazione di Trotter tra la parte ad un corpo e a due corpi dell’Hamiltoniano. Alla parte a due corpi vengono applicate le HST che permettono di esprimerla come un integrale su dei campi ausiliari fluttuanti. Usando l’eq. (27) possiamo riscrivere l’iterazione dell’eq. (8) come:

$$|\psi^{(n+1)}\rangle = \int d\vec{x} P(\vec{x}) \hat{B}(\vec{x}) |\psi^{(n)}\rangle \quad (32)$$

con $P(\vec{x}) = \prod_{\alpha} (e^{-\frac{1}{2}x_{\alpha}^2}/\sqrt{2\pi})$ distribuzione di probabilità dei campi ausiliari e $\hat{B}(\vec{x})$ operatore a singola particella. Nella realizzazione MC di questa iterazione, rappresentiamo la funzione d’onda ad ogni step con un insieme finito di determinanti di Slater:

$$|\psi^{(n)}\rangle \propto \sum_k |\phi_k^{(n)}\rangle. \quad (33)$$

Chiameremo i determinanti di Slater “random walkers”, labellati dall’indice k , in quanto verranno generati da un processo di random walk (RW), e più il loro numero sarà grande, più l’accuratezza statistica di questa rappresentazione sarà migliore. L’eq. (33) sarà, da qui in avanti, la definizione della rappresentazione MC di una funzione d’onda nel metodo CPMC e si comincerà, come detto, da un insieme iniziale ove $|\phi_k^{(0)}\rangle = |\psi_T\rangle \forall k$.

Uno step dell’iterazione implica la propagazione di ogni walker tramite l’eq. (32) che nel processo RW è realizzata stocasticamente attraverso un campionamento MC dei campi ausiliari \vec{x} :

$$|\phi_k^{(n+1)}\rangle \leftarrow \int d\vec{x} P(\vec{x}) \hat{B}(\vec{x}) |\phi_k^{(n)}\rangle \quad (34)$$

cioè, per ogni walker viene scelta in maniera random una configurazione dei campi ausiliari \vec{x} dalla distribuzione di probabilità $P(\vec{x})$ e il walker viene propagato in uno nuovo tramite $|\phi_k^{(n+1)}\rangle = \widehat{B}(\vec{x})|\phi_k^{(n)}\rangle$. La procedura viene ripetuta per tutti i walkers della popolazione, che così rappresentano $|\psi^{(n+1)}\rangle$ nel senso dell'eq. (33), e ciò costituisce uno step del RW. Dopo una fase di equilibratura, cioè dopo un certo numero di steps, tutti i walkers costituiscono dei campioni MC della funzione d'onda dello stato fondamentale $|\psi_0\rangle$ da cui è possibile calcolare le proprietà del suddetto.

Occorre però una procedura di “importance sampling” per migliorare l'efficienza dell'eq. (32) e renderla un algoritmo utilizzabile. Nella procedura appena descritta, infatti, il campionamento di \vec{x} avviene senza tener conto di quanto sia importante il nuovo determinante di Slater, risultato della propagazione, nel rappresentare $|\psi_0\rangle$, informazione, ovviamente, rilevante. Prendiamo per esempio l'energia dello stato fondamentale $E_0 \equiv \langle\psi_T|H|\psi_0\rangle/\langle\psi_T|\psi_0\rangle$; la sua stima richiede la stima del denominatore attraverso $\sum_\phi \langle\psi_T|\phi\rangle$ ove $|\phi\rangle$ rappresenta un random walker dopo la fase di equilibratura; il valore di $\langle\psi_T|\phi\rangle$, nel caso di un RW non guidato, assumerà valori con grandi fluttuazioni che porteranno ad un grande errore statistico nella stima MC del denominatore e quindi di E_0 .

Si definisce quindi una funzione d'importanza per ogni determinante di Slater che stima il suo overlap con la funzione d'onda dello stato fondamentale, qui approssimata da quella di prova:

$$O_T(\phi) \equiv \langle\psi_T|\phi\rangle. \quad (35)$$

L'eq (32) viene modificata come:

$$|\tilde{\psi}^{(n+1)}\rangle = \int d\vec{x} \tilde{P}(\vec{x}) \widehat{B}(\vec{x}) |\tilde{\psi}^{(n)}\rangle \quad (36)$$

con

$$|\tilde{\psi}^{(n)}\rangle \propto \sum_k O_T(\phi) |\phi_k^{(n)}\rangle \quad (37)$$

e la funzione densità di probabilità:

$$\tilde{P}(\vec{x}) = \frac{O_T(\phi^{(n+1)})}{O_T(\phi^{(n)})} P(\vec{x}) \quad (38)$$

modificata anch'essa affinché la propagazione dell'eq (32) rimanga invariata. Da notare che ora $\tilde{P}(\vec{x})$ è funzione della posizione corrente e futura nello spazio dei determinanti di Slater e modifica $P(\vec{x})$ in modo che la probabilità sia maggiorata

quando porta ad un determinante con overlap maggiore e diminuita altrimenti. La relazione iterativa per ogni determinante di Slater rimane l'eq. (34) con $\tilde{P}(\vec{x})$ al posto di $P(\vec{x})$. Occorre però inserire una costante di normalizzazione $\int \tilde{P}(\vec{x}) d\vec{x} = N(\phi_k^{(n)})$ per ogni walker poiché $\tilde{P}(\vec{x})$ non è in generale una distribuzione già normalizzata e l'eq. (34) diventa quindi:

$$|\phi_k^{(n+1)}\rangle \leftarrow N(\phi_k^{(n)}) \int d\vec{x} \frac{\tilde{P}(\vec{x})}{N(\phi_k^{(n)})} \widehat{B}(\vec{x}) |\phi_k^{(n)}\rangle. \quad (39)$$

Quest'iterazione è la base dell'algoritmo CPMC. In aggiunta si assegna un peso $w_k^{(n)}$ ad ogni walker, inizializzato ad uno. Uno step del RW, per ogni walker, è quindi così costituito: si campiona \vec{x} dalla distribuzione di probabilità $\tilde{P}(\vec{x})/N(\phi_k^{(n)})$, si costruisce il corrispondente $\widehat{B}(\vec{x})$ con cui si propaga il walker $\phi_k^{(n)}$ per generare il nuovo walker, e infine si calcola il nuovo peso $w_k^{(n+1)} = w_k^{(n)} N(\phi_k^{(n)})$. In pratica, però, $\tilde{P}(\vec{x})$ risulta difficile da campionare direttamente. A questo si ovvia andando a realizzare la procedura dell'“importance sampling” su ogni singola componente dei campi ausiliari x_α , possibile poiché sia $P(\vec{x})$ che $\widehat{B}(\vec{x})$ possono essere fattorizzati in termini dipendenti, ognuno, da una singola componente x_α . Ogni step del RW sarà così suddiviso in sotto-step in cui le x_α sono campionate una ad una. Vedremo che ciò risulterà particolarmente semplice nel caso dell'Hamiltoniano del modello di Hubbard.

Va notato, per sottolineare la validità di questa procedura di “importance sampling”, che se $|\psi_T\rangle = |\psi_0\rangle$ la normalizzazione $\int \tilde{P}(\vec{x}) d\vec{x}$ è una costante, il peso dei singoli walkers rimane costante e il RW non ha fluttuazioni. Analogamente, più $|\psi_T\rangle$ si avvicina a $|\psi_0\rangle$ minore è la varianza nella stima di E_0 fino ad arrivare a zero nel limite $|\psi_T\rangle = |\psi_0\rangle$.

3.2 Approssimazione “Constrained Path”

È nell'approssimazione utilizzata per risolvere il problema del segno che il metodo CPMC rivela i suoi vantaggi più significativi rispetto ai metodi AFQMC e DMC o GFMC, considerando che possiede già un'accuratezza e un'efficienza di campionamento più elevati rispetto al primo metodo, e che, lavorando nello spazio dei determinanti di Slater, la funzione d'onda campionata risulta essere intrinsecamente antisimmetrica, che rappresenta un vantaggio rispetto ai metodi DMC o GFMC. Va inoltre notato che non si aggiunge costo computazionale se come funzione d'onda di partenza si utilizzano funzioni d'onda complesse, per esempio quelle calcolate con i metodi CI o CC.

Ricordiamo che il problema del segno compare a causa della simmetria tra $|\psi_0\rangle$ e $-|\psi_0\rangle$ che implica simmetria tra ogni coppia di determinanti di Slater $|\phi\rangle$ e $-|\phi\rangle$ e che lo stato fondamentale risieda in entrambe le due regioni dello spazio dei determinanti di Slater diviso dalla superficie nodale \mathcal{N} definita da $\langle\psi_0|\phi\rangle = 0$ la cui posizione non può essere conosciuta a priori. All'aumentare del numero di walkers e dell'iterazione i campioni MC si avvicineranno sempre più ad una funzione antisimmetrica (cioè, il numero dei walker che per tutti gli step dell'iterazione rimarranno autonomamente confinati in una delle due regioni saranno sempre meno in rapporto al totale), andando quindi a sommarsi a zero.

L'idea è quindi quella di imporre che ogni walker ad ogni step mantenga un overlap positivo con la funzione d'onda di prova, da qui il nome di Constrained Path (CP):

$$\langle\psi_T|\phi_k^{(n)}\rangle > 0 \quad (40)$$

che corrisponde ad approssimare la superficie nodale \mathcal{N} , non nota, con una di prova \mathcal{N}_T definita da $\langle\psi_T|\phi\rangle = 0$ e impedire ai walkers di attraversarla ed entrare nella regione “negativa” definita dalla $|\psi_T\rangle$. Ad ogni walker che viola questa costrizione sarà assegnato peso nullo e verrà così rigettato. Si avrà quindi una soluzione approssimata per la funzione d'onda dello stato fondamentale $|\psi_0^c\rangle = \sum_{\phi} |\phi\rangle$, tale che $H|\psi_0^c\rangle = E_0^c|\psi_0^c\rangle$, in cui tutti i determinanti $|\phi\rangle$ soddisfano l'eq. (40).

Possiamo apprezzare la bontà di questa approssimazione notando che, nel caso in cui $|\psi_T\rangle = |\psi_0\rangle$, i risultati CP sono esatti: qualsiasi $|\phi\rangle$ che soddisfi $\langle\psi_0|\phi\rangle = 0$ può essere espanso in una somma di stati eccitati del sistema; la sua evoluzione nel tempo immaginario rimarrà ortogonale a $|\psi_0\rangle$ e, di conseguenza, il suo contributo asintotico rimarrà nullo. In questo caso, inoltre, si avrà $E_0^c = E_0$ con errore statistico nullo. Da notare che, seppur simile all'approssimazione “positive-projection”, questa procedura risulta sostanzialmente diversa in quanto la costrizione avviene ad ogni singolo step dell'algoritmo, evitando così l'aumento del costo computazionale dovuto al carattere non locale dell'approssimazione proposta da Fahy e Hamann.

Operativamente quest'approssimazione viene realizzata modificando la funzione d'importanza definita nell'eq. (35) come:

$$O_T(\phi) \equiv \max\{\langle\psi_T|\phi\rangle, 0\}. \quad (41)$$

Va sottolineato il fatto che imporre l'eq. (40), o meglio utilizzare per l’“importance sampling” l'eq. (41), non significa semplicemente scartare i determinanti con overlap negativo: la condizione CP nel limite $\Delta\tau \rightarrow 0$ porta ad una distribuzione di walkers che svanisce in modo “dolce” all'avvicinarsi a \mathcal{N}_T . In pratica l'utilizzo di un $\Delta\tau$ finito provoca una piccola discontinuità in $\tilde{P}(\vec{x})$ in corrispondenza di \mathcal{N}_T

che comporta un errore paragonabile a quello dovuto all'utilizzo dell'approssimazione di Trotter, errore che può essere comunque ridotto modificando $\tilde{P}(\vec{x})$ in prossimità di \mathcal{N}_T [34].

3.3 Questioni tecniche aggiuntive

Controllo della popolazione e *bias correction*

Per aumentare ulteriormente l'efficienza del metodo CPMC viene applicata una procedura di “controllo della popolazione”, il cui obiettivo è quello di eliminare i walkers “meno importanti”, cioè con peso minore, nella rappresentazione della funzione d'onda dello stato fondamentale in modo che l'algoritmo non spenda tempo inutilmente nel campionamento di questi ultimi.

Inizialmente viene applicato uno schema di “branching” nel quale i walkers con pesi grandi vengono replicati e quelli con pesi piccoli vengono eliminati con probabilità definita dal loro peso. Esistono diversi modi per realizzare ciò, i quali incidono in maniera differente sull'efficienza dell'algoritmo ma nessuno modifica la distribuzione dei walkers (elemento indispensabile) né introduce un *bias*.

Questo processo porta però ad una possibile fluttuazione nel numero dei walkers, che può così diventare troppo piccolo o troppo grande. È quindi necessario un secondo step per aggiustare, se necessario, la dimensione della popolazione, che viene realizzato riscaldando i pesi dei walkers con un fattore complessivo, cioè cambiando la loro normalizzazione complessiva. Ciò introduce un *bias* [35].

Per ovviare a ciò, viene memorizzato un certo numero di fattori complessivi di riscaldamento i quali vengono inclusi negli estimatori utilizzati per il calcolo dei valori d'aspettazione: detti $f^{(j)}$ ($j = 1, m$) gli ultimi m fattori, supponiamo che allo step corrente il numero totale dei walkers sia maggiore del limite superiore prefissato. Il peso di ogni walker viene quindi modificato con un fattore costante $f < 1$ che riduce la dimensione della popolazione, e che prende il posto del fattore f più vecchio. Nel calcolo dei valori d'aspettazione il peso di ogni walker dovrà essere moltiplicato con $1/\prod_j f^{(j)}$. Aumentare m ridurrà il *bias* ma contemporaneamente porterà ad un aumento dell'errore statistico e viceversa. La scelta del valore di m dovrà quindi essere un opportuno compromesso.

Stabilizzazione dei prodotti matriciali

La moltiplicazione ripetuta della matrice $B(\vec{x})$ rappresentativa dell'operatore $\hat{B}(\vec{x})$ può portare all'instabilità numerica: gli errori numerici crescono piuttosto velocemente nei punti ove $|\phi_k^{(n)}\rangle$ descrive una propagazione non fedele di $|\phi_k^{(0)}\rangle$, questo dovuto al fatto che il prodotto dei $B(\vec{x})$ rappresenta una propagazione non

fedele dei propagatori di singola particella lungo il cammino. Questo problema viene controllato attraverso una tecnica di stabilizzazione numerica che richiede la ri-ortonormalizzazione periodica degli orbitali di singola particella che compongono $|\phi_k^{(n)}\rangle$, che sono le colonne della matrice rappresentativa Φ , nota come procedura di “Gram-Schmidt”: per ogni walker $|\phi\rangle$ si fattorizza Φ come $\Phi = QR$, con Q matrice le cui colonne son un set di vettori ortonormali che rappresentano gli orbitali di singola particella ri-ortonormalizzati, e R matrice triangolare. Φ viene quindi sostituita da Q , la quale contiene tutte le informazioni necessarie sul walker $|\phi\rangle$, e il corrispondente overlap O_T viene sostituito da $O_T/\det(R)$, con R che effettivamente contribuisce solo all’overlap di $|\phi\rangle$.

3.4 Calcolo dei valori d’aspettazione

Dopo l’iniziale fase di equilibratura del RW, la distribuzione dei random walkers rappresenta, come detto, la funzione d’onda dello stato fondamentale con l’approssimazione CP: $|\psi_0^c\rangle$. Possiamo quindi calcolare i valori d’aspettazione di diversi osservabili da una popolazione di questi walkers e dai loro pesi. Per esempio l’energia dello stato fondamentale è

$$E_0^c = \frac{\langle\psi_T|\hat{H}|\psi_0^c\rangle}{\langle\psi_T|\psi_0^c\rangle} = \frac{\sum_k w_k \langle\psi_T|\hat{H}|\phi_k\rangle / \langle\psi_T|\phi_k\rangle}{\sum_k w_k} \quad (42)$$

ove i termini del numeratore $\langle\psi_T|\hat{H}|\phi_k\rangle / \langle\psi_T|\phi_k\rangle$ sono dati da combinazioni degli elementi della funzione di Green definita in appendice 6.2. In realtà la quantità definita nell’eq. (42) non è il *vero* estimatore dell’energia, il quale è calcolato con $|\psi_0^c\rangle$ al posto di $|\psi_T\rangle$, ma il cosiddetto estimatore *misto*. Un inconveniente dell’approssimazione CP, dovuto allo spazio ove stiamo lavorando e in particolare alla sua non ortogonalità, è il fatto che l’estimatore misto risulta essere non variazionale. Questo poiché l’approssimazione CP “uccide” i determinanti ortogonali a $|\psi_T\rangle$, che non sono però necessariamente ortogonali a $|\psi_0^c\rangle$, appunto per il fatto che la condizione CP non separa il set di base in due set ortogonali. Conseguenze ulteriori e forti differenze con l’approssimazione “fixed-node”, sono sia il fatto che questa approssimazione non impone la superficie nodale di $|\psi_T\rangle$ a $|\psi_0^c\rangle$, sia la possibilità di ottenere l’esatto stato fondamentale anche con una funzione d’onda di prova di partenza approssimata. Esistono, inoltre, tecniche per ottenere stime dell’energia di tipo variazionale anche all’interno dell’approssimazione CP [36].

Per tutti gli altri operatori la formula (42) non fornisce una corretta stima del valore d’aspettazione dell’osservabile ed è talvolta possibile migliorare l’estimatore misto attraverso l’extrapolazione lineare [18]:

$$\langle O \rangle_{extrap} \approx 2\langle O \rangle_{mixed} - \langle O \rangle_{var} \quad (43)$$

con $\langle O \rangle_{var} = \langle \psi_T | O | \psi_T \rangle / \langle \psi_T | \psi_T \rangle$ estimatore *variazionale*. Tuttavia, pur con una buona $|\psi_T\rangle$ e con un buon valore dell'energia variazionale, l'estimatore dell'eq. (43) rimane dipendente dalla funzione d'onda di prova e per questo soggetto ad errore la cui entità è difficile stimare a priori. Occorre quindi calcolare l'estimatore vero tramite la formula:

$$\langle O \rangle^c = \frac{\langle \psi_0^c | O | \psi_0^c \rangle}{\langle \psi_0^c | \psi_0^c \rangle}. \quad (44)$$

Per fare questo si utilizza una tecnica chiamata “back-propagation” (BP) [32], essenzialmente simile alla tecnica del “forward walking” (FW) utilizzata nei metodi DMC, le cui differenze sono, ancora una volta, causate dal diverso spazio in cui avviene il RW. L'estimatore risulta:

$$\langle O \rangle_{BP} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \psi_T \exp(-\tau \hat{H}_c) | O | \psi_0^c \rangle}{\langle \psi_T \exp(-\tau \hat{H}_c) | \psi_0^c \rangle}. \quad (45)$$

Il problema sta nella propagazione del bra $\langle \psi_T |$: se nei metodi DMC la propagazione non ha direzione “temporale” poiché i movimenti nello spazio delle configurazioni sono completamente reversibili, ciò non è vero nel metodo CPMC, in cui un set di determinanti che non violano la costrizione quando propagati in un verso, possono violarla un numero pari di volte qualsiasi quando propagati nell'altro. Nell'eq. (45) si è sottinteso che la parte propagata *all'indietro*, $\langle \psi_T \exp(-\tau \hat{H}_c) | = \langle \psi_T | \exp(-\tau \hat{H}_c)$, sia ristretta a quei cammini che non violano la costrizione nella direzione *originale*, e ciò, per quanto detto, può implicare che l'eq (45) non porti all'eq. (44). Considerando però che $|\psi_0^c\rangle$ è essa stessa un'approssimazione, ciò non è di cruciale importanza, mentre lo è il fatto che $\langle O \rangle_{BP}$ sia esatto per un'esatta funzione d'onda di prova, e ciò risulta verificato [33]. Il motivo per il quale, invece, non si realizzano delle propagazioni indipendenti per le due ψ_T , nel bra e nel ket, è dato dal fatto che due popolazioni indipendenti non accoppiate, quali sarebbero in questo caso, porterebbero grandi fluttuazioni nel calcolo dell'estimatore.

Operativamente la tecnica BP viene realizzata nel modo seguente: si sceglie un'iterazione, n , e si memorizza l'intera popolazione $\{|\phi_k^{(n)}\rangle\}$. Al procedere della propagazione, per ogni nuovo walker e per ogni step, si tiene traccia sia delle configurazioni dei campi ausiliari che portano al nuovo walker, sia di un numero intero che etichetta i walker “genitori”. Dopo m iterazioni, per ogni walker l della popolazione $(n+m)$, quella corrente, si inizializza un determinante $\langle \psi_T |$ e si agisce su di esso con i corrispondenti m propagatori, ma presi in ordine inverso. I determinanti ri-

sultanti da questa propagazione inversa, $\{\langle \bar{\phi}_l^{(m)} | \rangle\}$, sono combinati con i loro “genitori” dell’iterazione n per calcolare $\langle O \rangle_{BP}$ in modo simile a quello dell’estimatore misto dell’eq. (42). I pesi sono dati da $w_l^{(n+m)}$, dovuti cioè all’“importance sampling” dei walkers nella direzione *regolare*. Cominciando da una diversa iterazione n' , il processo viene ripetuto, i risultati accumulati e infine $\langle O \rangle_{BP}$ calcolato.

3.5 CPMC-Lab: Applicazione del metodo CPMC al modello di Hubbard

Andiamo ora a descrivere nel dettaglio l’applicazione del metodo CPMC al modello di Hubbard “one-band”, nella sua semplice formulazione in cui ogni sito può essere occupato al massimo da due elettroni di spin opposto, la probabilità di transizione da un sito all’altro è non nulla solo per siti vicini e costante per tutti i siti, e l’interazione Coulombiana è presente solo per elettroni sullo stesso sito. Ci riferiamo in particolare all’algoritmo scritto in linguaggio MATLAB descritto nell’articolo di H. Nguyen et al. “CPMC-Lab: A MATLAB package for Constrained Path Monte Carlo calculations” [7].

Partiamo dall’Hamiltoniano dell’eq. (5):

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (46)$$

con t elemento di matrice di salto, non nullo solo per siti primi vicini (espressi nella sommatoria con la notazione $\langle \rangle$), $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ operatori di creazione e distruzione di un elettrone di spin σ sul sito i , $U > 0$ repulsione Coulombiana “on-site”. L’Hamiltoniano è definito su un reticolo di dimensione $M = \prod_d L_d$ con L_d numero di siti della dimensione d . I siti del reticolo fungono da funzioni di base, cioè $|\chi_i\rangle$ (l’ i -esimo stato di base a singola particella della sezione 6.2) denota qui un elettrone localizzato sul sito etichettato i . Il modello ha solo due parametri: la forza dell’interazione U/t , e la densità elettronica $(N_\uparrow + N_\downarrow)/M$, con N_σ numero di elettroni con spin σ . Useremo t come unità d’energia, $t = 1$. Ricordiamo che nel caso in cui $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ il modello viene chiamato “half-filled”.

Rispetto al caso generale sopra descritto, al propagatore “short-time” $e^{-\Delta\tau\hat{H}}$ viene moltiplicata la costante $e^{\Delta\tau E_T}$ con E_T miglior stima di E_0^c , in modo tale che, nel caso in cui $E_T = E_0^c$, l’autovalore dello stato stazionario dell’equazione iterativa $|\psi^{(n+1)}\rangle = e^{-\Delta\tau\hat{H}}|\psi^{(n)}\rangle$ sia uno. In altre parole, dopo l’iniziale fase di equilibratura, il peso totale dei walkers rimarrà in media una costante. Il valore di E_T sarà inizialmente calcolato tramite i valori di input del programma che definiscono il sistema, e successivamente aggiornato in base alle stime di E_0^c . Una sua stima non

accurata non influenzerà negativamente l'efficienza e i risultati poiché il suo effetto è semplicemente quello di cambiare il peso totale dei walkers in modo sistematico con un fattore costante.

L'equazione iterativa risulta quindi:

$$|\psi^{(n+1)}\rangle = \mathcal{P}_{gs} |\psi^{(n)}\rangle = e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} |\psi^{(n)}\rangle \quad (47)$$

con $e^{-\Delta\tau\hat{H}}$ in approssimazione di Trotter al secondo ordine. Avremo quindi, per il proiettore dello stato fondamentale, la seguente approssimazione:

$$\mathcal{P}_{gs} = e^{-\Delta\tau(\hat{H}-E_T)} \approx e^{\Delta\tau E_T} e^{-\Delta\tau\hat{K}/2} e^{-\Delta\tau\hat{V}} e^{-\Delta\tau\hat{K}/2} \quad (48)$$

Le trasformazioni HS utilizzate per la parte a due corpi del proiettore, $e^{-\Delta\tau\hat{V}} = \prod_i e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}}$, sono quelle discrete dovute ad Hirsch [37]:

$$e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}} = e^{-\Delta\tau U (n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow})/2} \sum_{x_i = \pm 1} p(x_i) e^{\gamma x_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})} \quad (49)$$

ove $\cosh \gamma = \exp(\Delta\tau U/2)$, la funzione densità di probabilità (PDF) $p(x_i) = 1/2$ permette come unici valori per le variabili ausiliarie ± 1 , $x_i = \pm 1$, e l'operatore linearizzato $(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})$ rappresenta lo spin su ogni sito.

Un'ulteriore approssimazione del nostro modello è la conservazione della componente lungo l'asse z dell'operatore di spin totale \hat{S}_z e la conservazione del numero di elettroni di dato spin. Ciò implica la suddivisione dello spazio dei determinanti di Slater in due sottospazi, uno per lo spin \uparrow e uno per lo spin \downarrow , indipendenti tra loro. Avremo quindi $|\phi\rangle = |\phi^\uparrow\rangle \otimes |\phi^\downarrow\rangle$ e $\hat{B}|\phi\rangle = \hat{B}^\uparrow|\phi^\uparrow\rangle \otimes \hat{B}^\downarrow|\phi^\downarrow\rangle$, cioè ogni propagatore a un corpo agirà in maniera indipendente sui due sottospazi, che rimarranno indipendenti lungo tutto il RW. In particolare, ogni integrale di overlap tra due determinanti di Slater comporta il prodotto di overlap di determinati di singolo spin; avremo quindi, per esempio, $\langle\psi_T|\phi\rangle = \prod_\sigma \langle\psi_T^\sigma|\phi^\sigma\rangle$. Come riflesso dell'interazione, i determinanti \uparrow e \downarrow condivideranno solo i campi ausiliari.

Possiamo quindi riscrivere l'eq. (49) come:

$$e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}} = \sum_{x_i = \pm 1} p(x_i) [\hat{b}_V^\uparrow(x_i) \otimes \hat{b}_V^\downarrow(x_i)] \quad (50)$$

Con l'operatore $\hat{b}_V^\sigma(x_i)$ dipendente dallo spin, agente sul sito i -esimo definito da

$$\hat{b}_V^\sigma(x_i) \equiv e^{-[\Delta\tau U/2 - s(\sigma)\gamma x_i]c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}} \quad (51)$$

con $s(\uparrow) = +1$ e $s(\downarrow) = -1$. $e^{-\Delta\tau\hat{V}}$ diventa quindi prodotto sui siti dei propagatori del singolo sito $e^{-\Delta\tau U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}}$:

$$e^{-\Delta\tau\hat{V}} = \sum_{\vec{x}} P(\vec{x}) \prod_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{B}_V^\sigma(\vec{x}) \quad (52)$$

ove $\vec{x} = \{x_1, \dots, x_M\}$ rappresenta una configurazione dei campi ausiliari su tutti i siti, la prima somma avviene quindi sulle possibili diverse configurazioni, $\hat{B}_V^\sigma(\vec{x}) = \prod_i \hat{b}_V^\sigma(x_i)$, e $P(\vec{x}) = \prod_i p(x_i) = (1/2)^M$ è la PDF complessiva, prodotto delle PDF dei singoli siti.

Possiamo ora scrivere il propagatore completo con $\hat{B}_{K/2}^\sigma = e^{-\Delta\tau K^\sigma/2}$ e $\hat{B}_I = \prod_\sigma \hat{B}_I^\sigma$ con $I = K/2, V$:

$$\mathcal{P}_{gs} \approx e^{\Delta\tau E_T} \sum_{\vec{x}} P(\vec{x}) \hat{B}(\vec{x}) = e^{\Delta\tau E_T} \sum_{\vec{x}} P(\vec{x}) \hat{B}_{K/2} \hat{B}_V(\vec{x}) \hat{B}_{K/2} \quad (53)$$

In termini di rappresentazione matriciale, $B_{K/2}$ e B_V sono matrici $M \times M$ e hanno due parti distinte per le componenti di spin \uparrow e \downarrow che agiranno separatamente sulle corrispondenti parti dei singoli determinanti di Slater.

Entriamo nel vivo dell'algoritmo e andiamo a descrivere lo step n -esimo di un singolo walker k . Esso verrà prima propagato tramite l'operatore $\hat{B}_{K/2}$, poi tramite $\hat{B}_V(\vec{x})$ e infine di nuovo tramite $\hat{B}_{K/2}$. Il secondo step, in realtà, viene realizzato campionando una singola componente dei campi ausiliari per volta, x_i , scegliendola dalla PDF $\tilde{p}(x_i)$, con cui si calcola $\hat{b}_V(x_i)$ che viene poi applicato al walker. Ricordiamo l'espressione della $\tilde{p}(x_i)$:

$$\tilde{p}(x_i) = \frac{O_T(\phi_{k,i}^{(n)})}{O_T(\phi_{k,i-1}^{(n)})} p(x_i) \quad (54)$$

ove la funzione d'importanza è $O_T(\phi_{k,i}^{(n)}) = \max\{\langle \psi_T | \phi_{k,i}^{(n)} \rangle, 0\}$,

$$|\phi_{k,i-1}^{(n)}\rangle = \hat{b}_V(x_{i-1}) \hat{b}_V(x_{i-2}) \dots \hat{b}_V(x_1) |\phi_k^{(n)}\rangle \quad (55)$$

è lo stato corrente del k -esimo walker dopo che i suoi primi $(i-1)$ campi sono stati campionati e aggiornati, e

$$|\phi_{k,i}^{(n)}\rangle = \hat{b}_V(x_i) |\phi_{k,i-1}^{(n)}\rangle \quad (56)$$

è il successivo sotto-step dopo che l' i -esimo campo è stato selezionato e il walker aggiornato. In questa notazione avremo $|\phi_{k,0}^{(n)}\rangle = |\phi_k^{(n)}\rangle$ e $|\phi_{k,M}^{(n)}\rangle = |\phi_k^{(n+1)}\rangle$. Come già detto, x_i potrà assumere solo i valori ± 1 , e sarà campionato con un algoritmo “heatbath-like”: si sceglierà x_i dalla PDF normalizzata $\tilde{p}(x_i)/N_i$ con

$N_i = \tilde{p}(x_i = +1) + \tilde{p}(x_i = -1)$, che determinerà il peso del walker: $w_{k,i}^{(n)} = N_i w_{k,i-1}^{(n)}$. Il rapporto degli overlaps che compaiono nell'eq. (54), i quali differiscono per il cambio su un solo sito, viene calcolato con la formula di Sherman-Morrison e l'inverso della matrice di overlap $[(\Phi_T)^\dagger \Phi_k^{(n)}]^{-1}$ è memorizzato e aggiornato dopo ogni campionamento degli x_i .

Condizioni al contorno “twist” e problema della fase

Le simulazioni applicate al modello di Hubbard, sono realizzate in *supercelle* di dimensioni finite. Per la maggior parte delle quantità che vorremmo calcolare, le condizioni al contorno periodiche (PBC) causano considerevoli effetti *finite-size* [38]. Per ridurre questi effetti e raggiungere il limite termodinamico più velocemente risulta più efficiente usare condizioni al contorno “twist” (TBC) e mediare sugli angoli di twist (TABC) [38] [39]. Con le TBC la funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ assume una fase quando un elettrone salta attorno ai bordi del reticolo:

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_j + \mathbf{L}, \dots) = e^{i\hat{\mathbf{L}}\boldsymbol{\Theta}} \Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots) \quad (57)$$

ove $\hat{\mathbf{L}}$ è il vettore unità lungo \mathbf{L} e l'angolo di twist $\boldsymbol{\Theta} = (\theta_x, \theta_y, \theta_z, \dots)$ è un parametro con $\theta_d \in (-\pi, \pi]$ per $d = x, y, z, \dots$. Ciò viene realizzato attraverso una modifica degli elementi di matrice nella parte \hat{K} dell'Hamiltoniano. Gli angoli $\boldsymbol{\Theta}$ vengono scelti in maniera random, e i risultati vengono mediati su questi valori con le barre d'errore risultato della combinazione degli errori statistici risultanti dalla distribuzione random di $\boldsymbol{\Theta}$ e dal singolo calcolo CPMC per un particolare $\boldsymbol{\Theta}$.

La presenza dell'angolo di twist porta il metodo CPMC ad avere un “problema della fase” invece di quello del segno poiché gli elementi di matrice in \hat{K} adesso hanno numeri complessi che rendono gli orbitali dei walkers complessi. La natura stocastica del RW porterà quindi ad una distribuzione asintotica che è simmetrica nel piano complesso. Per ogni walker $|\phi\rangle$, invece di avere due determinanti $|\phi\rangle$ e $-|\phi\rangle$, avremo un set infinito $\{e^{i\theta}|\phi\rangle\}$ con $\theta \in [0, 2\pi]$ tra cui il RW non distingue, che contribuiscono cioè in egual modo alla funzione d'onda dello stato fondamentale. Tuttavia, in questo caso, il problema della fase è più semplice da trattare rispetto a quello che sorge quando le HST portano a dei campi ausiliari complessi (per esempio quando si considera un'interazione Coulombiana a lungo raggio), poiché la fase sorge dal termine a un corpo dell'Hamiltoniano e i campi ausiliari non sono accoppiati direttamente con i numeri complessi. Nel nostro caso quindi, basta utilizzare una generalizzazione dell'approssimazione CP [38]: ad ogni step della propagazione, si richiede che i random walkers soddisfino

$$\text{Re} \left\{ \frac{\langle \psi_T | \phi_{k,i}^{(n)} \rangle}{\langle \psi_T | \phi_{k,i-1}^{(n)} \rangle} \right\} > 0. \quad (58)$$

Stime dell'energia

All'interno del programma CPMC-Lab, l'energia dello stato fondamentale viene calcolata utilizzando l'estimatore misto dell'eq. (42)

$$E_{mixed} = \frac{\sum_k w_k E_L[\psi_T, \phi_k]}{\sum_k w_k}$$

ove l'energia locale E_L è definita come:

$$E_L[\psi_T, \phi] = \frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \psi_T | \phi \rangle}. \quad (59)$$

Questa quantità viene calcolata per ogni coppia di determinanti di Slater non ortogonali, la funzione d'onda di prova $|\psi_T\rangle$ e il walker dello step corrente che chiamiamo per brevità di notazione semplicemente $|\phi\rangle$, tramite la funzione di Green a un corpo (come definita dall'eq. (75) in sezione 6.2) che ricordiamo essere

$$\langle c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \equiv \frac{\langle \psi_T | c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} | \phi \rangle}{\langle \psi_T | \phi \rangle} = [\Phi^\sigma (\Psi_T^\sigma)^\dagger \Phi^\sigma]^{-1} (\Psi_T^\sigma)^\dagger]_{ij}. \quad (60)$$

Ciò permette di calcolare direttamente il termine dell'energia cinetica $\langle \psi_T | -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} | \phi \rangle$. Per il termine dell'energia potenziale $\langle \psi_T | U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} | \phi \rangle$ occorre invocare il teorema di Wick per ridurlo ad una forma calcolabile tramite l'eq. (60):

$$\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle = \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle + \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \langle c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger \rangle = \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} \rangle \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle \quad (61)$$

ove la seconda uguaglianza sussiste poiché i settori di spin \uparrow e \downarrow sono disaccoppiati sia in $|\psi_T\rangle$ che in $|\phi\rangle$.

Occorre specificare che il calcolo dell'energia non avviene ad ogni step, cioè dopo che tutti i walker sono stati propagati con un singolo proiettore \mathcal{P}_{gs} , per l'intrinseca natura correlata del RW (vedere sezione 6.2 per approfondimento). Viene invece effettuato ad un intervallo di step tale da garantire l'indipendenza statistica delle misure, cioè un basso valore del coefficiente di autocorrelazione definito dall'eq. (70).

Questioni tecniche aggiuntive

Prima di esplicitare l'algoritmo utilizzato nel pacchetto CPMC-Lab vi sono delle ulteriori precisazioni da fare.

La funzione d'onda di prova utilizzata è quella a elettroni liberi, non interagenti, che nel caso del modello di Hubbard risulta analoga alla funzione d'onda di tipo "restricted-HF".

Per quanto riguarda il controllo della popolazione, nell'algoritmo CPMC-Lab non è presente il processo di "branching", non vi è quindi il problema della fluttuazione del numero di walkers; vi è comunque il problema dell'aumento del valore dei pesi w_k dei singoli walkers, risultato, semplicemente, del prodotto con il vecchio peso ad ogni step successivo. Viene quindi applicata una semplice procedura detta "combing" [40] che riporta il peso di ogni walker al suo valore iniziale, 1, procedura che elimina tutta la storia delle normalizzazioni complessive. Il processo di ri-ortonormalizzazione viene realizzato, come descritto in precedenza, tramite la procedura "Modified Gram-Schmidt".

Non è invece prevista nel pacchetto la procedura della "back-propagation" per il calcolo degli osservabili che non commutano con l'Hamiltoniano.

Forniamo, infine, un elenco dei parametri di input e output del programma:

Input:

- L_d con $d = x, y, z$ numero di siti del reticolo nella direzione d
- N_{up} e N_{dn} numero di particelle con spin, rispettivamente, \uparrow e \downarrow
- k_d con $d = x, y, z$ componente d dell'angolo di twist
- U costante di repulsione "on-site" Coulombiana
- t_d con $d = x, y, z$ elemento di matrice di salto nella direzione d
- $deltat$ step di tempo immaginario
- N_{wlk} numero di random walkers
- $N_{blksteps}$ numero di step RW in ogni blocco
- N_{eqblk} numero di blocchi usati nella fase di equilibratura
- N_{blk} numero di blocchi usati nella fase di misura
- itv_{modsvd} intervallo tra due ri-ortonormalizzazioni
- itv_{pc} intervallo tra due controlli della popolazione
- itv_{Em} intervallo tra due misure dell'energia

Output:

- E_{ave} energia dello stato fondamentale calcolata come media sulle N_{blk} misure, a loro volta media delle misure prese ogni itv_{Em} steps

- E_{err} errore statistico dell'energia dello stato fondamentale
- File .mat in cui vengono salvati gli input e gli output e in aggiunta: *time*: tempo computazionale totale, H_k : termine cinetico a un corpo dell'Hamiltoniano, E_{nonint_v} : livelli di energia non interagenti del sistema, cioè gli autovalori della matrice H_k , Φ_T : funzione d'onda di prova.

Schema dell'algoritmo

- (1) Per ogni walker si specifica il suo stato iniziale: come funzione d'onda si prende la funzione d'onda di prova, il peso w e l'overlap $O_T(\phi)$ vengono inizializzati a 1.
- (2) Se $w \neq 0$ il walker viene propagato con $B_{K/2}$:
 - (a) Si calcola il prodotto matriciale $\Phi' = B_{K/2}\Phi$ e si calcola la nuova funzione d'importanza $O'_T = O_T(\phi')$
 - (b) Se $O'_T \neq 0$ vengono aggiornati walker, peso e O_T :

$$O_T \leftarrow O'_T, \quad w \leftarrow wO'_T/O_T, \quad O_T \leftarrow O'_T$$
- (3) Se $w \neq 0$ il walker viene propagato con $B_V(\vec{x})$:
 - (a) Si calcola l'inverso della matrice di overlap $O_{inv} = (\Phi_T^\dagger \Phi)^{-1}$
 - (b) Per ogni campo ausiliario x_i :
 - (i) Si calcola $\tilde{p}(x_i)$
 - (ii) Si campiona x_i e il peso viene aggiornato

$$w \leftarrow w[\tilde{p}(x_i = +1) + \tilde{p}(x_i = -1)]$$
 - (iii) Se $w \neq 0$ il walker viene propagato, cioè si calcola il prodotto matriciale $\Phi' = b_V(x_i)\Phi$, e vengono aggiornati O_T e O_{inv}
- (4) Si ripete lo step (2)
- (5) Il peso del walker viene moltiplicato da un fattore di normalizzazione $w \leftarrow we^{\Delta\tau E_T}$
- (6) Si ripetono gli step dal (2) al (5) per tutti i walkers della popolazione.
Questo rappresenta uno step dell'iterazione
- (7) Se la popolazione ha raggiunto una distribuzione stazionaria, periodicamente si prendono le misure dell'energia dello stato fondamentale (con le quali si aggiorna il valore di E_T)
- (8) Periodicamente si esegue un controllo della popolazione
- (9) Periodicamente si ri-ortonormalizzano le colonne della matrice Φ

- (10) Si calcolano la media finale delle misure dell'energia e l'errore statistico associato.

4 Risultati

Andiamo ora a presentare il lavoro svolto durante questo periodo di tesi, che si basa sull'utilizzo del metodo CPMC applicato al modello di Hubbard. L'algoritmo è quello presentato nel precedente capitolo, e dettagliatamente spiegato nell'articolo di Nguyen et al. già più volte citato [7], all'interno del quale si trovano alcuni esercizi utili per la comprensione operativa del programma e alcuni risultati sullo studio di semplici sistemi. Il seguente capitolo si divide in due parti: una prima in cui vengono analizzati la convergenza dell'energia al suo valor vero, quando disponibile, e l'andamento degli errori statistici e sistematici in funzione delle variabili di input, e una seconda in cui, una volta impostate le variabili di input dall'analisi sopra detta, si presenteranno alcuni risultati seguendo quelli illustrati nel suddetto articolo, da cui, inoltre, prenderemo tutti i valori esatti di riferimento. Possiamo dire, quindi, che in generale i calcoli effettuati sono stati in parte rivolti a riprodurre i risultati pubblicati da Nguyen et al. utilizzando lo stesso programma, in parte a studiare casi ottenuti con nuove combinazioni dei parametri di input, nel qual caso non siamo però in possesso di valori di confronto.

Occorrerà porre attenzione al costo computazionale, limite principale all'aumento dell'accuratezza, che risulta scalare con la terza potenza delle dimensioni del sistema. In particolare al tempo di calcolo, considerando che il programma scritto in linguaggio MATLAB risulta avere un maggior valore pedagogico, in quanto più chiaro e semplice, ma risulta essere assai più lento rispetto all'utilizzo di altri linguaggi di programmazione quali, ad esempio, FORTRAN. Nell'articolo vengono riportati due esempi con cui confrontare le velocità dei programmi scritti nei due linguaggi differenti: per un sistema 4×4 con 5 particelle up e 5 down MATLAB impiega 32 minuti, FORTRAN 1 minuto; per un sistema 128×1 con 65 particelle up e 63 down MATLAB impiega 460 minuti contro i 186 di FORTRAN; per entrambi i casi il processore è un Intel Core i7-2600 3.40 GHz e i valori dei parametri sono: $\delta\tau = 0.01$, $N_{wlk} = 1000$, $N_{blksteps} = itv_{Em} = 40$, $N_{eqblk} = 10$, $N_{blk} = 50$, $itv_{modsvd} = 5$, $itv_{pc} = 40$ [7].

Per quanto riguarda il nostro lavoro, i cicli verranno eseguiti su due macchine differenti, una con processore Intel Core i5-3317U 1.70 GHz, un'altra con processore Intel Xeon E5540 2.53 GHz. Per quanto riguarda il lavoro riportato nella seconda sezione, i cicli cominceranno ad avere numero di siti, particelle e camminatori, parametri da cui dipende sia il tempo di calcolo che la memoria necessaria, elevati. Per i sistemi più complessi, con numero di camminatori tra i 600 e i 1000 e numero di siti $\gtrsim 8$, il tempo computazionale comincia a raggiungere ordini di 10^4 secondi per entrambi i processori.

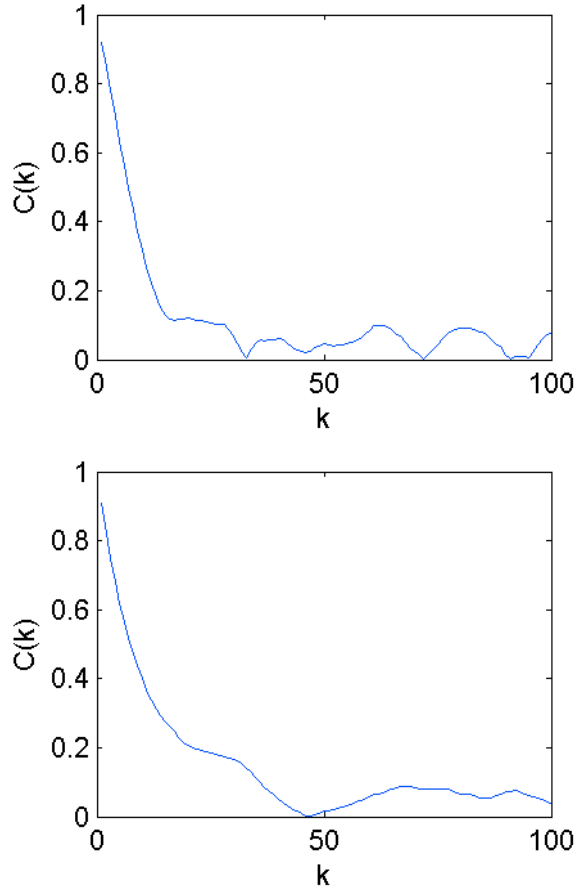


Fig. 1. Coefficiente di autocorrelazione in funzione di k . Il pannello in alto si riferisce ad un ciclo con 1000 step, quello in basso con 5000. Le misurazioni sono state fatte per un sistema monodimensionale con due siti e una particella up e una down.

4.1 Parametri principali

Il primo step affrontato è stato quello di capire l'andamento del valore dell'energia dello stato fondamentale e dell'errore a esso associato in funzione dei parametri di input che il programma permette di impostare. Parliamo, in particolare, del numero di random walkers, del numero di misure e della loro frequenza e del valore dello step di tempo immaginario $\Delta\tau$.

In questa prima fase l'analisi si baserà sul valore medio dell'energia con associato errore statistico, e sui singoli valori dell'energia plottati in funzione del tempo immaginario o, analogamente, del numero di step, output di base del programma. La media dell'energia viene così calcolata: si hanno N_{blk} blocchi, ognuno dei quali composto da $N_{blksteps}$ step; all'interno di ogni blocco l'energia viene calcolata ogni itv_{Em} step e, nel caso in cui vi siano più di una misurazione all'interno dello stesso blocco, viene fatta la media che corrisponderà alla stima dell'energia di un

Tab. 1. Energia stimata e relativo errore statistico per diversi sistemi

Sistema		$E_{0,EX}$	$N_blksteps \times N_blk$	$E_{0,CPMC}$	Err_{CPMC}
2×1	$1 \uparrow 1 \downarrow$	-2.44260	1×1000	-2.4457	0.0015
			20×80	-2.4413	0.0028
5×3	$10 \uparrow 7 \downarrow$		1×1000	-6.8629	0.0082
			20×80	-6.9239	0.0151
4×4	$11 \uparrow 6 \downarrow$		1×1000	-10.1647	0.0085
			20×80	-10.2476	0.0159

blocco. Infine viene mediato su queste N_blk stime da cui viene calcolato l'errore statistico come radice quadrata della varianza (eq. (67) sezione 6.1).

Tranne ove specificato, si userà $U/t = 4$ con $t_x = t_y = t_z = 1$.

Autocorrelazione

Il primo problema che dobbiamo affrontare è quello di stimare il tempo di autocorrelazione per garantire che le stime dell'energia che entrano nella media siano effettivamente scorrelate. A tale scopo eseguiamo dei cicli del programma in cui le misure vengono acquisite ad ogni step e calcoliamo il coefficiente di autocorrelazione dato dall'eq. (70) in sezione 6.1. In Fig.1 vediamo l'andamento di quest'ultimo in valore assoluto in funzione di k , intervallo da trovare per minimizzare $C(k)$. Ne deduciamo che un buon intervallo risulta essere tra i 40 e i 50 step. D'ora in avanti, ove non specificato, utilizzeremo pertanto $N_blksteps = itv_Em = 40$.

Fase di equilibratura

Come sappiamo, i random walkers rappresentano i campioni MC della funzione d'onda dello stato fondamentale. Questo però, dopo un'iniziale fase di equilibratura: occorre cioè aspettare che i singoli walkers raggiungano la distribuzione d'equilibrio, da cui verranno prese le misure. Per andare a capirne la durata minima abbiamo fatto girare il programma ponendo la fase di equilibratura nulla, $N_eqblk = 0$. Fig. 2 e 3 rappresentano l'andamento dell'energia in funzione del tempo immaginario, $\tau = \Delta\tau \times N_blksteps \times (1:N_blk)$, per gli stessi tre sistemi, con diversi parametri di input: in Fig. 2 la misurazione avviene ad ogni step, per un totale di 1000, in Fig. 3 è fatta ogni 20 step, $N_blksteps = itv_Em = 20$, per un totale di 80 misurazioni. Nel caso del sistema più semplice, un reticolo monodimensionale con due siti e una particella di spin up e una di spin down riportato nei due pannelli in alto, si può vedere come la fase di equilibratura sia molto breve: la funzione d'onda di prova ben rappresenta lo stato fondamentale. Aumentando la complessità del sistema, aumentano gli step necessari affinché i walkers raggiungano l'equilibrio: per

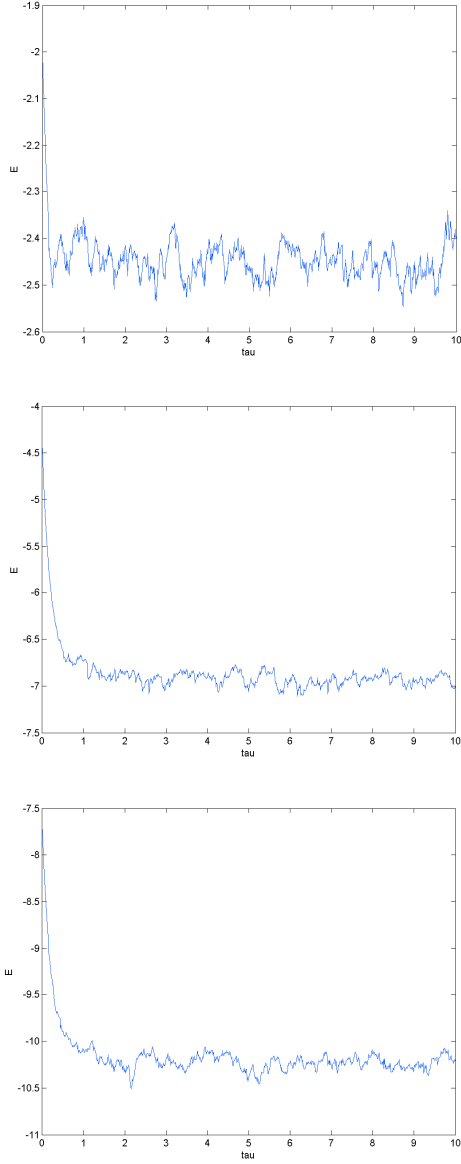


Fig. 2. Stima dell'energia dello stato fondamentale in funzione del tempo immaginario. Dall'alto verso il basso: reticolo 2x2 con 1 particella di spin up e 1 di spin down; 5x3 con 10 up e 7 down; 4x4 con 11 up e 6 down. Le misurazioni, il controllo della popolazione e la rinormalizzazione vengono fatte ad ogni step, per un totale di 1000, $\Delta\tau = 0.01$, $N_{wlk} = 200$. La fase di equilibratura si è posta nulla

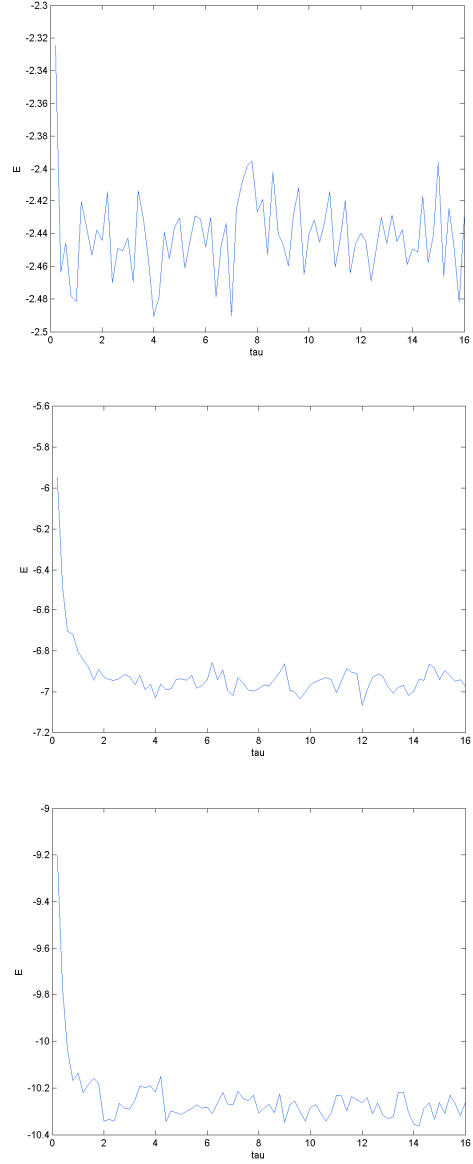


Fig. 3 Stima dell'energia dello stato fondamentale in funzione del tempo immaginario. Dall'alto verso il basso: reticolo 2x2 con 1 particella di spin up e 1 di spin down; 5x3 con 10 up e 7 down; 4x4 con 11 up e 6 down. La misura dell'energia è fatta ogni 20 step, il controllo della popolazione ogni 10, la rinormalizzazione ogni 5. $N_{blk} = 80$, $\Delta\tau = 0.01$, $N_{wlk} = 400$. La fase di equilibratura si è posta nulla

il sistema formato da un reticolo 5×3 con 10 particelle up e 7 down, pannelli in centro, sono necessari circa 500 step nel primo caso e $15 \times 20 = 300$ nel secondo. Per il sistema 4×4 con 11 particelle up e 6 down, riportato nei pannelli in basso, sono necessari 400 e $30 \times 20 = 600$ step. Da questa analisi ricaviamo essere $N_{eqblk} = 20$ una buona fase di equilibratura considerando, come ricavato nel precedente paragrafo, che ogni blocco sarà composto da 40 step. Per quanto riguarda valore dell'energia ed errore associato, riportati in Tab 1, si ha, nel caso in cui le misure vengono prese ogni 20 step, per il sistema 2×1 , unico di cui conosciamo il valore esatto, una miglior stima dell'energia, e, per tutti i sistemi, un errore maggiore: essendo le singole stime, su cui poi verrà mediato per ottenere il valore finale, meno correlate forniscono una stima migliore dell'energia, d'altro canto essendo in numero minore, 80 contro 1000, portano ad un errore statistico maggiore, ricordando che quest'ultimo è inversamente proporzionale alla radice quadrata del numero di stime. Non va dimenticato, tuttavia, che nel primo caso le misurazioni sono fortemente autocorrelate, il che rende, in realtà, non significativa la stima dell'errore statistico.

Numero di random walkers

Capire di quanti random walkers si necessita al fine di ottenere delle stime accurate è di primaria importanza. Prendiamo in esame due sistemi su reticolo bidimensionale, uno di dimensioni 3×4 con 4 particelle di spin up e 5 di spin down, l'altro di dimensioni 4×4 con 5 particelle up e 5 down. I valori degli altri parametri sono scelti come segue: $\delta\tau = 0.01$, $N_{eqblk} = 20$, $N_{blk} = 20$, $itv_{pc} = 10$, $itv_{modsvd} = 5$. Prendiamo diversi valori di N_{wlk} : 20, 80, 150, 400, 800. Dalle figure 4 e 5, in cui riportiamo rispettivamente energia ed errore statistico in funzione del numero di walkers, appare chiaro come l'errore venga sensibilmente ridotto all'aumentare del numero dei walkers, mentre per la stima dell'energia non si può dire che vi sia una netta convergenza al valore esatto, valore di cui siamo in possesso solo per il secondo sistema, $E_0 = -19.58094$, evidenziato dalla linea tratteggiata nel pannello corrispondente, anche se, all'aumentare dei walkers, il valore dell'energia appare stabilizzarsi in un intorno sufficientemente piccolo di quest'ultimo. Infine, in Fig. 6, riportiamo le singole stime dell'energia in funzione del tempo immaginario per i 5 diversi valori del numero di walkers per il sistema 3×4 . Appare ancor più chiaro l'andamento delle fluttuazioni in funzione del numero di walkers. Considerando che il tempo computazionale aumenta linearmente al variare dei walkers, e che le fluttuazioni vengono sensibilmente ridotte, un buon valore per il numero dei walkers, per ottenere calcoli accurati, sarà $N_{wlk} > 500$.

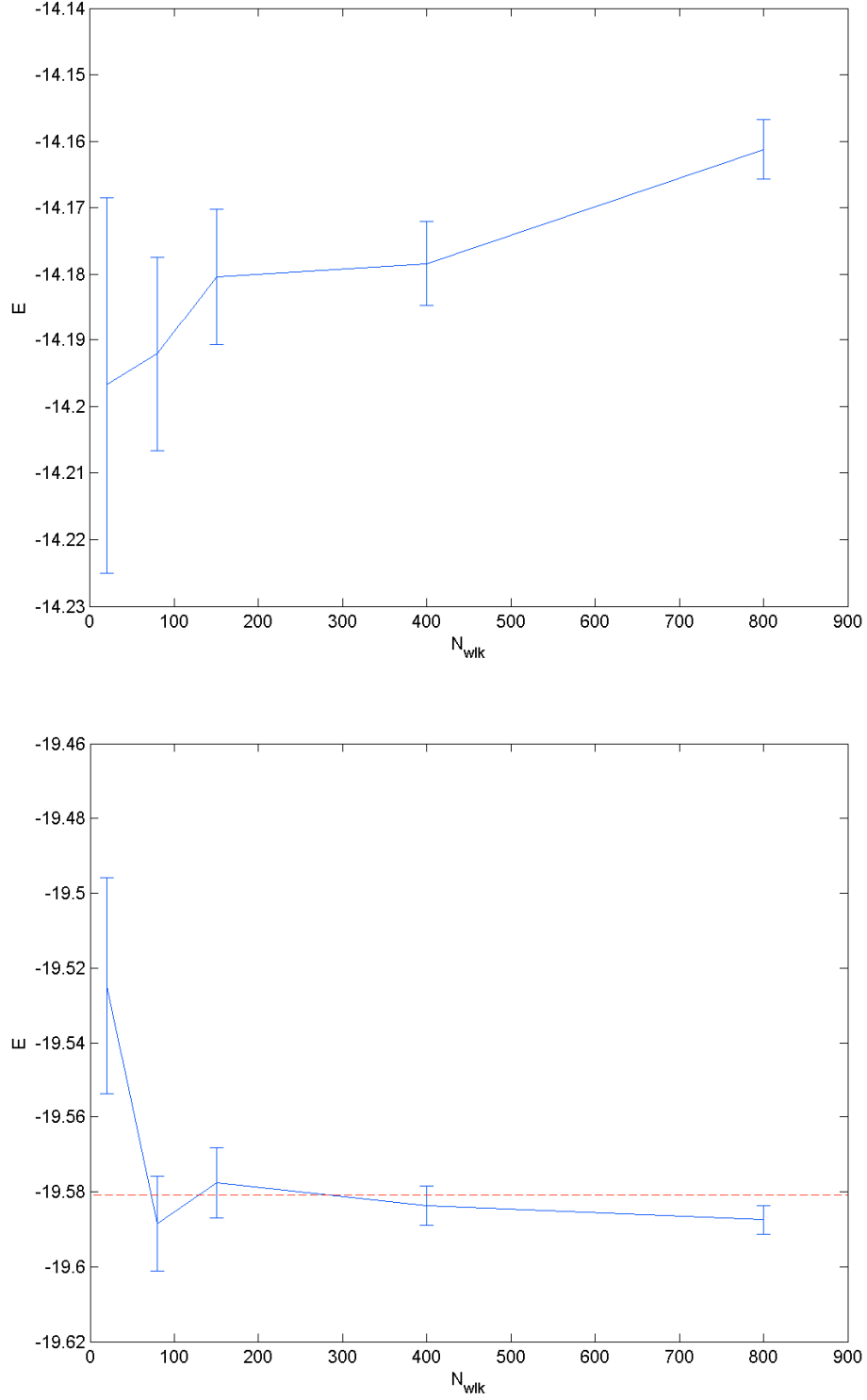


Fig. 4. Andamento dell'energia dello stato fondamentale con relative barre d'errore in funzione del numero dei walkers. Le stime sono state fatte per cinque valori: 20, 80, 150, 400, 800. In alto: reticolo 3×4 con 4 particelle up e 5 down. In basso: reticolo 4×4 con 5 particelle up e 5 down. La linea tratteggiata nel pannello in basso rappresenta il valore esatto dell'energia tratto da [7].

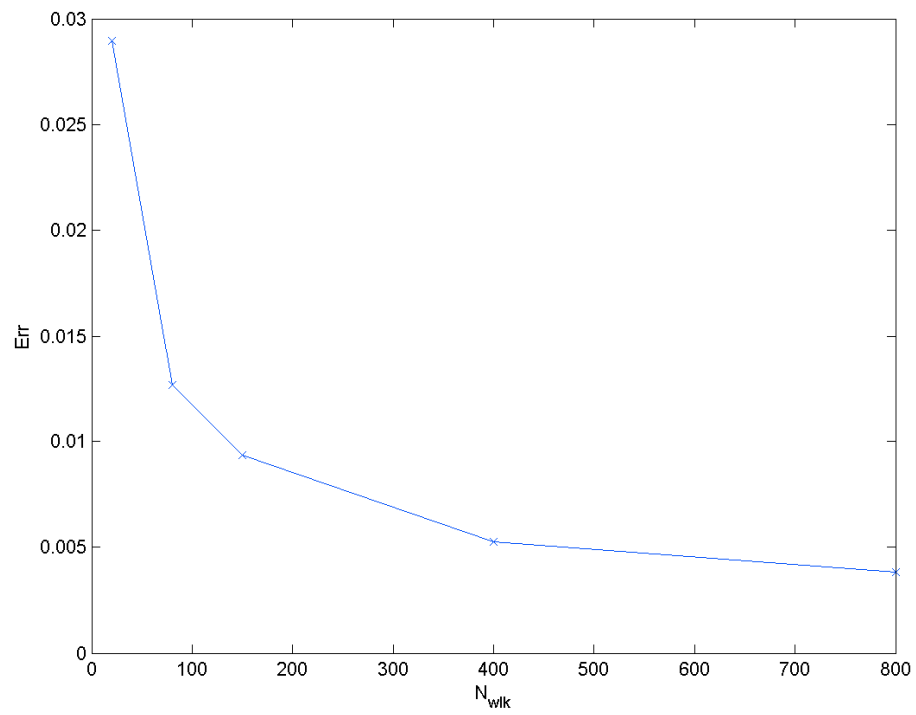
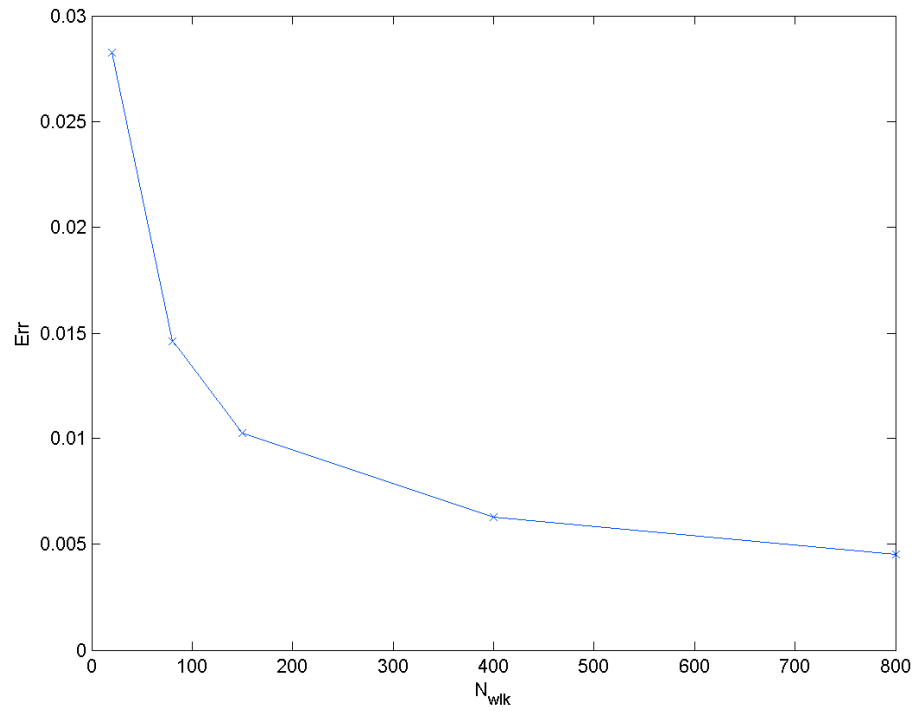


Fig. 5. Andamento dell'errore statistico delle stime dell'energia riportate in Fig. 4.

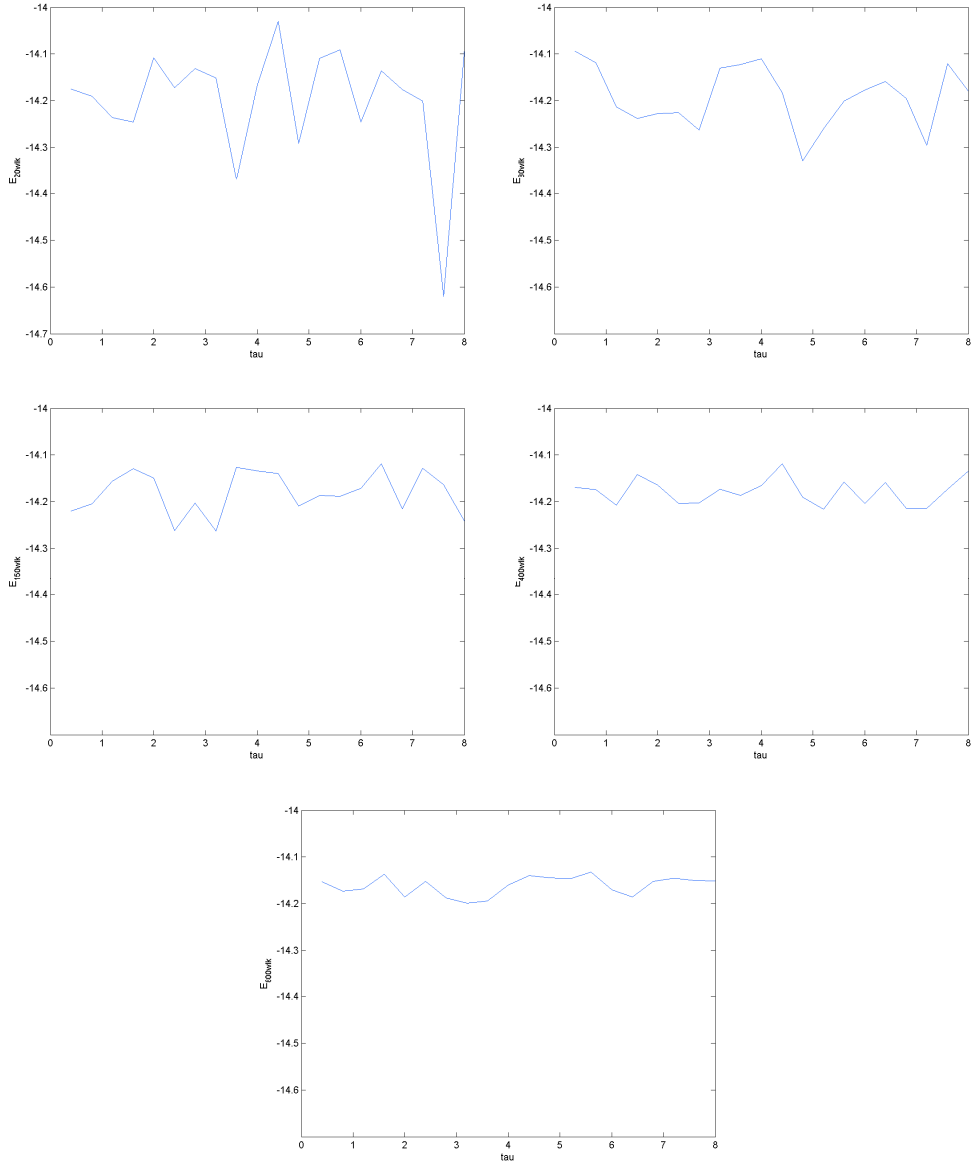


Fig. 6. Andamento dell'energia in funzione del tempo immaginario per il sistema di dimensioni 3×4 con 4 particelle up e 5 down per diversi valori di numero di walkers. Partendo dall'alto a sinistra abbiamo $N_{\text{walk}} = 20, 80, 150, 400, 800$.

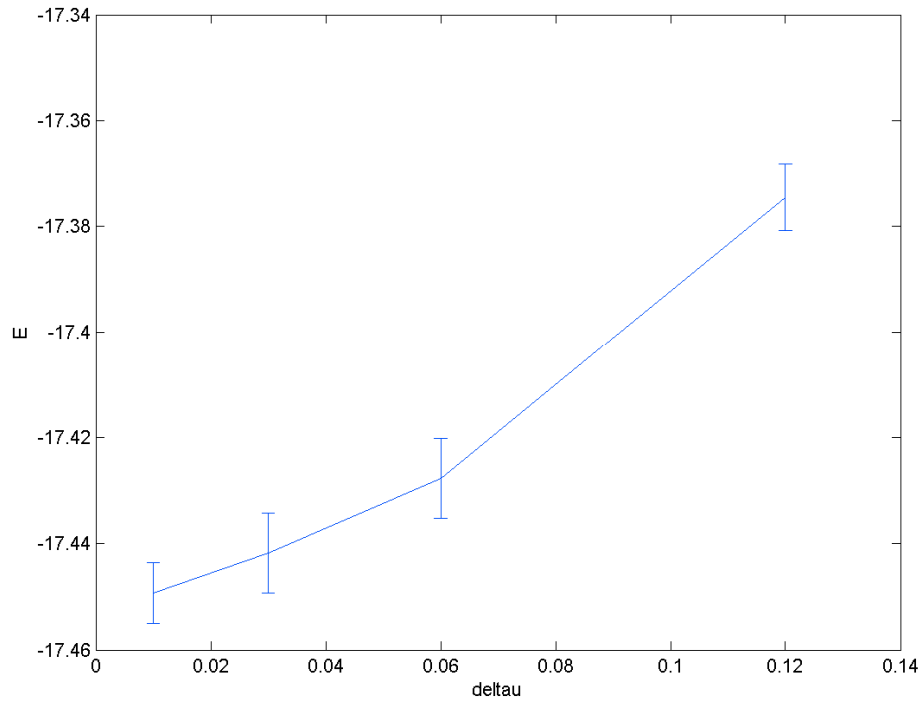
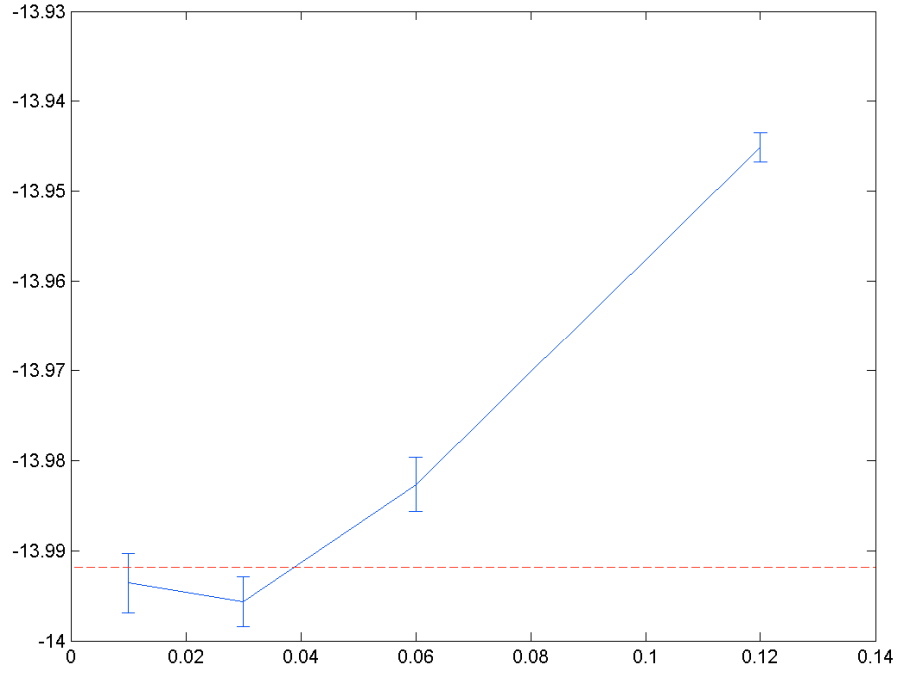


Fig. 7. Illustrazione dell'errore dovuto all'approssimazione di Trotter. Sono riportate le stime dell'energia con relative barre d'errore per diversi valori di $\Delta\tau$: 0.01, 0.03, 0.06, 0.12 per due diversi sistemi: in alto un reticolo di dimensioni 3×4 con 3 particelle sia up che down. La linea tratteggiata rappresenta il valore esatto dell'energia [7]. In basso un reticolo di dimensioni 4×4 con 6 particelle up e down.

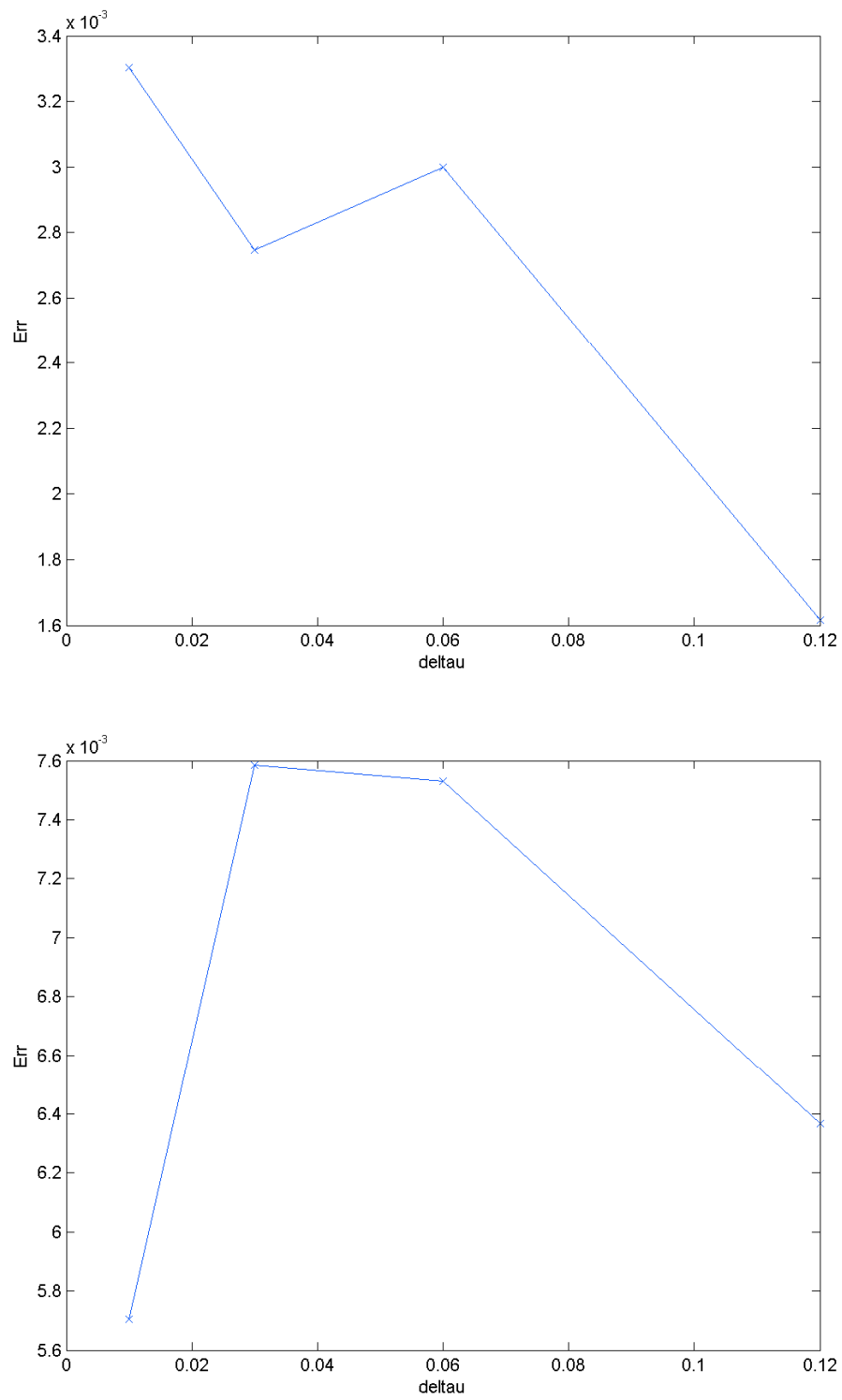


Fig. 8. Errore MC associato alle stime dell'energia dello stato fondamentale in Fig.7. Non vi è correlazione con il valore di $\Delta\tau$

Step di tempo immaginario: $\Delta\tau$

Occorre infine scegliere un valore opportuno per la lunghezza dello step di tempo immaginario, il quale, essendo finito, porta ad un errore sistematico dovuto all'utilizzo dell'approssimazione di Trotter. Seguendo un ragionamento analogo a quello del paragrafo precedente, prendiamo due sistemi, uno di dimensioni 3×4 con 3 particelle up e 3 down, e uno di dimensioni 4×4 con 6 particelle up e 6 down, e facciamo girare il programma con diversi valori di $\Delta\tau$: 0.01, 0.03, 0.06, 0.12. Gli altri parametri mantengono gli stessi valori del paragrafo precedente con $N_{wlk} = 600$. L'unica differenza tra i due sistemi è il numero di misure per ogni ciclo: $N_{blk} = 20$ per il primo e $N_{blk} = 40$ per il secondo. Il maggior valore utilizzato nel secondo sistema è stato scelto per meglio vedere gli effetti della variazione di $\Delta\tau$ e quindi l'entità dell'errore sistematico, in quanto maggiore è il numero di misure, minore è l'errore statistico. In Fig. 7, che possiamo considerare come l'illustrazione dell'errore dovuto all'approssimazione di Trotter, o almeno dei suoi effetti, in cui sono rappresentate le stime dell'energia per i quattro diversi valori di $\Delta\tau$, (solo per il primo sistema abbiamo di riferimento l'energia esatta, $E_0 = -13.9918$, individuata dalla linea tratteggiata) si può ben vedere, da un lato una rapida convergenza al valore esatto E_0 corrispondente al limite $\Delta\tau = 0$ (da notare la scala dell'asse y), dall'altro il progressivo discostamento delle stime dal valore esatto all'aumentare di $\Delta\tau$. In Fig. 8 è invece rappresentato l'errore MC associato alle stime di energia della Fig. 7: appare chiaro come la scelta di $\Delta\tau$ non influisca sull'errore statistico, che comunque risulta basso per tutte le misurazioni effettuate: $0.0016 < S_N/\sqrt{N} < 0.0033$ per il primo reticolo e $0.0057 < S_N/\sqrt{N} < 0.0076$ per il secondo. Da quanto detto e con l'ulteriore considerazione che il tempo di calcolo non risente del valore di $\Delta\tau$ verrà da qui in avanti utilizzato $\Delta\tau = 0.01$.

Stabilità e controllo dei pesi

Per concludere questa prima sezione, dimostriamo la stabilità del metodo CPMC utilizzando un sistema più complesso rispetto a quelli fin qui menzionati. Il sistema in esame ha dimensioni 8×8 con 30 particelle di spin up e 26 di spin down. La scelta non è casuale: cominciamo ad avvicinarci a dimensioni e numero di particelle tali da rendere il metodo AFQMC inutilizzabile a causa del problema del segno. Inoltre questo stesso sistema viene studiato nell'articolo di Zhang et al. "Constrained path Monte Carlo method for fermion ground states" [33], che fornisce come valore stimato dell'energia $E_0 = -65.135 \pm 0.008$ e da cui prendiamo anche i valori degli altri parametri: $\Delta\tau = 0.05$, $N_{wlk} = 600$, $N_{blk} = 80$, $itv_{pc} = 10$, $itv_{modsvd} = 5$. Il metodo AFQMC fornisce una stima di $E_0 = -65.02 \pm 0.06$ [41]. Come si può vedere in Fig. 9, ove riportiamo l'andamento dell'energia in funzione

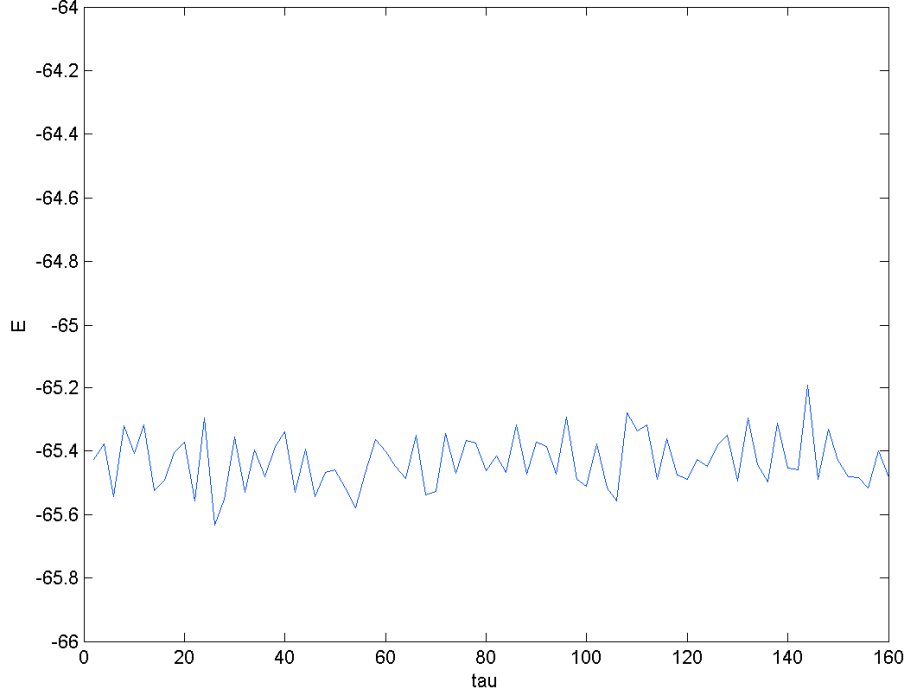


Fig. 9. Andamento dell'energia in funzione del tempo immaginario per un sistema di dimensioni 8×8 con 30 particelle up e 26 down.

del tempo immaginario, il metodo CPMC fornisce un andamento che rimane stabile nel tempo, da notare la scala dell'asse y. Il valore dell'energia da noi stimato risulta $E_0 = -65.4277 \pm 0.0094$, in buon accordo con i risultati sopra citati e, dato rilevante, con un errore minore rispetto a quello stimato con il metodo AFQMC. La differenza con il risultato riportato da Zhang et al. non deve sorprendere: l'algoritmo è lo stesso, ma nel nostro caso è stata utilizzata una versione semplificata, il CPMC-Lab, che, tra le altre cose, non comprende il processo di “branching”.

In Fig. 10 riportiamo invece l'andamento della somma totale dei pesi $\sum_k w_k$ in funzione sempre del tempo immaginario. Nel pannello in alto, ove si riporta un ingrandimento con intervallo di tempo immaginario $1 \times 40 \times \Delta\tau = 2$, ove 40 corrisponde al valore di $N_blksteps$, e 1 al valore di N_blk , si può ben vedere la procedura di controllo dei pesi, realizzata ogni 10 step, corrispondente a $10 \times \Delta\tau = 0.5$, che riporta il peso di ogni singolo walker al suo valore iniziale, 1, e di conseguenza il peso totale uguale al numero dei walkers, 600.

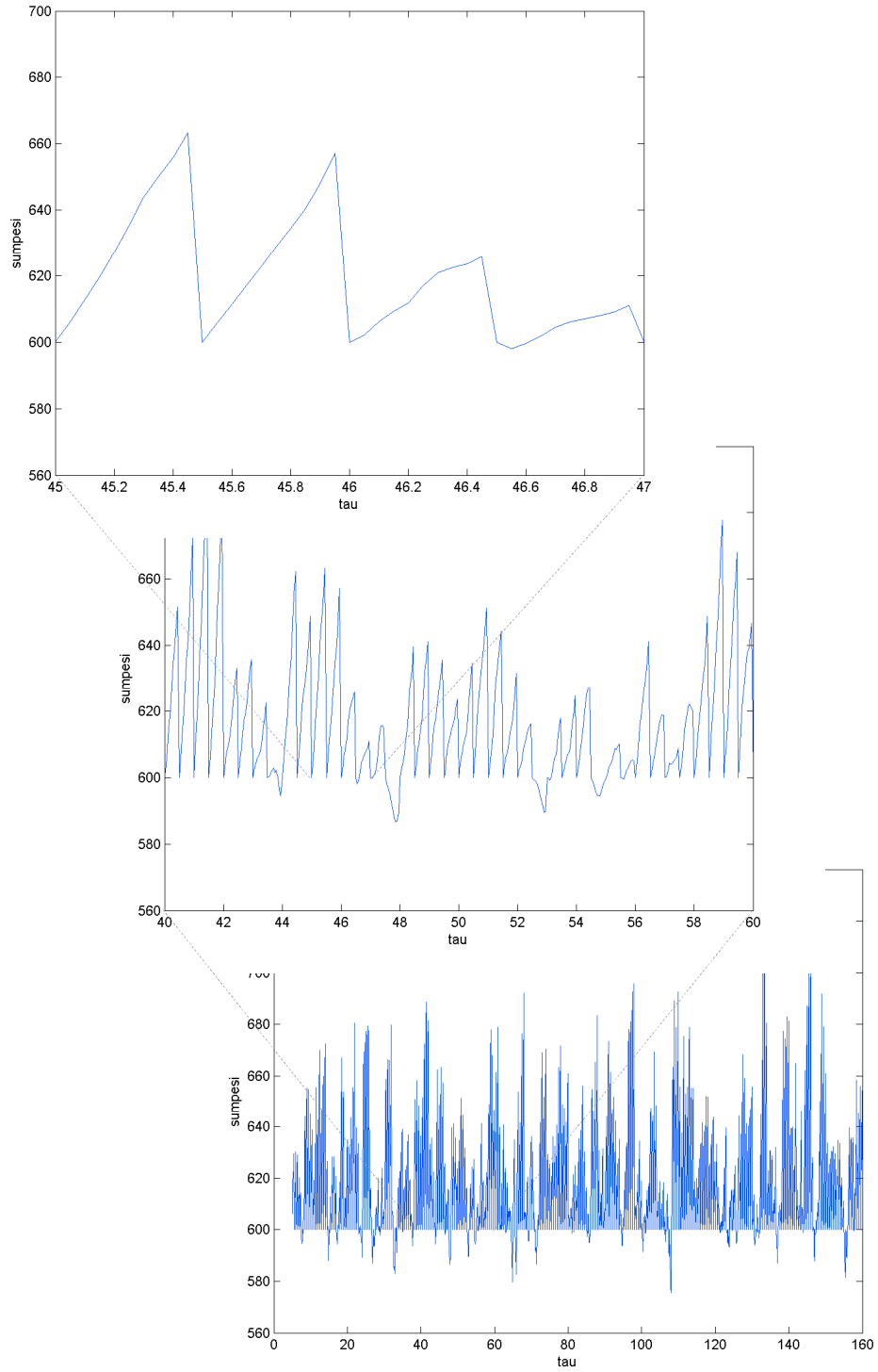


Fig. 10. Andamento della somma totale dei pesi in funzione del tempo immaginario. Dal basso verso l'alto: tutto l'intervallo da zero a $80 \times 40 \times \Delta\tau = 160$, un intervallo di $10 \times 40 \times \Delta\tau = 20$ e infine $1 \times 40 \times \Delta\tau = 2$. In quest'ultimo caso, nel pannello in alto, si può vedere la procedura di controllo dei pesi che riporta, ogni 10 step, la somma totale a $600 = N_{\text{w}lk}$.

4.2 Applicazioni del CPMC-Lab

Calcolo dell'energia cinetica e potenziale

L'unico output del programma, come detto, risulta essere la stima dell'energia totale dello stato fondamentale con relativo errore statistico. Per il calcolo di altre quantità l'utilizzo dell'estimatore misto, quantità semplice da calcolare tramite gli elementi della funzione di Green, eq. (60), risulta fornire stime non accurate. Come spiegato nel precedente capitolo, la tecnica realizzata a tal scopo è detta "back-propagation", implementazione di cui non è però fornito il programma CPMC-Lab.

Per il calcolo dell'energia potenziale, e quindi di quella cinetica come differenza tra l'energia totale e quella potenziale, vi è un altro metodo, facilmente realizzabile all'interno dell'algoritmo, che utilizza il teorema di Hellman-Feynman che stabilisce una relazione tra la derivata dell'energia totale rispetto ad un parametro e il valore d'aspettazione della derivata dell'Hamiltoniano rispetto allo stesso parametro. Nel nostro caso il parametro è U , e l'energia potenziale può così essere calcolata:

$$\langle V \rangle = \langle \psi(U) | U \frac{dH}{dU} | \psi(U) \rangle = U \frac{dE}{dU}. \quad (62)$$

Il valore di dE/dU viene calcolato tramite la tecnica delle differenze finite a tre punti, tecnica utile per l'approssimazione di derivate, che prevede il calcolo della quantità da derivare in tre punti, nel nostro caso $E(U - \Delta U)$, $E(U)$, e $E(U + \Delta U)$, da cui $dE/dU = E(U + \Delta U) - E(U - \Delta U)/2\Delta U$. Prendendo diversi valori di ΔU , che faremo comunque variare di poco, andremo a verificare la convergenza di V al valore esatto con il potenziamento dei cicli, cioè all'aumentare del numero dei walkers, dei blocchi di misura, della frequenza di riortonormalizzazione e di controllo della popolazione, per ogni valore di ΔU , a dimostrazione della non rilevante dipendenza della stima di V dal valore scelto per ΔU .

Prendendo di riferimento un reticolo 2×1 con una particella down e una up, sistema per cui conosciamo il valore esatto dell'energia potenziale, $\langle V \rangle = 1.09963$, calcoliamo l'energia potenziale tramite il metodo appena illustrato per diversi valori di ΔU , ognuno calcolato per diversi valori di N_{wlk} e N_{blk} . Dalla Fig. 11, ove ogni pannello è relativo al calcolo dell'energia potenziale con uno specifico ΔU e ogni singola misura è relativa ad una specifica combinazione di N_{wlk} e N_{blk} , possiamo vedere come l'andamento per i diversi valori di ΔU sia assai simile all'aumentare del numero dei walkers e dei blocchi di misura: vi è una convergenza al valore esatto e una diminuzione dell'errore statistico, per tutti i valori di ΔU scelti. Otteniamo quindi il risultato atteso.

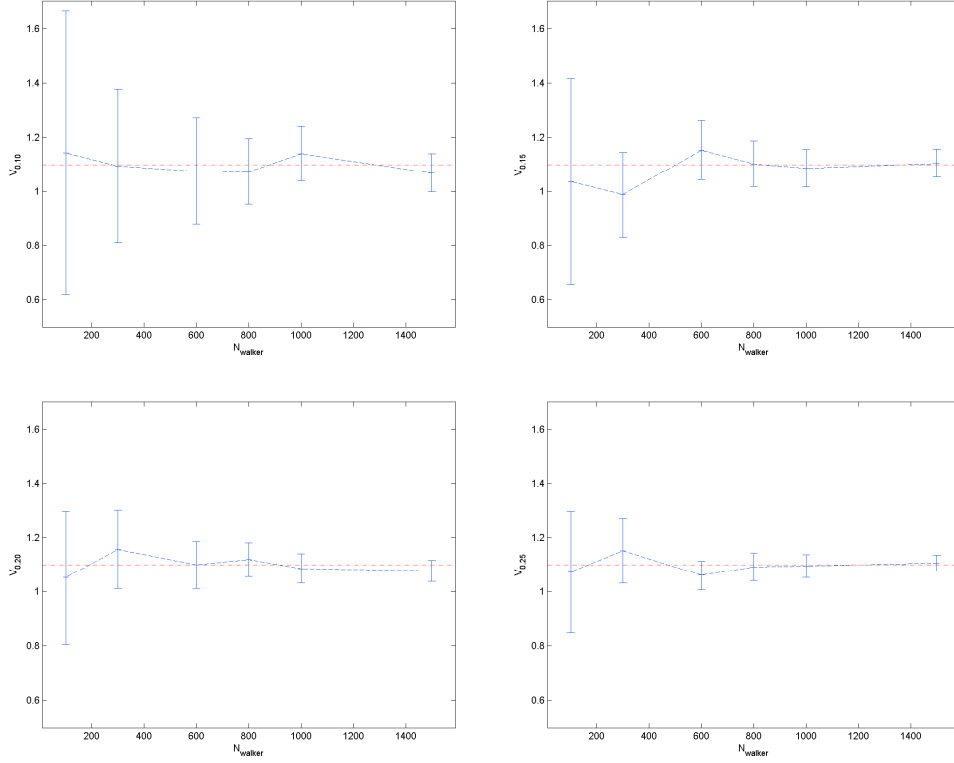


Fig. 11. Energia potenziale, con relative barre d'errore, calcolata tramite la formula di Hellman-Feynman per quattro diversi valori di ΔU : dall'alto a sinistra 0.10, 0.15, 0.20, 0.25. Per tutti e quattro i valori il calcolo è stato fatto per sei diverse combinazioni di N_{wlk} e N_{blk} : (100,40), (300,40), (600,60), (800,80), (1000,100), (1500,120). La linea tratteggiata corrisponde al valore esatto $\langle V \rangle = 1.09963$.

Abbiamo infine calcolato l'energia potenziale per diversi sistemi utilizzando il valore $\Delta U = 0.25$ poiché, come si può vedere in Fig. 11, per questo valore abbiamo un errore statistico minore ed una buona convergenza anche per un numero di walkers non eccessivo. I risultati sono riportati in Tab. 2 assieme a quelli dell'energia totale e dell'energia cinetica, ottenuta come differenza tra energia totale e potenziale, oltre ai valori esatti. Possiamo concludere che vi è ottimo accordo tra i valori stimati e quelli esatti.

Tab. 2. Parametri, risultati esatti e stimati con l'algoritmo CPMC-Lab dell'energia totale, dell'energia potenziale, e dell'energia cinetica per diversi sistemi. I valori degli altri parametri di input sono scelti come segue: $N_{wlk} = 800$, $N_{blksteps} = itv_Em = 40$, $N_{eqblk} = 20$, $N_{blk} = 80$, $itv_pc = 10$, $itv_modsvd = 5$.

<i>Sistema</i>	K_{EX}	K_{CPMC}	V_{EX}	V_{CPMC}	$E_{0,EX}$	$E_{0,CPMC}$
2×1 $1 \uparrow 1 \downarrow$	-3.54222	-3.5339(278)	1.09963	1.0913(261)	-2.44260	-2.4438(17)
4×1 $2 \uparrow 2 \downarrow$	-3.29161	-3.3044(401)	1.17491	1.1893(378)	-2.11671	-2.1151(23)
8×1 $4 \uparrow 4 \downarrow$	-7.65166	-7.6849(694)	3.04575	3.0733(654)	-4.60591	-4.6116(40)
2×4 $3 \uparrow 2 \downarrow$	-13.7778	-13.7557(210)	1.65680	1.6286(198)	-12.1210	-12.1271(12)
3×4 $3 \uparrow 3 \downarrow$	-15.2849	-15.2946(216)	1.29311	1.3018(205)	-13.9918	-13.9928(11)
4×4 $5 \uparrow 5 \downarrow$	-22.5219	-22.5520(331)	2.94100	2.9704(312)	-19.58094	-19.5816(19)

Molecola di Idrogeno: H_2

Andiamo a studiare il sistema formato da due siti reticolari con due fermioni interagenti di spin uno up e uno down, calcolando l'energia cinetica, potenziale e totale in funzione della forza di repulsione Coulombiana U . Ciò può essere visto come un modello molto semplice per descrivere la rottura del legame della molecola H_2 : infatti, l'aumento del rapporto U/t , cioè l'aumento della repulsione o la corrispondente diminuzione della probabilità di salto tra un sito e l'altro, può essere considerato come l'allontanamento dei due protoni, qui rappresentati dai due siti, e quindi come la rottura della molecola.

In Fig. 12 sono rappresentate le energie totale, cinetica e potenziale in funzione del parametro U . Nel pannello in alto, relativo all'energia totale, è graficato con la linea tratteggiata il valore esatto dell'energia: per questo semplice sistema il modello di Hubbard è risolto esattamente e si ricava per l'energia totale dello stato fondamentale:

$$E_0 = \frac{1}{2}(U - \sqrt{U^2 - 64}). \quad (63)$$

La linea continua, invece, è relativa ai valori calcolati con l'algoritmo CPMC-Lab: vi è pieno accordo. L'energia potenziale è calcolata con il metodo discusso nel precedente paragrafo per un valore di ΔU pari a 0.25 e l'energia cinetica come differenza tra l'energia totale e potenziale. L'andamento dell'energia potenziale non è monotono come conseguenza di due opposte tendenze: cresce linearmente con U , ma contemporaneamente al crescere di U la doppia occupazione $\sum_i \langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$ decresce e di conseguenza l'energia potenziale. Possiamo vedere questo come effetto dell'allontanamento dei due protoni: la probabilità di trovare i due elettroni sullo stesso sito decresce, e di conseguenza l'energia potenziale (ricordiamo che nel modello di Hubbard si considerano contribuire all'energia di repulsione Coulombiana solamente gli elettroni sullo stesso sito). L'energia cinetica, invece, aumenta in modo monotono con U : più la forza di repulsione aumenta più gli elettroni sono portati ad occupare livelli di energia più alti, e quindi ad aumentare la loro energia cinetica.

Riportiamo inoltre i risultati, sempre riguardanti il calcolo delle tre energie cinetica potenziale e totale, per il sistema di dimensioni 16×1 con 5 particelle up e 7 down, poiché possiamo confrontare i nostri risultati con quelli ottenuti da Nguyen et al. nel nostro articolo di riferimento [7]; sfortunatamente non vengono forniti dati numerici, ma solo grafici che, con la precisione che permette un confronto grafico appunto, risultano combaciare con quelli da noi ottenuti e riportati in Fig.

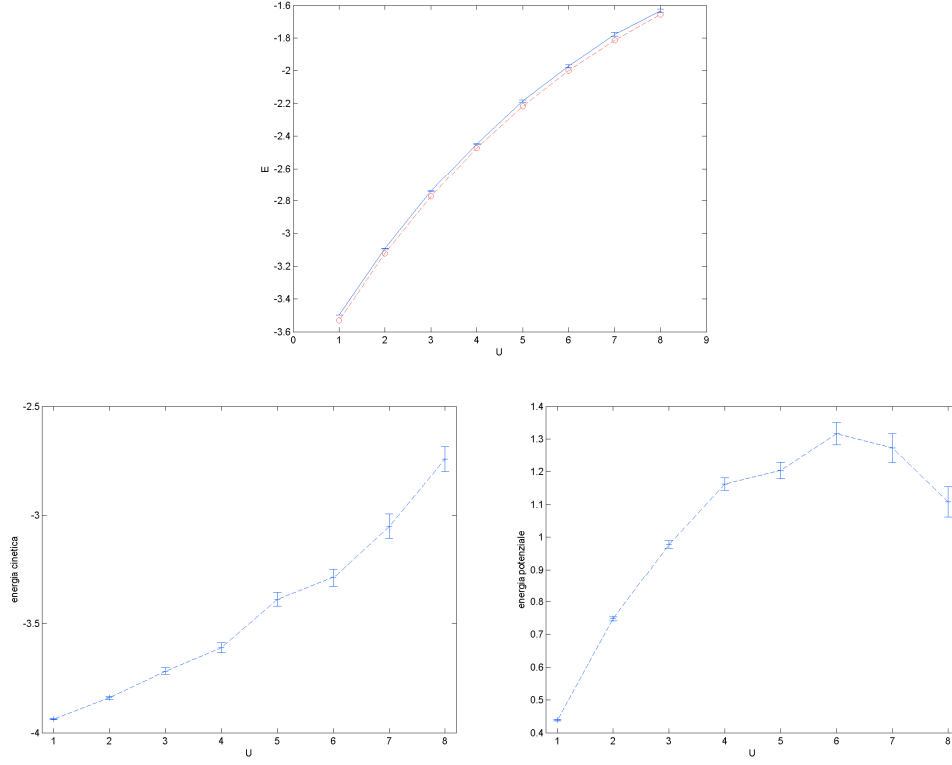


Fig. 12. Energie totale (in alto), cinetica (a sinistra) e potenziale (a destra) in funzione del parametro U per un reticolo 2×1 con una particella di spin up e una di spin down. La linea tratteggiata nel pannello in alto rappresenta la soluzione esatta dell'energia totale.

13, energia ed errore statistico, e in Fig. 14, in cui sono rappresentate energia cinetica e potenziale. Ritroviamo lo stesso andamento dell'energia potenziale e cinetica in funzione di U discusso per il reticolo con due siti, andamento leggermente meno regolare rispetto a quello ottenuto da Nguyen et al., perfettamente comprensibile considerando i diversi valori utilizzati che più incidono sulla precisione da un lato e sul tempo di calcolo dall'altro: nel nostro caso $N_{wlk} = 600$, $N_{blk} = 60$ a fronte dei loro $N_{wlk} = 5000$, $N_{blk} = 150$. In Fig. 13 abbiamo riportato anche l'errore statistico in funzione di U per mostrare l'aumento di quest'ultimo con l'aumento della forza dell'interazione Coulombiana: per lo studio di sistemi con interazione di intensità maggiore, occorrerà utilizzare valori dei parametri di input maggiori, con conseguente aumento del tempo di calcolo e della memoria utilizzata. Nel nostro caso il tempo di calcolo, considerando i 25 cicli totali necessari per produrre i grafici in questione, è stato dell'ordine di $25 \times (4 \times 10^3)$ secondi.

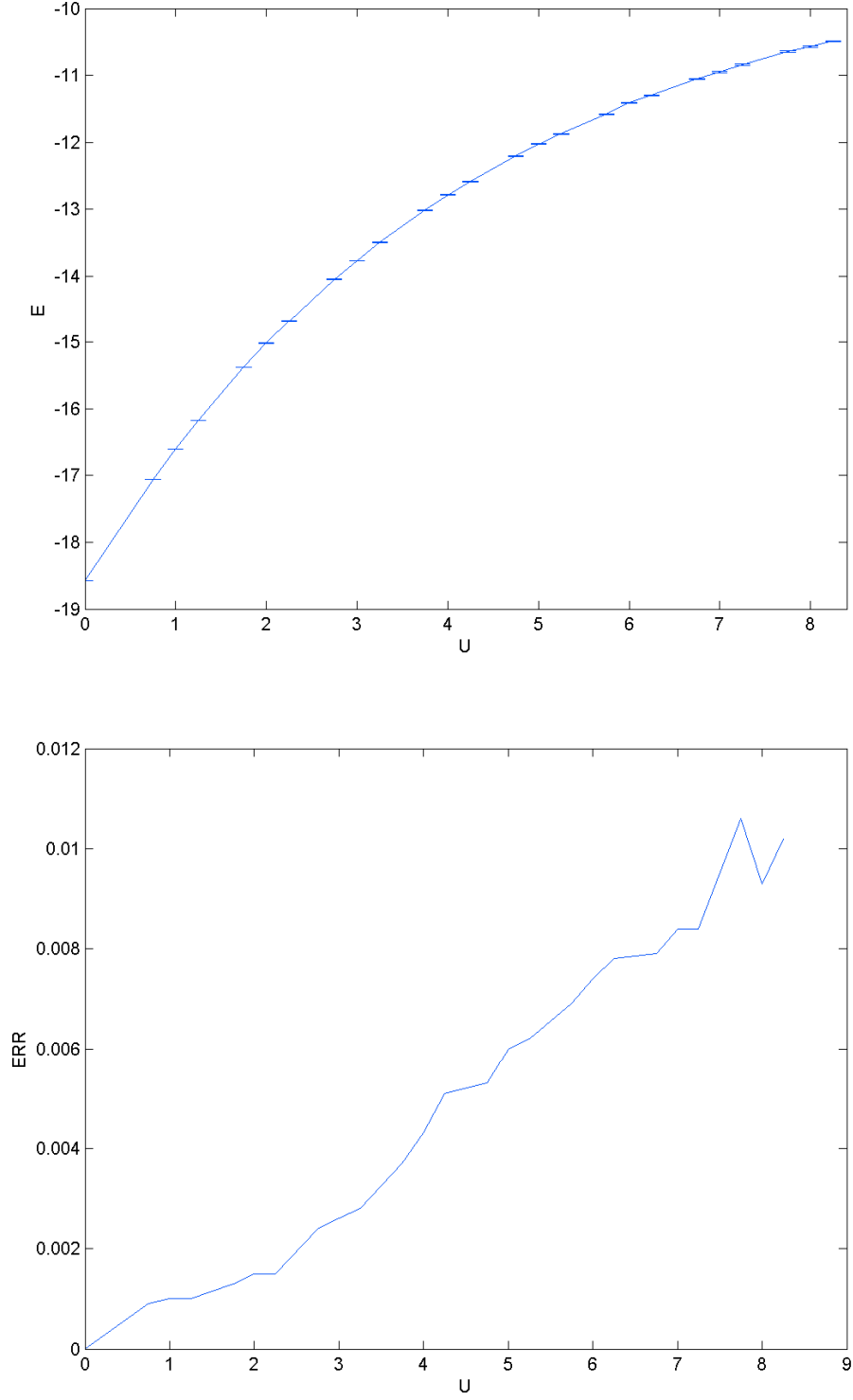


Fig. 13. Energia totale (in alto), ed errore statistico associato (in basso) in funzione del parametro U per un reticolo 16×1 con 5 particelle di spin up e 7 di spin down. I valori degli altri parametri sono scelti come segue: $N_{wlk} = 600$, $N_{eqblk} = 20$, $N_{blksteps} = itv_Em = 40$, $N_{blk} = 60$, $itv_modsvd = 5$, $itv_pc = 10$.

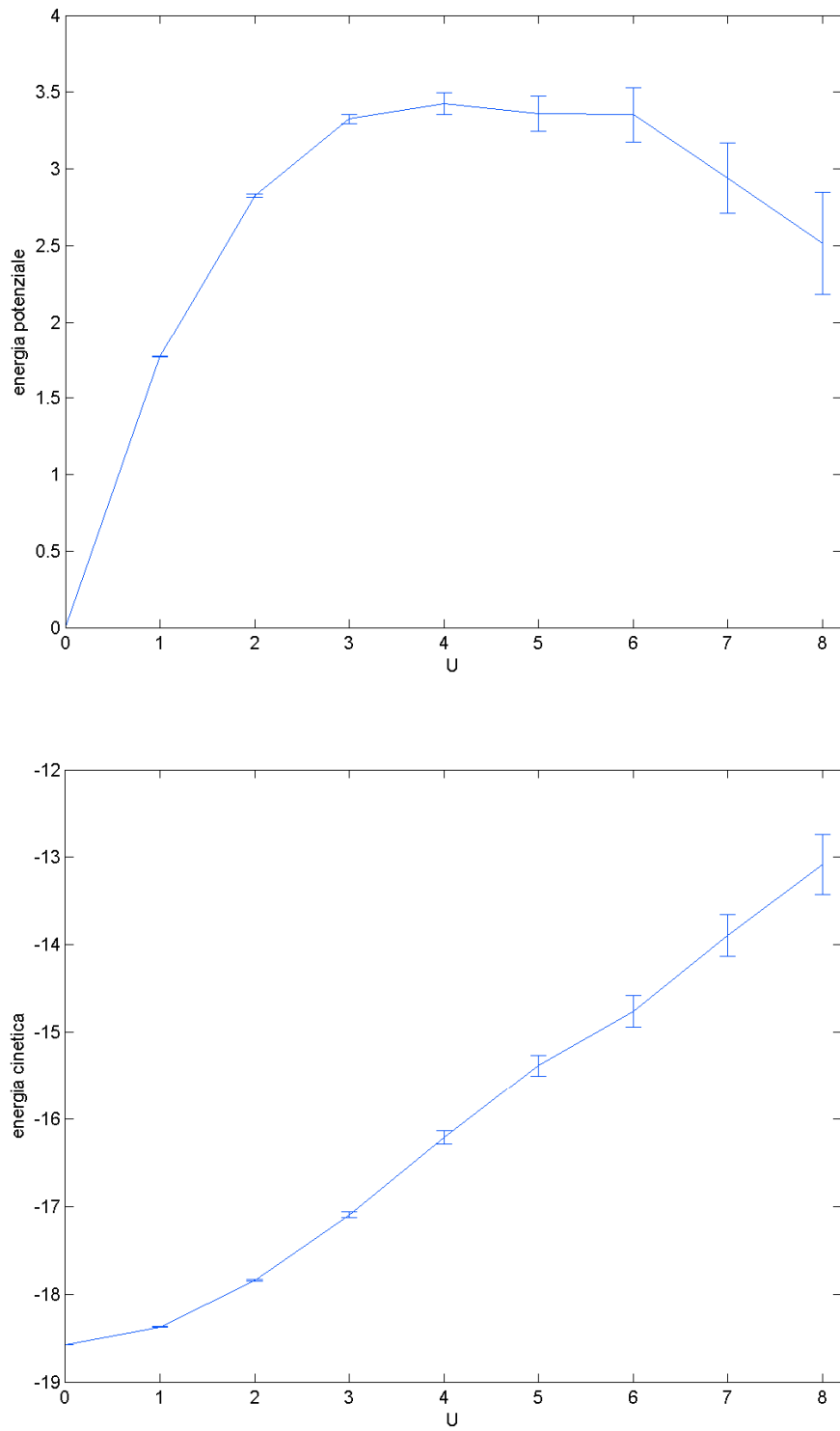


Fig. 14. Energie potenziale (in alto) e cinetica (in basso) in funzione del parametro U per lo stesso sistema di Fig. 13. Il numero di valori $V(U)$ e $K(U)$ risulta minore poiché, tramite la tecnica delle differenze finite, per ogni valore dell'energia potenziale, e quindi di quella cinetica, occorrono tre valori dell'energia totale.

Energia di una catena monodimensionale: limite termodinamico

Come ultimo esempio di applicazione dell'algoritmo CPMC-Lab andiamo a studiare il modello di Hubbard "half-filled" monodimensionale. L'obiettivo è quello di estrapolare il valore dell'energia dello stato fondamentale per sito nel limite termodinamico, $M \rightarrow \infty$, di cui si conosce il risultato esatto: $\lim_{M \rightarrow \infty} E_0/M = -0.573729$ [42]. Per fare questo prendiamo in esame diversi reticoli in cui andiamo ad aumentare, di volta in volta, il numero di siti (e quindi delle particelle). Tenendo a mente l'obiettivo, è di estrema importanza riuscire a ridurre gli effetti *finite-size* per ottenere una convergenza più rapida all'aumentare di M . Per fare questo abbiamo calcolato l'energia di ogni sistema per diversi valori random dell'angolo di twist $kx \in (-1,1]$, e poi mediato su questi. Il numero di valori per ogni sistema è stato scelto in modo da mantenere costante il prodotto tra il numero di siti e il numero di valori kx . In Fig. 15 è riportata l'energia per sito, mediata sugli angoli di twist, in funzione di $1/M^2$ per due diversi valori del prodotto sopra detto: circa 50 nel pannello in alto e circa 80 in quello in basso. L'andamento, all'aumentare dei siti, dovrebbe essere monotono crescente, dato che si riscontra nel primo pannello, anche se il punto corrispondente al reticolo 2×1 esce dall'andamento sostanzialmente lineare degli altri punti, ma non in quello in basso, sempre a causa del reticolo con due siti. La motivazione di questa apparente discrepanza sta nel fatto che più il reticolo è piccolo più i valori dell'energia variano in funzione dell'angolo, come riportato in Fig. 16 in cui possiamo vedere nel caso del reticolo 2×1 (in alto) i valori dell'energia variare tra $[-2.5, 0]$ e nel caso del reticolo 6×1 (in basso) tra $[-3.7, -3.4]$, (fino ad arrivare ad una variazione minore di 0.1 per il reticolo a 16 siti). Ciò porta ad una grossa fluttuazione nel valore mediato dell'energia: basta che nella distribuzione random i valori di kx si concentrino o vicino a zero o vicino agli estremi -1,1 e avremo valori rispettivamente minori o maggiori. Ciò è anche causa della diminuzione dell'errore statistico all'aumentare di M , sempre verificabile in Fig. 15, nonostante il minor numero di dati utilizzati per il calcolo dell'energia media per i sistemi con più siti.

Per quanto detto, per il calcolo dell'energia per sito del limite termodinamico abbiamo rilanciato il programma escludendo il reticolo 2×1 . Il risultato è riportato in Fig. 17 ove è presente anche la retta di regressione lineare identificata dall'equazione $E/M = -0.5723 - 0.6862/M^2$ che porta ad un valore del limite termodinamico di -0.5723 , in ottimo accordo con la predizione teorica. Vi è anche ottimo accordo con il risultato ottenuto da Nguyen et al. [7], i quali eseguono lo stesso procedimento per ottenere il valore dell'energia del limite termodinamico, arrivando però fino a reticoli di dimensioni 128×1 e utilizzando $N_{wlk} = 5000$ (noi abbiamo utilizzato $N_{wlk} = 1000$). Questo lo possiamo vedere sia dal punto di vista grafico,

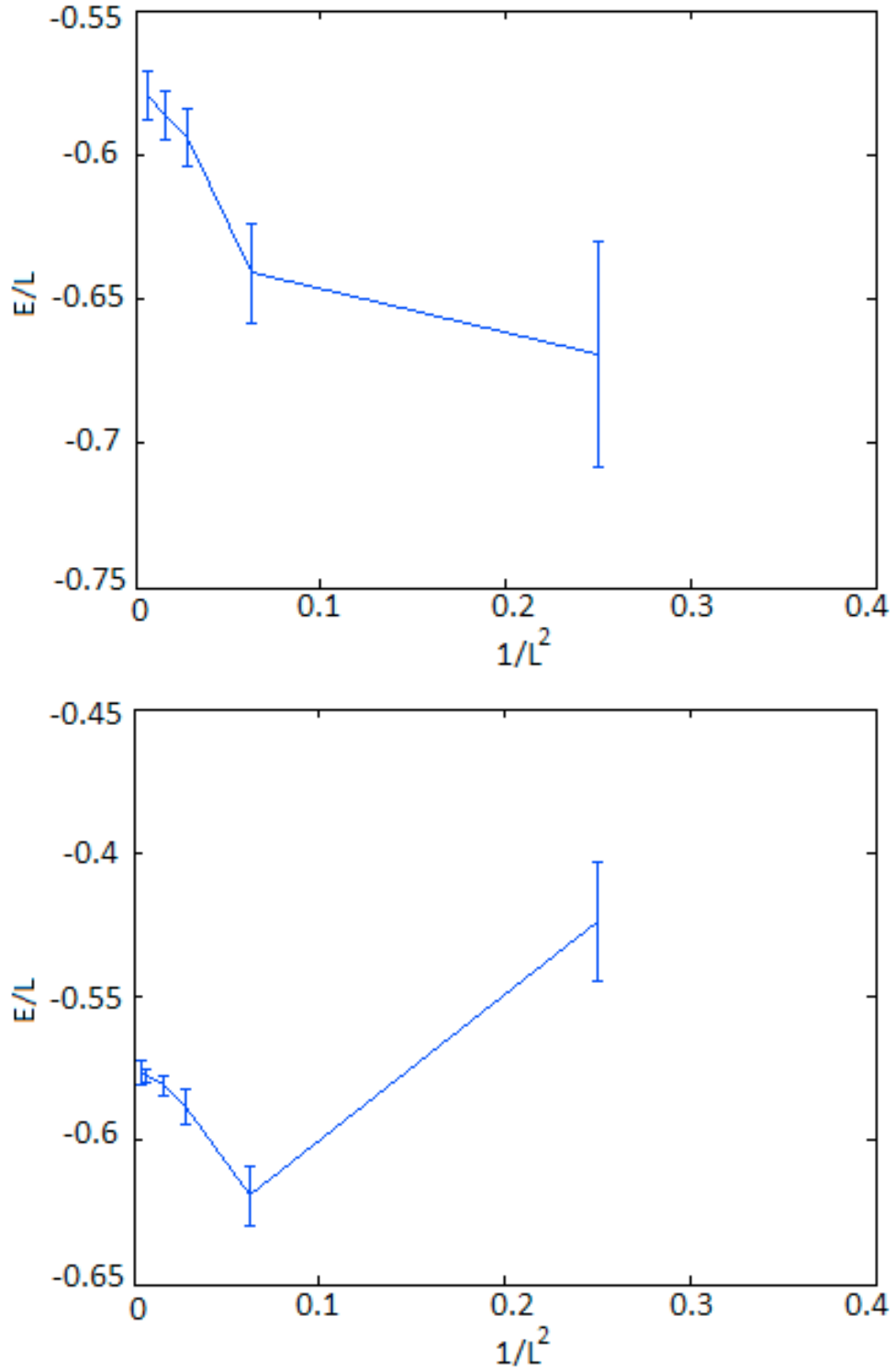


Fig. 15. Energia per sito con relative barre d'errore in funzione di $1/M^2$ con M numero di siti per reticoli monodimensionali. Ogni punto è calcolato come media sull'angolo di twist $kx \in (-1,1]$ ove il numero di valori kx è tale da mantenere costante il prodotto con M . Nel pannello in alto si è tenuto un prodotto di circa 50 per i valori di $M = 2, 4, 6, 8, 12$. Nel pannello in basso il prodotto è di circa 80 per $M = 2, 4, 6, 8, 12, 16$. I valori degli altri parametri sono scelti come segue: $N_{wlk} = 200$, $N_{blksteps} = itv_{Em} = 40$, $N_{eqblk} = 20$, $N_{blk} = 40$, $itv_{pc} = 10$, $itv_{modsvd} = 5$

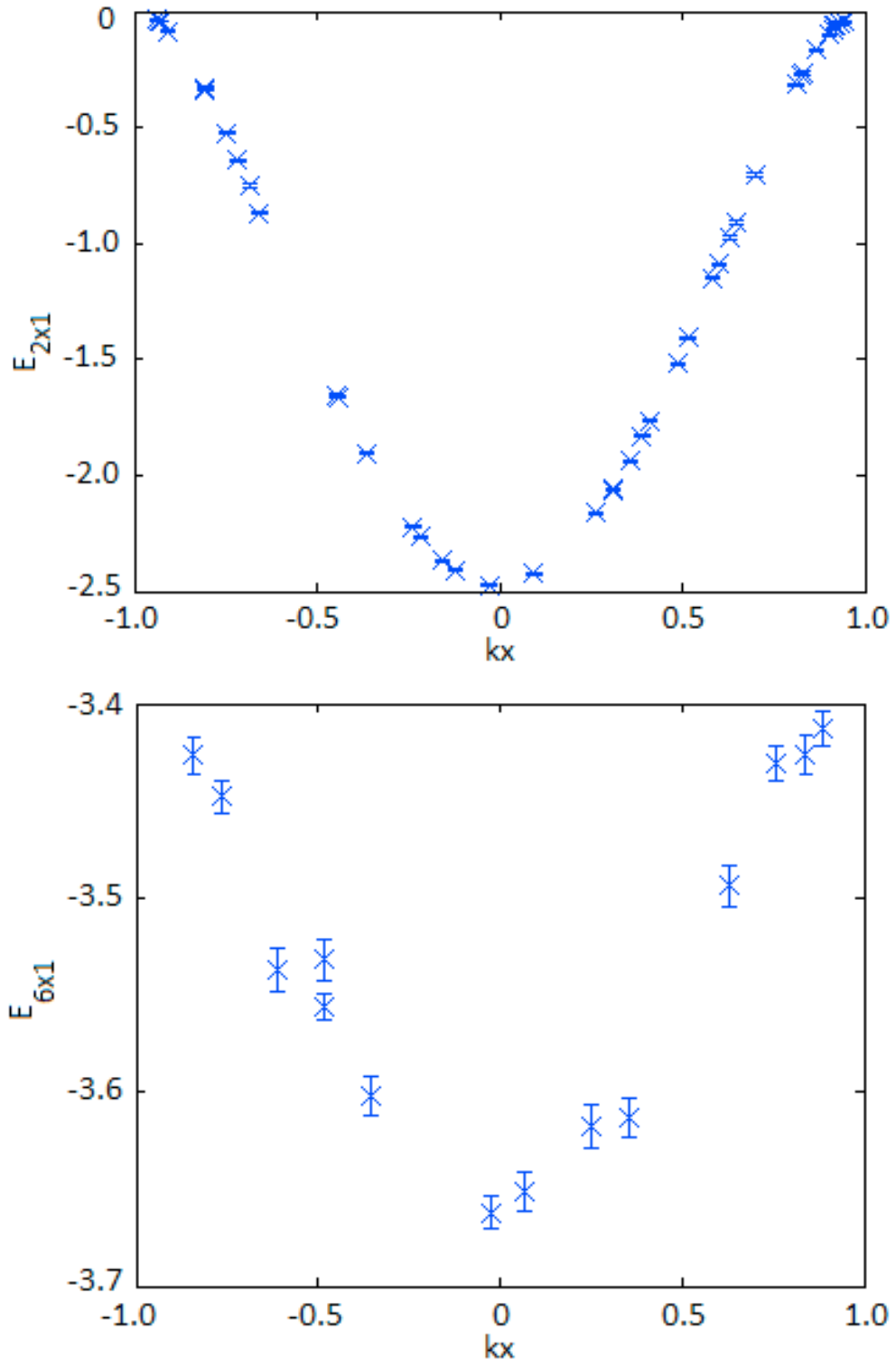


Fig. 16. Valori dell'energia dello stato fondamentale con relative barre d'errore in funzione dell'angolo di twist $kx \in (-1,1]$ per i reticoli monodimensionali con 2 siti (in alto) e 6 siti (in basso) relativi al pannello in basso di Fig. 14: è la media di questi valori che vi compare.

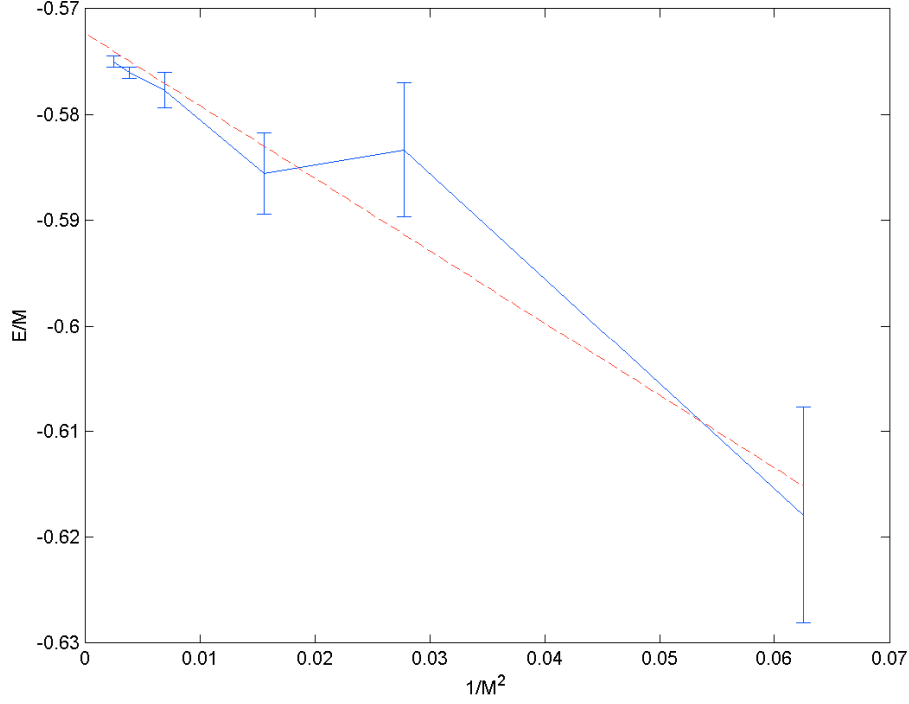


Fig. 17. Energia per sito con relative barre d'errore in funzione di $1/M^2$ con M numero di siti per reticoli monodimensionali. Ogni punto è calcolato come media sull'angolo di twist $kx \in (-1,1]$ ove il numero di valori kx è tale da mantenere costante il prodotto con M , qui circa 80. $M = 4, 6, 8, 12, 16, 20$. La linea tratteggiata di equazione $E/M = -0.5723 - 0.6862/M^2$ rappresenta la retta di regressione lineare. Gli altri parametri di input sono: $N_{wlk} = 1000$, $N_{eqblk} = 30$, $N_{blk} = 150$, $itv_{pc} = 10$, $itv_{modsvd} = 5$.

in quanto l'andamento riportato in Fig. 17 riproduce ottimamente l'andamento da loro trovato, sia dal punto di vista numerico, in quanto la retta di regressione lineare da loro trovata risulta $E/M = -0.57361 - 0.63192/M^2$ portando ad un valore dell'energia del limite termodinamico pari a -0.57361 .

Da sottolineare, infine, il fatto che per quest'ultimo risultato, quello che ci ha portato alla Fig. 17 e che possiamo considerare il più dispendioso in questo lavoro di tesi, il tempo complessivo di calcolo, considerando che in tutto sono stati lanciati 65 cicli, è dell'ordine dei 7000 minuti, avendo utilizzato il processore più potente.

5 Conclusioni

Abbiamo descritto nel dettaglio background, formalismo e implementazione del metodo Constrained Path Monte Carlo, in particolare nella sua realizzazione nel linguaggio MATLAB applicato al modello di Hubbard: il CPMC-Lab.

Il metodo CPMC è un algoritmo di tipo Monte Carlo per il calcolo della funzione d'onda dello stato fondamentale e per il conseguente studio delle proprietà fisiche del sistema da questa descritto. I concetti fondamentali che utilizza sono: la ricerca della funzione d'onda dello stato fondamentale come combinazione lineare di determinanti di Slater che vengono fatti evolvere, partendo da una funzione d'onda di prova, tramite il propagatore “short-time” $e^{-\Delta\tau\hat{H}}$; la realizzazione della propagazione tramite un processo di random walk dei determinanti di Slater guidati da una tecnica di “importance sampling” con la quale gli step di ogni walker, che sono i determinanti di Slater, vengono effettuati con una probabilità proporzionale all'overlap tra il suddetto walker e una funzione d'onda di prova, la stessa che caratterizza il punto di partenza della propagazione; infine, ma di primaria importanza, l'approssimazione Constrained Path che “uccide” quei determinanti che, durante la propagazione, portano ad un overlap negativo con la funzione d'onda di prova, responsabili del problema del segno.

È proprio nell'approssimazione CP che si può maggiormente apprezzare la bontà di questo metodo: non è soggetto al decadimento esponenziale con n , numero di step della propagazione, del rapporto segnale rumore, effetto principale del “problema del segno” e causa dell'aumento del tempo di calcolo che si presenta, per esempio, nel metodo AFQMC. Si riesce così a riportare il tempo di calcolo a un andamento polinomiale con le dimensioni del sistema, tipicamente $\sim N^3$. Vi è da dire che, quale inconveniente, l'approssimazione CP rende l'estimatore dell'energia non variazionale, in quanto lo spazio dei determinanti di Slater è non ortogonale. Ciò implica la non identità tra l'estimatore *misto* e l'estimatore *variazionale*. Ma è proprio la non ortogonalità dello spazio che porta anche alla possibilità di ottenere una soluzione esatta per la funzione d'onda nonostante l'utilizzo, nell'approssimazione, di una funzione d'onda di prova *non* esatta, in contrapposizione a quanto succede con l'approssimazione “fixed-node” nell'ambito dei metodi GFMC o DMC, la quale invece esclude la possibilità di ottenere una soluzione esatta se la funzione d'onda di prova utilizzata non lo è.

Per quanto riguarda il pacchetto da noi utilizzato in questo lavoro di tesi, abbiamo verificato la sua straordinaria chiarezza e semplicità che caratterizza tutti i passaggi della realizzazione della propagazione. Abbiamo trovato perfetto accordo tra i risultati da noi prodotti e quelli riportati nell'articolo di descrizione del programma “CPMC-Lab: A MATLAB package for Constrained Path Monte Carlo

calculations”. Non abbiamo invece prodotto risultati confrontabili con quelli di altri metodi principalmente per due motivi (anche se abbiamo potuto apprezzare la minor entità dell’errore statistico rispetto al metodo AFQMC in un semplice sistema): l’utilizzo del linguaggio MATLAB porta ad un tempo di calcolo considerevolmente maggiore rispetto ad altri linguaggi, e ciò ha limitato le dimensioni dei sistemi da noi studiabili. Inoltre l’algoritmo CPMC-Lab non possiede alcune caratteristiche che diventano fondamentali quando si vuole ottenere un elevato grado di accuratezza. Parliamo ad esempio della tecnica di “back-propagation” per il calcolo di osservabili che non commutano con l’Hamiltoniano, del processo di “branching” durante la propagazione che permette di selezionare e aumentare i determinanti di Slater più significativi, e della “mirror correction” che va ad agire sulle modalità di scarto dei walkers e ne aumenta l’efficienza. Per uno studio della sua versione “completa”, rimandiamo agli articoli [28], [32], [33], [36], [43], ove il confronto dei risultati ottenuti da un lato con il CPMC e la sua versione “phase-free AFQMC” per i sistemi in cui le trasformazioni HS portano a campi ausiliari complessi, e dall’altro con altri metodi QMC, con la DFT, con i metodi HF e post HF, permette di meglio apprezzare l’accuratezza e l’efficienza di questo metodo. Citiamo, inoltre, anche la versione dell’approssimazione CP per metodi QMC atti allo studio di sistemi a temperatura finita [44] [45].

Tornando all’algoritmo da noi utilizzato, ci teniamo a rimarcare che, data la sua chiarezza, nonostante la limitazione non eliminabile del costo computazionale, risulta essere uno strumento assai versatile e adatto per studi futuri più approfonditi: permette, da un lato la modifica di caratteristiche specifiche quali le condizioni al contorno e la funzione d’onda di prova, dall’altro l’inserimento di quelle tecniche, ad esempio per il controllo della popolazione e per il processo di “branching”, tali da ottenere il CPMC *completo*, e ancora la sua implementazione per altri modelli con differenti Hamiltoniani discreti e continui, ottenendo così, ad esempio, il “phase-free AFQMC”, per lo studio di sistemi fermionici con interazione a due corpi più realistici.

6 APPENDICI

6.1 Basi delle tecniche Monte Carlo

Modelli con un elevato numero di gradi di libertà (atomi in materia condensata, elettroni nell'atomo, coordinate delle particelle nello spazio delle fasi, infiniti valori di un campo quantistico in ogni punto dello spazio-tempo) rappresentano la norma se si vogliono simulare sistemi realistici. La descrizione di questi sistemi coinvolge direttamente, o può essere ridotta a, la valutazione di integrali multidimensionali (ove il numero delle dimensioni corrisponde, per l'appunto, al numero dei gradi di libertà). I metodi Monte Carlo risultano essere tra le tecniche più efficienti utilizzate per questo scopo, per una grande classe di problemi sia di meccanica statistica che quantistica. L'idea di fondo è quella di valutare l'integrando non in ognuno dei punti dell'intervallo di integrazione (il che sarebbe costosissimo), ma in un insieme rappresentativo delle variabili di integrazione campionato in modo opportuno.

Illustriamo il concetto in una dimensione.

Immaginiamo di dover valutare l'integrale I di una funzione $f(x)$ sull'intervallo $[a, b]$. Utilizzando il teorema della media integrale, I può essere approssimato da

$$I_N = \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} I \quad (64)$$

con gli x_i distribuiti uniformemente sull'intervallo $[a, b]$. Per stimare l'incertezza associata a questa formula, possiamo considerare $f_i = f(x_i)$ come variabile aleatoria e, per grandi N , invocare il Teorema del Limite Centrale:

$$\sigma_I^2 \approx \frac{1}{N} \sigma_f^2 = \frac{1}{N} \left\{ \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f_i^2 - \left(\frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f_i \right)^2 \right\} \quad (65)$$

con σ_f^2 varianza di f . Da questa equazione possiamo trarre due importanti considerazioni: l'incertezza della stima diminuisce come $(N)^{-1/2}$, indipendentemente dalla dimensione dell'integrale, quindi più punti usiamo nel valutare f più avremo un risultato accurato, e la precisione aumenta per bassi σ_f , cioè quando f è più regolare possibile. Da ciò risulta chiara la necessità di trovare degli schemi per ridurre la varianza di f e migliorare l'efficienza del metodo. Questi schemi prendono il nome di "importance sampling" poiché hanno l'obiettivo di selezionare i punti in cui valutare f ove questa è più "importante". Vediamo un esempio assai semplice per delineare l'idea di fondo.

L'obiettivo rimane sempre quello di calcolare l'integrale I . I punti vengono però campionati da una distribuzione non uniforme $\omega(x)$, sempre positiva e scelta in modo da approssimare $f(x)$ nella regione di integrazione. L'integrale viene così valutato selezionando i punti dalla distribuzione di probabilità $p(x) = \omega(x)/\int_0^1 dx\omega(x)$:

$$I = \int_a^b dx p(x) g(x) \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) = \overline{g_N} \quad (66)$$

con $g(x) = f(x)/p(x)$ e i punti x_i generati secondo $p(x)$. Per il Teorema del limite Centrale la distribuzione di probabilità di $\overline{g_N}$ sarà una gaussiana con media $\mu = I$ e varianza σ^2/N , cioè il metodo Monte Carlo da una stima di μ pari a $\overline{g_N} \pm \sigma/\sqrt{N}$ o, analogamente, $\overline{g_N}$ sarà nell'intervallo $[\mu - \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \mu + \frac{\sigma}{\sqrt{N}}]$ con probabilità 0.68. In generale σ non è nota, ma si può valutare tramite l'estimatore

$$S_N^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g^2(x_i) - \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i) \right]^2, \quad (67)$$

e S_N/\sqrt{N} viene detto errore statistico. Se effettivamente $\omega(x)$ ben approssima $f(x)$, $g(x) \sim 1$ e S_N (analogo di σ_f nell'eq. (65)) risulta piccolo, nonostante decresca ancora molto lentamente all'aumentare dei punti campionati, cioè $\sim (N)^{-1/2}$.

Andiamo ora ad illustrare l'algoritmo di Metropolis [46], ampiamente utilizzato per la sua semplicità nell'"importance sampling" di integrali multidimensionali.

Supponiamo di voler generare un set di punti in uno spazio delle variabili X distribuiti secondo la distribuzione di probabilità $p(X)$. L'algoritmo di Metropolis genera una sequenza di punti tramite un processo di "random walk", cioè i punti li possiamo immaginare come step di cammini compiuti in maniera casuale da diversi walker che si muovono nello spazio delle variabili. Non tutti gli step vengono accettati dall'algoritmo: per ogni punto X_n ove si trova il walker allo step n , viene generato uno step di prova in un nuovo punto X_t che, definito $r = \frac{p(X_t)}{p(X_n)}$,

- se $r > 1$, viene accettato e $X_t = X_{n+1}$: il walker si sposta
- se $r < 1$, viene accettato con probabilità r

All'aumentare degli steps, cioè più i cammini diventano lunghi, viene raggiunto l'equilibrio:

$$\frac{N_n(X)}{N_n(Y)} \rightarrow \frac{P(Y \rightarrow X)}{P(X \rightarrow Y)} \equiv \frac{N_e(X)}{N_e(Y)} \quad (68)$$

con $N_n(X)$ numero di walkers nel punto X , $N_e(X)$ numero di walkers nel punto X all'equilibrio e $P(Y \rightarrow X)$ probabilità dei walkers di andare da Y a X . Quest'ultima si dimostra essere proprio la distribuzione voluta [47], con la condizione di imporre il bilancio dettagliato e l'ergodicità dei random walks [48]:

$$\frac{N_e(X)}{N_e(Y)} = \frac{p(X)}{p(Y)}. \quad (69)$$

Quando i walkers avranno raggiunto l'equilibrio, saranno cioè rappresentativi della distribuzione da cui si vogliono campionare le variabili X , comincerà la fase di misurazione; potremo cioè calcolare qualsiasi funzione delle stesse avendo imposto loro di essere distribuite secondo la p voluta. Occorre però fare due precisazioni.

La prima è che i punti che compongono i cammini non sono statisticamente indipendenti, per il modo stesso con cui sono generati; ciò implica l'impossibilità di utilizzare l'eq. (65) per la stima della varianza. Una verifica di ciò si può fare andando a calcolare il coefficiente di autocorrelazione

$$C(k) = \frac{1}{N-k} \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^{N-k} (g_i - \mu)(g_{i+k} - \mu) \quad (70)$$

con μ e σ^2 media e varianza degli g_i , e constatare come questo abbia valori abbastanza grandi per piccoli k . Sarà quindi necessario trovare il minimo k tra le configurazioni che garantisca che esse siano effettivamente indipendenti.

La seconda riguarda il punto iniziale dei cammini X_0 . In linea di principio i risultati non dipenderanno dalla sua scelta, dato che i walkers raggiungeranno l'equilibrio dopo un certo numero di steps, ma in pratica un buon punto da cui iniziare è ove $p(x)$ è grande. In ogni caso è conveniente aspettare un certo numero di steps prima che il campionamento cominci, per rimuovere ogni dipendenza dal punto iniziale e aspettare che i walkers abbiano raggiunto l'equilibrio.

6.2 Spazio dei determinanti di Slater

Andiamo ora a descrivere lo spazio in cui agiscono i metodi QMC basati sui campi ausiliari, che sarà quello che utilizzeremo nella trattazione del metodo AFQMC e del metodo derivato CPMC. Il formalismo è quello proposto da S. Zhang nel suo lavoro "Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons" [43].

Consideriamo gli stati di base a singola particella, che possono essere onde piane, siti nei modelli reticolari, gaussiane o autostati dell'energia in un potenziale di campo medio. Le funzioni d'onda di singola particella (gli orbitali) sono poi costruiti con questi stati di base, e gli orbitali, a loro volta, saranno gli elementi fondamentali dei determinanti di Slater.

Cominciamo, quindi, col definire le seguenti quantità:

- $|\chi_i\rangle$: l' i -esimo stato di base a singola particella ($i = 1, 2, \dots, N$)
- c_i^\dagger e c_i : operatori di creazione e distruzione per un elettrone in $|\chi_i\rangle$. $n_i = c_i^\dagger c_i$ operatore numero corrispondente.
- M_σ : numero di particelle di spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) con $M_\sigma \leq N$.
- φ_m : orbitale di singola particella che, dato in termini degli stati di base $\{|\chi_i\rangle\}$ come $\sum_i \varphi_{i,m} |\chi_i\rangle = \sum_i c_i^\dagger \varphi_{i,m} |0\rangle$, può essere espresso come vettore N -dimensionale:

$$\begin{pmatrix} \varphi_{1,m} \\ \varphi_{2,m} \\ \vdots \\ \varphi_{N,m} \end{pmatrix}$$

- $|\phi\rangle$: funzione d'onda MB formata dal prodotto antisimmetrizzato di M diversi orbitali di singola particella, che può essere scritta come un determinante di Slater:

$$|\phi\rangle \equiv \hat{\varphi}_1^\dagger \hat{\varphi}_2^\dagger \dots \hat{\varphi}_M^\dagger |0\rangle \quad (71)$$

ove l'operatore $\hat{\varphi}_m^\dagger \equiv \sum_i c_i^\dagger \varphi_{i,m}$ crea un elettrone nell' m -esimo orbitale a singola particella φ_m .

- Φ : rappresentazione matriciale di un determinante di Slater $|\phi\rangle$ di dimensioni $N \times M$ con elementi di matrice $\Phi_{ij} = \varphi_{ij}$ in modo tale che ogni colonna rappresenti un orbitale di singola particella φ_m specificato dal suo vettore N -dimensionale:

$$\Phi \equiv \begin{pmatrix} \varphi_{1,1} & \varphi_{1,2} & \dots & \varphi_{1,M} \\ \varphi_{2,1} & \varphi_{2,2} & \dots & \varphi_{2,M} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{N,1} & \varphi_{N,2} & \dots & \varphi_{N,M} \end{pmatrix}$$

- $|\psi\rangle$: funzione d'onda MB generalmente costituita da una combinazione di determinanti di Slater

Andiamo ora ad esporre alcune proprietà dei determinanti di Slater, considerando che saranno gli oggetti con cui lavoreremo all'interno del metodo CPMC.

Dati due determinanti di Slater non ortogonali $|\phi\rangle$ e $|\phi'\rangle$, il loro integrale di overlap è il determinante del prodotto delle due matrici rappresentative:

$$\langle \phi | \phi' \rangle = \det(\Phi^\dagger \Phi') \quad (72)$$

Un operatore esprimibile nella forma

$$\widehat{B} = \exp \left(\sum_{ij} c_i^\dagger U_{ij} c_j \right) \quad (73)$$

applicato a un determinante di Slater porta ad un altro determinante di Slater, $\widehat{B}|\phi\rangle = |\phi'\rangle$, o analogamente in rappresentazione matriciale, $B\Phi = e^U \Phi = \Phi'$ con U matrice quadrata $N \times N$ con elementi U_{ij} , e B matrice quadrata $N \times N$.

Il valore d'aspettazione di un operatore \widehat{O} rispetto a una coppia di determinanti di Slater non ortogonali è definito come:

$$\overline{\langle \widehat{O} \rangle} \equiv \frac{\langle \phi | \widehat{O} | \phi' \rangle}{\langle \phi | \phi' \rangle} \quad (74)$$

ove abbiamo usato la barra per distinguerlo dal vero valore d'aspettazione (9), che è proprio ciò che si vuole calcolare coi metodi QMC. L'esempio più semplice dell'eq. (74) è la funzione di Green di singola particella

$$G_{ij} \equiv \frac{\langle \phi | c_i c_j^\dagger | \phi' \rangle}{\langle \phi | \phi' \rangle} = \overline{\langle c_i c_j^\dagger \rangle} = \delta_{ij} - [\Phi' (\Phi^\dagger \Phi')^{-1} \Phi^\dagger]_{ij} . \quad (75)$$

Data la funzione di Green è possibile calcolare il valore d'aspettazione dell'eq. (74) per la maggior parte degli operatori. Per esempio, per un operatore a due corpi $\widehat{O} = \sum_{ijkl} O_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l$, l'eq. (74) può essere calcolata, definita $G' \equiv I - G$, tramite:

$$\overline{\langle \widehat{O} \rangle} = \sum_{ijkl} O_{ijkl} (G'_{jk} G'_{il} - G'_{ik} G'_{jl}) . \quad (76)$$

Per concludere questa sezione riscriviamo l'Hamiltoniano dell'eq. (6) (in approssimazione di Born-Oppenheimer e con gli indici di spin omessi) in seconda quantizzazione utilizzando come base gli stati di singola particella, in totale N , dividendo la parte ad un corpo T , che comprende l'energia cinetica e il potenziale esterno che consideriamo non locale, e la parte a due corpi V , che tiene conto dell'interazione tra le particelle:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 = \sum_{i,j}^N T_{ij} c_i^\dagger c_j + \sum_{i,j,k,l}^N V_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l . \quad (77)$$

7 Bibliografia

- [1] R. Martin, *Electronic Structure: Basic theory and practical methods*, (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004)
- [2] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253, (1999)
- [3] S. Y. Savrasov, G. Kotliar and E. Abrahams, *Nature* **410**, 793 (2001)
- [4] A. Lichtenstein, M. Katsnelson and G. Kotliar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067205 (2001)
- [5] K. Held, A. McMahan and R. Scalettar, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 276404 (2001)
- [6] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
- [7] H. Nguyen, H. Shi, J. Xu and S. Zhang, *Comput. Phys. Commun.* **185**, 3344 (2014)
- [8] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 159 (1963)
- [9] J. Kanamori, *Prog Theor. Phys.* **30**, 275 (1963)
- [10] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. A* **276**, 237 (1963)
- [11] H. Tasaki, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 4353 (1998)
- [12] K. E. Schmidt and M. H. Kalos, in K. Binder (ed.): *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics* (Springer, 1984)
- [13] E. Y. Loh Jr, J. E. Gubernatis, R. T. Scalettar, S. R. White, D. J. Scalapino and R. L. Sugar, *Phys. Rev. B* **41**, 9301 (1990)
- [14] S. Zhang: *Constrained path Monte Carlo for fermions* in M.P. Nightingale and C.J. Umrigar (eds.): *Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry* (Kluwer Dordrecht, 1999)
- [15] N. Metropolis, *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, 247 (1949)
- [16] F. Mentch and J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975)
- [17] J. W. Moskowitz, K. E. Schmidt, M. A. Lee and M. H. Kalos, *J. Chem. Phys.* **77**, 349 (1982)
- [18] D. M. Ceperley and M. H. Kalos in K. Binder (ed.): *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer Verlag, 1979)
- [19] P. L. Silvestrelli, *Auxiliary Field Quantum Monte Carlo for systems with repulsive Coulomb interactions*, PhD, Sissa, Scuola internazionale superiore di studi avanzati (1992)
- [20] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [21] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder and W. A. Lester Jr, *J. Chem. Phys.* **77**, 5593 (1982)

- [22] W. M. C. Foulkers, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001)
- [23] B. L. Hammond, *A quantum Monte Carlo program for the electronic structure of atoms and molecules*, PhD, University of California, Berkeley, 1998.
- [24] M. H. Kalos, D. Levesque and L. Verlet, *Phys. Rev. A* **9**, 2178 (1974)
- [25] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **63**, 1499 (1975)
- [26] R. L. Stratonovich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1115**, 1097 (1957)
- [27] J. Hubbard, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 77 (1959)
- [28] S. Zhang, *Auxiliary-field quantum Monte Carlo for correlated electron systems* in E. Pavarini, E. Koch, U. Schollwöck (eds.): *Emergent Phenomena in Correlated Matter Modeling and Simulations*, vol. 3 (Forschungszentrum Jülich, 2013)
- [29] R. Blankenbecler, D. J. Scalapino and R. L. Sugar, *Phys. Rev. D* **24**, 2278 (1981)
- [30] P. L. Silvestrelli, S. Baroni and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1148 (1993)
- [31] S. B. Fahy and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3437 (1990)
- [32] S. Zhang, J. Carlson and J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3652 (1995)
- [33] S. Zhang, J. Carlson and J. E. Gubernatis, *Phys. Rev. B* **55**, 7464 (1997)
- [34] S. Zhang, *Comput. Phys. Commun.* **127**, 150 (2000)
- [35] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale and K. J. Runge, *J. Chem. Phys.* **99**, 2865 (1993)
- [36] J. Carlson, J. E. Gubernatis, G. Ortiz and S. Zhang, *Phys. Rev. B* **59**, 12788 (1999)
- [37] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B*, **31**, 4403 (1985)
- [38] C. C. Chang and S. Zhang, *Phys. Rev. B* **78**, 165101 (2008)
- [39] C. Lin, F. H. Zong and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. E* **64**, 016702 (2001)
- [40] M. C. Buonaura and S. Sorella, *Phys. Rev. B* **57**, 11446 (1998)
- [41] N. Furukawa and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 3331 (1992)
- [42] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968)
- [43] S. Zhang, *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, Sénéchal, David, Tremblay, Andre-Marie, Bourbonnais, Claude, (Springer 2003)
- [44] S. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2777 (1999)
- [45] S. Zhang, *Comput. Phys. Commun.* **127**, 150 (2000)
- [46] M. N., A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)

- [47] S. E. Koonin and D. Meredith in Addison-Wesley (eds.): *Computational Physics: Fortran Version* (1998)
- [48] M. H. Kalos and P. A. Whitlock: *Monte Carlo Methods* Vol 1 (Wiley, 1986)

8 Ringraziamenti

Ultima pagina dell'ultima versione dell'ultima fatica dell'ultima laurea.

E quindi, un po' per dovere un po' per piacere vado a ringraziare chi mi ha accompagnato e sostenuto fino a qui..consapevole che non sarà qui che cercheranno e troveranno la mia gratitudine ma nella vita quotidiana che, spero il più a lungo possibile, passeremo assieme.

Ringrazio la mia famiglia. La sensibilità e la dolcezza di mia madre e la visione razionale e mai sufficiente con cui mio padre mi ha spinto a sondare il mondo. Nonostante sia un riassunto dei loro difetti, hanno fatto un buon lavoro nel cercare di rimediare a questo fardello di cui sono principale causa. Ringrazio la nonna, il suo ostinato desiderio di comprendere il mio mondo, dallo studio alle passioni e ai valori, e il mio vecchio fratellone che, lanciato sulla via del successo ma attento e curioso dell'altro verso della freccia, riceverà il testimone di controllare, ogni tanto, in che situazione complicata sono andata a cacciarmi.

Ringrazio le amiche, quelle che hanno preso altre strade e quelle che invece ancora mi sopportano. Le ringrazio per le lunghe chiacchierate, per me pane della vita, e mi scuso per tutte le volte che ho impedito loro di seguire i miei discorsi perché sfornati come matricose. Ringrazio il compagno di università che, per primo, mi ha sbattuto in faccia il “non importa cosa fai, ma con chi lo fai”, e grazie al quale ho cominciato a vedere il mondo sotto una luce completamente diversa. Ringrazio un compagno di vita, che mi ha tenuto per mano stringendola forte e che ha saputo essere spesso il mio punto d'appoggio e equilibrio.

Infine ringrazio il mio relatore, la sua velocità e disponibilità che in quest'ultimo mese hanno contribuito al portare a termine questo lavoro, e i sistemisti che, mi stupivo ogni volta, hanno sempre avuto la sensibilità di non ridermi in faccia ascoltando le mie stupide domande e che mi hanno permesso di entrare nel magico mondo dei terminali.

Ringrazio tutti quelli che hanno contribuito a farmi diventare la persona che sono, i compagni di vita di scuola di festa di baracca di strada di lavoro di casa di viaggio di lotta.

Ringrazio chi mi sta affianco.