



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی فیزیک

**استفاده از روش مونت کارلوی کوانتومی
برای حل معادله شرودینگر**

استاد راهنما

دکتر سیف‌اله جلیلی

نگارش

بهار خرازیان

آذر ماه

۱۳۸۸

Abstract

In this thesis the hydrogen bonding in water-methanol system has been studied. Since there are two configurations in water-methanol complexes, AIM theory has been utilized out in order to distinguish more stable complex. Using these computations, it was indicated that the complex in which water is hydrogen bond donor is more stable. The structure of complex corresponding monomers has been optimized with B3LYP/6-31++G** method. Time dependent Hartree-Fock computations have been implemented on the optimized structure. Wave function has been optimized by variance minimization and variational Monte Carlo computations. The calculated energy was close to the experimental value. Electron-electron and electron-nucleus interaction have been included in Jastrow factor and since quantum Monte Carlo computation is time consuming, Hartree-Fock pseudopotential has been used. The calculated binding energy is 0.05 hartree. Another calculated variable is dipole moment which was in agreement with experimental value. Furthermore, hydrogen bond energy has calculated at different O...H and O...O distances and the best interaction distance has been found using the energy minimum structure.

Keywords: Quantum Monte Carlo, Variational Monte Carlo, Hydrogen bond, AIM theory, water-methanol complexes

پیش‌گفتار.....	۱
۱ شبیه‌سازی مونت کارلو.....	۲
۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ روش‌های ساختار الکترونی.....	۲
الف) نظریه هارتری-فاک.....	۳
ب) ورای هارتری-فاک.....	۴
پ) نظریه تابعی دانسیته.....	۵
۳-۱ روش‌های مونت کارلوی کوانتومی.....	۷
الف) روش مونت کارلو.....	۱۰
ب) مونت کارلوی تغییری.....	۱۴
پ) مونت کارلوی نفوذی.....	۱۸
۱-۴ تابع موج آزمایشی.....	۳۱
الف) مقدمه.....	۳۱
ب) تابع موج اسلیتر-جسترو.....	۳۱
پ) دترمینان اسلیتر.....	۳۴
ت) فاکتور جسترو.....	۳۵
ث) اسپین.....	۳۹
۵-۱ بهینه کردن تابع موج.....	۴۱
۶-۱ شبه‌پتانسیل‌ها.....	۴۴
الف) شبه‌پتانسیل‌های غیر محلی.....	۴۴
ب) پتانسیل‌های قطبش مغزه.....	۴۶

۴۷	پ) شبه‌پتانسیل در مونت کارلوی تغییری
۴۹	ت) شبه‌پتانسیل‌های در مونت کارلوی نفوذی
۵۰	ث) شبه‌پتانسیل‌های غیر محلی دیگر
۵۲	۲ پیوند هیدروژنی
۵۲	۱-۲ مقدمه
۵۳	۲-۲ پارامترها و تعاریف ساختاری مربوط به پیوند هیدروژنی
۵۴	۳-۲ پارامترها و تعریف مربوط به انرژی پیوند هیدروژنی
۵۶	۴-۲ طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی
۶۰	۵-۲ مطالعه پیوندهای هیدروژنی با استفاده از نظریه اتم‌ها در مولکول‌ها
۶۰	الف) مقدمه
۶۲	ب) نظریه AIM و پیوند هیدروژنی
۶۳	۳ نتایج و بحث
۶۳	۱-۳ مقدمه
۶۴	۲-۳ روش محاسبات
۶۶	۱-۳ نتایج و بحث
۶۶	الف) ساختارها
۶۷	ب) تجزیه و تحلیل AIM
۷۰	پ) محاسبات مونت کارلوی کوانتومی تغییری
۸۱	۴-۳ جمع‌بندی
۸۳	مراجع

- جدول ۱-۲ خواص پیوندهای هیدروژنی قوی، متوسط و ضعیف ۵۷
- جدول ۲-۲ دو روش طبقه‌بندی پیوندهای هیدروژنی ۵۹
- جدول ۳-۲ مقایسه چهار نوع نقطه بحرانی ۶۱
- جدول ۱-۳ پارامترهای هندسی بهینه شده (بر حسب آنگترم و درجه) برای دو کمپلکس در سطح محاسباتی $B3LYP/6-31++G^{**}$ ۶۶
- جدول ۲-۳ خواص محاسبه شده نقاط بحرانی به روش $B3LYP/6-31++G^{**}$ ۶۸
- جدول ۳-۳ جمعیت الکترونی اتم هیدروژن برای دو کمپلکس و مونومرهای مربوط به آن‌ها ۶۹
- جدول ۴-۳ انرژی‌های اتمی کل برای اتم هیدروژن در دو کمپلکس و مونومرهای آن‌ها ۶۹
- جدول ۵-۳ ممان دو قطبی اتم هیدروژن در پیوند هیدروژنی دو کمپلکس و مونومرهای آن‌ها. ۷۰
- جدول ۶-۳ حجم اتمی اتم هیدروژن در پیوند هیدروژنی در دو کمپلکس و مونومرهای آن‌ها .. ۷۰
- جدول ۷-۳ انرژی مونت کارلوی تغییری مولکول‌های آب و متانول و کمپلکس ۷۱
- جدول ۸-۳ انرژی کل آب با روش‌های مختلف آغازین ۷۲
- جدول ۹-۳ انرژی کل مولکول متانول ۷۳
- جدول ۱۰-۳ انرژی کمپلکس آب- متانول ۷۴
- جدول ۱۱-۳ ممان دو قطبی محاسبه شده برای مولکول‌های آب و متانول با روش‌های آغازین ... ۷۶
- جدول ۱۲-۳ ممان دو قطبی محاسبه شده کمپلکس آب- متانول ۷۷

- شکل ۱-۱ تکامل تدریجی پیکربندی در روش مونت کارلوی نفوذی ۲۳
- شکل ۲-۱ توزیع دانسیته پیکربندی اولیه و نهایی پیکربندها برای شبیه‌سازی مونت کارلوی نفوذی ذره در جعبه..... ۲۸
- شکل ۳-۱ تجزیه تابع موج اولیه به دو جزء نامنفی ۲۹
- شکل ۴-۱ توابع همبستگی جفتی اسپین- موازی و اسپین غیر موازی محاسبه شده با استفاده از تقریب هارتری- فاک برای یک گاز الکترونی سه بعدی ۳۳
- شکل ۱-۲ تعریف پارامترهای هندسی در پیوند هیدروژنی..... ۵۳
- شکل ۲-۲ یک پیوند هیدروژنی دو شاخه..... ۵۴
- شکل ۳-۲ پتانسیل پیوند هیدروژنی نسبت به فاصله ۵۵
- شکل ۱-۳ ساختار دو کمپلکس آب- متانول ۶۴
- شکل ۲-۳ نمودارهای مولکولی برای دو کمپلکس-کره‌های کوچک قرمز و خطوط به ترتیب نشان دهنده نقاط بحرانی پیوند و مسیرهای پیوند هستند..... ۶۷
- شکل ۳-۳ نمودار انرژی بعد از حرکت هر پیکربندی در مولکول آب ۷۳
- شکل ۴-۳ نمودار انرژی بعد از حرکت هر پیکربندی در مولکول متانول ۷۴
- شکل ۵-۳ نمودار انرژی بعد از حرکت هر پیکربندی در کمپلکس آب- متانول ۷۵
- شکل ۶-۳ نمودار فاصله O-O بر حسب انرژی..... ۷۸
- شکل ۷-۳ نمودار فاصله H \cdots O بر حسب انرژی..... ۷۸
- شکل ۸-۳ انرژی موضعی مولکول آب، الف) تابع موج اسلیتر ب) تابع موج اسلیتر-جسترو..... ۷۹
- شکل ۹-۳ خطای استاندارد در انرژی متوسط مولکول آب..... ۸۰
- شکل ۱۰-۳ خطای استاندارد در انرژی متوسط مولکول متانول..... ۸۱

شکل ۳-۱۱ خطای استاندارد در انرژی متوسط کمپلکس آب-متانول ۸۱

bond critical point	BCP
core polarization potential	CPP
effective core potential	ECP
local density approximation	LDA
local spin-density approximation	LSDA
ring critical point	RCP

پیش گفتار

پیش‌گفتار

از شبیه‌سازی‌های آغازین برای محاسبه ساختار الکترونی اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود. از آنجا که در همه این روش‌ها تقریب‌های به کار برده شده است در نتیجه در نتایج به دست آمده خطاهایی وجود دارد. بنابراین از روش‌های مونت‌کارلوی کوانتومی استفاده می‌کنیم. این روش به حل معادله شرودینگر به دقیق‌ترین روش می‌پردازد و انتگرال‌های چندگانه‌ای که در حل معادله شرودینگر ظاهر می‌شوند را با روش نمونه‌برداری تصادفی و با استفاده از الگوریتم متروپولیس حل می‌کند که روش مونت‌کارلوی کوانتومی شامل دو روش تغییری و نفوذی است. که در هر دو روش دقت نتیجه به دقت تابع موج مورد نظر بستگی دارد. در این روش زمان مورد نیاز برای محاسبه انرژی متناسب با N^3 است و بهترین روش‌ها برای محاسبه انرژی روش‌های مونت‌کارلوی کوانتومی است زیرا مزیت خاصیت واریانس صفر را دارند.

تحقیق در زمینه پیوند هیدروژنی و بررسی ماهیت آن در ساختارهای شیمی و زیست‌شناسی همیشه وجود داشته است. با استفاده از روش مونت‌کارلوی تغییری پیوند هیدروژنی در دایمر آب - متانول را مورد بررسی قرار گرفته است که این دایمر می‌تواند نمونه‌ای از پیوندهای هیدروژنی در دایمر آب- کربوهیدرات‌ها باشد و از آنجا که این دایمر با استفاده از روش‌های آغازین مورد بررسی قرار گرفته است [1] نتایج حاصل از این روش‌ها با روش مونت‌کارلوی کوانتومی مقایسه شده است.

این پایان‌نامه در سه بخش نوشته شده است که در بخش اول خلاصه‌ای از روش‌های ساختار الکترونی و روش مونت‌کارلو و سپس روش‌های مونت‌کارلوی کوانتومی و جزئیات آن شرح داده شده است. در بخش دوم مقدمه‌ای درباره پیوند هیدروژنی و تئوری اتم‌ها در مولکول‌ها توضیح داده شده است و در بخش آخر نتایج و محاسبات گزارش شده است.

فصل اول

شبه‌سازی مونت کارلوی کوانتومی

۱-۱ مقدمه

فرمول‌بندی و پیشرفت نظریه کوانتومی در نیمه نخست قرن بیستم منجر به انقلاب بزرگی در درک ما از فیزیک بنیادی شده است. نظریه کوانتومی قدرت پیش‌بینی و دقت شگفت‌انگیزی را نشان داده است. اهمیت نظریه کوانتومی در علوم محض و کاربردی کاملاً پذیرفته شده است. برای مدل‌سازی فرایندها و مواد واقعی، باید معادله‌های مکانیک کوانتومی حل شوند. متأسفانه، معادله شرودینگر که معادله اساسی در مکانیک کوانتومی است، برای همه مواد به‌طور تحلیلی قابل حل نیست [۱].

۲-۱ روش‌های ساختار الکترونی

یکی از چالش‌های بزرگ در فیزیک، تعیین دقیق جواب معادله شرودینگر چند الکترونی است. از آنجاکه جرم یک الکترون در مقایسه با هسته خیلی کوچک است (نسبت جرم الکترون به هسته تقریباً برابر 10^{-5} - 10^{-3} است)، با تقریب خوبی می‌توان دینامیک الکترون‌ها و هسته‌ها را جدا کرد. در تقریب بورن-اپنهاایمر، تابع موج چند الکترونی و انرژی با حل معادله شرودینگر مستقل از زمان با فرض ثابت بودن موقعیت هسته‌ها به‌دست می‌آید. هامیلتونی نانسیتی بورن-اپنهاایمر به‌صورت زیر است.

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{z_\alpha}{|r_i - d_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1-1)$$

هارتری، فاک و اسلیتر^۱ نشان دادند [۲-۴] که جایگزین کردن سیستمی از الکترون‌های برهمکنش‌کننده با سیستمی که در آن الکترون‌ها به‌طور مستقل در یک میدان خودسازگار حرکت می‌کنند، منطقی است. کولسون^۲ و فیشر^۳ در سال ۱۹۴۹ نشان دادند که توابع موج هیتلر-لانندن^۴ و هارتری-

¹ Slater

² Coulson

³ Fischer

⁴ Heitler-London

فاک به ترتیب در حد همبستگی قوی و ضعیف الکترونی، توابع دقیقی هستند [۵] و یک تابع موج صحیح بایستی حدواسطی از این دو هامیلتونی باشد. از آنجا که همبستگی الکترونی در بیش‌تر سیستم‌ها ضعیف است، تابع موج هاتری فاک نقطه شروع خوبی برای گسترش نظریه اوربیتال مولکولی بوده است.

روش‌های هاتری-فاک و نظریه تابعی دانسیته برای استفاده در روش مونت کارلوی کوانتومی (که در ادامه توضیح داده می‌شود) بسیار مناسب هستند، زیرا اساس روش مونت کارلوی کوانتومی پیدا کردن تقریب مناسبی برای تابع موج چند الکترونی است و این تابع معمولاً با استفاده از اوربیتال‌های تک الکترونی حاصل از محاسبات هارتری-فاک یا تابعی دانسیته، ساخته می‌شود.

الف) نظریه هاتری - فاک

تقریب هاتری-فاک [۳,۴] ساده‌ترین نظریه است که تقارن جایگشتی^۱ تابع موج را به‌طور صحیح وارد می‌کند. تابع موج چند الکترونی باید نسبت به تعویض ذرات نامتقارن باشد. یعنی

$$\psi(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_i, \dots, \mathbf{X}_j, \dots) = -\psi(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_j, \dots, \mathbf{X}_i, \dots) \quad (۲-۱)$$

که $\mathbf{X}_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$ مختصات فضایی و اسپینی الکترون را نشان می‌دهد.

نامتقارن بودن تابع موج سبب می‌شود که هیچ دو الکترونی اعداد کوانتومی یکسان نداشته باشند که همان اصل طرد پائولی^۲ است. ساده‌ترین تابع موج با خاصیت نامتقارن، یک دترمینان اسلیتر است:

$$D(\mathbf{X}) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{x}_1) & \Psi_1(\mathbf{x}_2) & \Psi_1(\mathbf{x}_3) & \dots & \Psi_1(\mathbf{x}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{x}_1) & \Psi_2(\mathbf{x}_2) & \Psi_2(\mathbf{x}_3) & \dots & \Psi_2(\mathbf{x}_N) \\ \Psi_3(\mathbf{x}_1) & \Psi_3(\mathbf{x}_2) & \Psi_3(\mathbf{x}_3) & \dots & \Psi_3(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\mathbf{x}_1) & \Psi_N(\mathbf{x}_2) & \Psi_N(\mathbf{x}_3) & \dots & \Psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (۳-۱)$$

^۱ permutation symmetry

^۲ Pauli exclusion principle

که $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ مختصات تمام الکترون‌هاست. در بسیاری از موارد اوربیتال‌های تک ذره ای به صورت حاصل ضرب فاکتورهای فضایی و اسپینی در نظر گرفته می‌شود:

$$\Psi_i(\mathbf{x}_i) = \Psi_i(\mathbf{r}_i)\delta_{\sigma_i\sigma_j} \quad (۴-۱)$$

اگر $\sigma_i = \sigma_j$ باشد، $\delta_{\sigma_i\sigma_j} = 1$ است، در غیر این صورت برابر صفر است. اگر دترمینان شامل N_\uparrow اوربیتال با اسپین \uparrow و $N_\downarrow = N - N_\uparrow$ با اسپین \downarrow باشد، ویژه تابعی از \hat{S}_z با ویژه مقدار $\frac{(N_\uparrow - N_\downarrow)}{2}$ است. تابع موج حالت پایه واقعی در یک سیستم دارای برهمکنش را نمی‌توان با یک دترمینان اسلیتر تنها نشان داد، اما دترمینان اسلیتر می‌تواند به عنوان یک تابع آزمایشی تغییری استفاده شود. اگر این تابع آزمایشی به وسیله حداقل کردن مقدار چشم‌داشتی هامیلتونی نسبت به اوربیتال‌های $\Psi(\mathbf{r})$ بهینه شود، معادله خود سازگار هارتری-فاک به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) = & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) \\ & + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) \\ & - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (۵-۱)$$

پتانسیل یونی عبارت است از:

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\alpha}|} \quad (۶-۱)$$

ب) ورای هاتری-فاک^۱

نظریه هاتری-فاک تک دترمینانی، اثرات تعویض که از نامتقارن بودن تابع موج چند الکترونی ذرات ناشی می‌شود را وارد می‌کند، اما اثرات همبستگی که به وسیله دافعه کولنی الکترون-الکترون به وجود می‌آید را شامل نمی‌کند. انرژی‌های همبستگی کسر کوچکی از انرژی کل هستند، با این حال، ممکن است خیلی مهم باشند.

^۱ post Hartree- Fock

در یک روش ورای هاتری- فاک، انرژی همبستگی را می‌توان با استفاده از ترکیب خطی دترمینان‌ها وارد کرد. با این حال، مشکل اصلی استفاده از این بسط آن است که برای توصیف دقیق توابع موج چند الکترونی، تعداد زیادی از دترمینان‌ها مورد نیاز است. دو دلیل برای همگرایی ضعیف این بسط‌ها وجود دارد. دلیل اول که در مورد هر دو سیستم‌های بزرگ و کوچک به یک اندازه اهمیت دارد، آن است که برای توصیف ناپیوستگی پیک مانند گرادیان که در هنگام یکسان شدن موقعیت دو الکترون ایجاد می‌شود، دترمینان‌های زیادی لازم است. دلیل دوم آن است که تعداد دترمینان‌ها خیلی سریع با افزایش اندازه سیستم مورد نظر افزایش می‌یابد.

در یک محاسبه برهمکنش پیکربندی^۱ کامل، تمام دترمینان‌هایی که ممکن است از اوربیتال‌های مولکولی محاسبه شده با یک مجموعه پایه خاص، تشکیل شود، شامل می‌شود. برای مثال، اگر سیستم دارای N الکترون باشد که حالت‌های انتخاب شده از مجموعه‌ای از $2N$ اوربیتال مولکولی را اشغال می‌کنند، تعداد کل دترمینان‌های اسلیتر N الکترونی برای مقادیر بزرگ N عبارت است از:

$$\frac{(2N)!}{N!N!} \cong \frac{e^{2N \ln 2N}}{e^{2N \ln N}} = e^{2N \ln 2} \quad (7-1)$$

یکی از راه‌های کاهش هزینه محاسبات، آن است که تنها دترمینان‌های مهم در نظر گرفته شود. به‌عنوان مثال، در روش برهمکنش پیکربندی یکتایی و دوتایی، برانگیختگی اول و دوم وارد می‌شود و هزینه محاسبات به‌صورت N^6 است.

پ) نظریه تابعی دانسیته

امروزه استفاده از نظریه تابعی دانسیته برای محاسبه خصوصیات الکترونی جامدات و مولکول‌های بزرگ، بسیار متداول شده است. نظریه تابعی دانسیته به‌طور کلی بر اساس نظریه هوهنبرگ-کان^۲ است، که براساس آن، خصوصیات حالت پایه یک سیستم چند الکترونی با حداقل کردن یک تابعی

¹ configuration interaction

² Hohenberg-Kohn

$E[n(\mathbf{r})]$ از دانسیته تعداد الکترون $n(\mathbf{r})$ به دست می‌آید. حداقل مقدار تابعی، انرژی حالت پایه دقیق است، و زمانی به دست می‌آید که $n(\mathbf{r})$ دانسیته دقیق حالت پایه باشد.

کان و شم^۱ [۶] یک سیستم بدون برهمکنش کمکی با دانسیته الکترونی مشابه با سیستم واقعی، در نظر گرفتند. این سیستم آن‌ها را قادر ساخت تا بتوانند دانسیته الکترونی سیستم با برهمکنش را بر حسب توابع موج تک الکترونی سیستم بدون برهمکنش بیان کنند:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (۸-۱)$$

و تابعی انرژی هوهنبرگ-کان به صورت زیر بیان می‌شود
(۹-۱)

$$E[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$$

که جمله‌های سمت راست این معادله به ترتیب عبارتند از انرژی جنبشی سیستم بدون برهمکنش با دانسیته الکترونی $n(\mathbf{r})$ ، انرژی برهمکنش با پتانسیل یونی، انرژی هارتری و انرژی همبستگی-تعویض. معادله بالا را می‌توان به عنوان تعریف انرژی همبستگی-تعویض $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ در نظر گرفت که مقدار دقیق آن مشخص نیست و باید تقریب زده شود.

با حداقل کردن تابعی انرژی کل (معادله بالا)، کان و شم نشان دادند که می‌توان تابع موج حالت پایه، و از آن جا دانسیته تعداد و انرژی را محاسبه کرد. به این منظور، مجموعه خود سازگار معادلات زیر حل می‌شود:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}\right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (۱۰-۱)$$

که پتانسیل هارتری عبارت است از

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (۱۱-۱)$$

و پتانسیل همبستگی-تعویض برابر است با

¹ Sham

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (12-1)$$

بهترین تقریب برای $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ تقریب دانسیته محلی^۱ است:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (13-1)$$

که $\epsilon_{xc}^{hom}(n)$ انرژی تعویض-همبستگی به‌ازای هر الکترون در یک گاز الکترونی همگن با دانسیته ثابت $n = n(\mathbf{r})$ است. این تقریب، هنگامی که دانسیته الکترونی تقریباً همگن باشد، کاملاً دقیق است، و با کمال تعجب، برای سیستم‌هایی که توزیع الکترونی آن‌ها بسیار غیر همگن است (مانند سطوح و مولکول‌ها) نیز بسیار خوب کار می‌کند. برای سیستم‌های اسپین-قطبیده تقریب مشابهی به‌کار برده شده که به‌عنوان تقریب دانسیته اسپینی محلی^۲ شناخته می‌شود. تقریب دانسیته محلی و تقریب دانسیته اسپینی محلی در توسعه نظریه دانسیته تابعی نقش داشته‌اند. در مواردی که LDA به اندازه کافی دقیق نیست، بهتر است سعی کنیم که $E_{xc}(n(\mathbf{r}))$ را برحسب دانسیته محلی و گرادیان آن تقریب بزنیم.

علیرغم کارایی محاسباتی بیش‌تر، نتایج به‌دست آمده از بهترین تقریب‌های مورد استفاده برای تابعی‌های انرژی همبستگی-تعویض، هنوز به‌اندازه یک مرتبه بزرگی نسبت به نتایج مونت کارلوی کوانتومی (بخش بعد) خطا دارد. بنابراین، در کاربردهای دقیق (مانند محاسبه تفاوت‌های انرژی بین ایزومرها و انرژی بستگی) بهتر است از روش‌های مونت کارلوی کوانتومی استفاده شود.

۳-۱ روش‌های مونت کارلوی کوانتومی

در گذشته حل معادله شرودینگر سه‌بعدی که برهمکنش الکترون‌ها در جامدات را توصیف می‌کند مشکل بود. با این حال، با استفاده از روش مونت کارلوی کوانتومی می‌توان این کار را انجام داد. مونت کارلوی کوانتومی، روشی برای محاسبه خصوصیات فیزیکی مواد حقیقی است. واژه مونت کارلوی کوانتومی، چندین روش بر اساس نمونه‌برداری تصادفی را پوشش می‌دهد که ساده-

¹ local density approximation (LDA)

² local spin-density approximation (LSDA)

ترین آن‌ها مونت کارلوی تغییری^۱ است که از روش انتگرالگیری شبه تصادفی برای محاسبه مقادیر چشم‌داشتی برای تابع موج آزمایشی انتخاب شده، استفاده می‌کند. اگر در سیستم ۱۰۰۰ الکترون وجود داشته باشد، انتگرال‌های مورد نیاز ۳۰۰۰ بعدی هستند. برای حل چنین مسائلی، انتگرالگیری مونت کارلو بسیار بهتر از قاعده سیمپسون^۲ است. اما اشکال اصلی روش تغییری آن^۳ است که دقت نتیجه آن به دقت تابع موج آزمایشی بستگی دارد. روش دیگر، مونت کارلوی نفوذی^۳ است که این مشکلات را ندارد. مشخص شده است که هر دو روش مقادیر چشم‌داشتی دقیقی را برای حالت پایه محاسبه می‌کنند و حتی اطلاعاتی در مورد حالت‌های برانگیخته خاص به ما می‌دهند.

روش‌های مونت کارلوی کوانتومی تغییری و نفوذی روش‌های مورد استفاده برای مطالعه مدل‌های پیوسته از الکترون‌ها در جامدات هستند و برای سیستم‌های دیگر از روش‌های دیگری استفاده می‌شود. مونت کارلوی میدان-کمکی^۴ [۷] اغلب برای هامیلتونی‌های مدل، مانند مدل هوبارد^۵ استفاده می‌شود. مونت کارلوی انتگرال-مسیر^۶ [۹،۸]، روش مورد استفاده برای سیستم‌های بوزونی مانند هلیم مایع است. این دو روش مونت کارلوی کوانتومی برای شبیه‌سازی برهمکنش الکترون‌ها در یک دمای معین استفاده می‌شود و برای مطالعه جامدات حقیقی نیز قابل تعمیم است.

دانسکر^۷ و کاک^۸ سال‌ها پیش از یک نوع روش مونت کارلو برای سیستم‌های چند فرمیونی استفاده کردند [۱۰]. با این حال، الگوریتم آن‌ها برای پتانسیل‌های نامقید مانند برهمکنش کولنی نامناسب بود. سپس کالوس^۹ روش مونت کارلوی تابع گرین را توسعه داد و با وارد کردن مفهوم

^۱ variational Monte Carlo

^۲ Simpson

^۳ diffusion Monte Carlo

^۴ auxiliary-field

^۵ Hubbard model

^۶ path-integral

^۷ Donsker

^۸ Kac

^۹ Kalos

نمونه‌برداری بااهمیت (بخش ۱-۳ الف)، کارایی این روش را به میزان زیادی افزایش داد. الگوریتم مونت کارلوی نفوذی که در این بخش توضیح داده می‌شود، را می‌توان تقریبی مناسب و دقیق برای الگوریتم مونت کارلو تابع گرین دانست [۱۲، ۱۱]. نمونه‌برداری بااهمیت در الگوریتم مونت کارلوی نفوذی به‌وسیله گریم^۱ و استورر^۲ معرفی شد [۱۳].

از آنجا که تابع موج چند الکترونی خاصیت فرمیونی دارد، بایستی نواحی مثبت و منفی داشته باشد. در نتیجه علامت فرمیون یک مشکل در روش‌های مونت کارلوی نفوذی است. تحقیق برای حل دقیق مشکل علامت هنوز هم ادامه دارد. بنابراین، در شبیه‌سازی‌های مونت کارلوی نفوذی برای سیستم‌های بزرگ از تقریب گره-ثابت^۳ استفاده می‌شود. یک تابع موج آزمایشی چند الکترونی انتخاب و برای تعریف یک سطح گرهی آزمایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. (سطح گرهی تابع موج یک سیستم N ذره‌ای، یک سطح $(3N-1)$ -بعدی است که روی آن، تابع موج صفر است و با عبور از آن، تغییر علامت می‌دهد). الگوریتم مونت کارلوی نفوذی گره-ثابت، یک تابع موج چند الکترونی با پایین‌ترین مقدار چشم‌داشتی انرژی ممکن را که با سطح گرهی ثابت سازگار باشد، می‌دهد. نتایج به‌دست آمده دقیق نیستند، مگر اینکه سطح گرهی آزمایشی واقعی باشد. اما، روش گره-ثابت از نظر محاسباتی پایدار است و انرژی محاسبه شده تغییری و اغلب بسیار دقیق است. الگوریتم مونت کارلوی کوانتومی فرمیونی گره-ثابت همراه با نمونه‌برداری بااهمیت، برای اولین بار توسط کپرلی^۴ و آلدرد^۵ برای مطالعه گاز الکترونی به‌کار برده شد [۱۴].

زمان مورد نیاز برای محاسبه انرژی سیستم با دقت مورد نظر با استفاده از روش‌های مونت کارلوی کوانتومی تغییری و نفوذی فرمیونی متناسب با N^3 است. با این حال، به‌دلیل خطای آماری بزرگ که تنها با جذر N کاهش می‌یابد، زمان کلی مورد نیاز برای محاسبات مونت کارلوی کوانتومی بسیار زیاد است. دقت مونت کارلوی کوانتومی نفوذی برای سیستم‌های کوچک خوب

¹ Grimm

² Storer

³ fixed-node approximation

⁴ Ceperley

⁵ Alder

است و معمولاً در حد ۱ کیلو کالری بر مول (معادل $0.4/eV$ الکترون ولت بر مولکول) است. توابع موج آزمایشی دقیق برای دستیابی به دقت بالا در یک زمان محاسبه معقول، مورد نیاز است. اما، کیفیت نتایج به‌دست آمده در روش مونت کارلوی کوانتومی تغییری که دقت کمتری دارد، کاملاً به‌وسیله کیفیت تابع موج آزمایشی تعیین می‌شود.

روش‌های مونت کارلوی کوانتومی تغییری و نفوذی از بهترین روش‌ها برای محاسبه انرژی هستند، زیرا آن‌ها مزیت خاصیت واریانس صفر را دارند. با نزدیک شدن تابع موج آزمایشی به حالت پایه دقیق، افت و خیزهای آماری در انرژی به صفر کاهش می‌یابد. روش‌های مونت کارلوی کوانتومی تغییری و نفوذی برای محاسبات حالت‌های برانگیخته، به‌خوبی تطبیق داده نشده است، اما اغلب به‌طور موفقیت‌آمیزی برای محاسبه خصوصیات حالت برانگیخته اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات به‌کار می‌رود.

الف) روش مونت کارلو

روش‌های مونت کارلو بعد از جنگ جهانی دوم در آزمایشگاه ملی لس‌آلاموس^۱ ابداع شد. در اواخر سال ۱۹۴۶ اولام^۲ برای شبیه‌سازی مسیرهای پرواز نوترون‌ها از نمونه‌برداری تصادفی استفاده کرد و نیومن^۳ در سال ۱۹۴۷ طرحی با جزئیات بیش‌تر را گسترش داد. نام روش مونت کارلو از شهری در موناکو^۴ که به‌خاطر کازینوهایش معروف است، گرفته شده است.

از نمونه‌برداری‌های تصادفی برای حل مسأله عددی استفاده شده است. کلوین^۵ از روشی که ما آن را روش مونت کارلو می‌نامیم، برای مطالعه برخی از جنبه‌های نظریه جنبشی گازها استفاده کرده است. روش مونت کارلو برای تقریب زدن انتگرال‌هایی که نتوانند به‌طور تجزیه‌ای حل شوند به‌کار می‌رود.

^۱ Los Alamos

^۲ Ulam

^۳ Neuman

^۴ Monaco

^۵ Kelvin