

Calcul de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique quantique par la méthode Monte Carlo variationnelle

E. Fromager

1 Introduction

L'objectif du TP est de programmer une méthode Monte Carlo variationnelle (VMC) pour la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant l'oscillateur harmonique quantique unidimensionnel. La précision de la méthode pourra être évaluée précisément puisqu'une solution analytique exacte existe. Notons que l'approche peut être adaptée, par exemple, au calcul de la structure électronique dans les atomes et les molécules.

2 Théorie

L'équation de Schrödinger indépendante du temps décrivant l'état fondamental de l'oscillateur harmonique unidimensionnel s'écrit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\Psi(x) = E\Psi(x), \quad (1)$$

où m et ω désignent la masse de la particule oscillante et la pulsation de l'oscillateur, respectivement. L'équation (1) se simplifie en introduisant les quantités sans unités $\tilde{x} = x\sqrt{m\omega/\hbar}$ et $\tilde{E} = E/(\hbar\omega)$, ainsi que la fonction d'onde $\tilde{\Psi}(\tilde{x}) = (\hbar/m\omega)^{1/4} \times \Psi(x\sqrt{\hbar/m\omega})$, conduisant ainsi à

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\tilde{\Psi}(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} + \frac{1}{2}\tilde{x}^2\tilde{\Psi}(\tilde{x}) = \tilde{E}\tilde{\Psi}(\tilde{x}). \quad (2)$$

Nous enlèverons le symbole "tilde" dans la suite de sorte que l'équation à résoudre s'écrira simplement

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (3)$$

À noter que la solution physique doit être normée soit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x) dx = 1, \quad (4)$$

où $n(x) = \Psi^2(x)$ est la densité de probabilité de présence à la position x .

On définit l'énergie locale $E[\varphi](x)$ associée à une fonction d'onde $\varphi(x)$ quelconque comme suit,

$$E[\varphi](x) = -\frac{1}{2\varphi(x)} \frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}x^2, \quad (5)$$

ainsi que la valeur moyenne de l'énergie,

$$\langle E[\varphi] \rangle = \frac{1}{M} \sum_i^M E[\varphi](x_i), \quad (6)$$

et la variance

$$\text{Var}E[\varphi] = \left(\frac{1}{M} \sum_i^M E^2[\varphi](x_i) \right) - \langle E[\varphi] \rangle^2, \quad (7)$$

où $\{x_i\}_{i=1,2,\dots,M}$ sont des positions choisies aléatoirement. Pour la solution exacte $\Psi(x)$ de l'équation (3), l'énergie locale est indépendante de la position x et égale à l'énergie exacte E de sorte que $\langle E[\Psi] \rangle = E$ et $\text{Var}E[\Psi] = 0$.

3 Monte Carlo variationnel

On considère un jeu particulier de fonctions d'onde dites gaussiennes $\varphi_\alpha(x) = (2\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2}$ où $\alpha > 0$ pour lequel l'énergie locale est obtenue analytiquement,

$$E[\varphi_\alpha](x) = \alpha + x^2 \left(\frac{1}{2} - 2\alpha^2 \right). \quad (8)$$

On souhaite observer numériquement que la solution exacte est bien obtenue pour $\alpha = 1/2$, l'énergie exacte étant égale à $E = 1/2$. On propose ainsi de déterminer l'énergie moyenne et sa variance en fonction de α . Pour ce faire il faut générer les positions aléatoires x_i dans un intervalle $[x_{\min}, x_{\max}]$ à définir, et ce en suivant l'algorithme de Metropolis suivant:

- (1) définir un nombre N de "marcheurs" dont les positions initiales $\{x_m^{\text{ini}}\}_{m=1,\dots,N}$ sont réparties aléatoirement, par exemple, dans l'intervalle $[-0.5, 0.5]$.
- (2) choisir aléatoirement un marcheur et envisager son déplacement $x_m^{\text{old}} \rightarrow x_m^{\text{new}} = x_m^{\text{old}} + \delta \times g$, où δ est un pas de référence à fixer (on pourra commencer avec $\delta = 1$) et g est une variable aléatoire suivant une loi de distribution gaussienne centrée sur zéro, par exemple $e^{-g^2/2}$.
- (3) valider le déplacement si les conditions $x_{\min} \leq x_m^{\text{new}} \leq x_{\max}$ et $\frac{\varphi_\alpha^2(x_m^{\text{new}})}{\varphi_\alpha^2(x_m^{\text{old}})} \geq r$, où r est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1, sont satisfaites.
- (4) Construire la densité de probabilité de présence en introduisant un pas Δx et un tableau $\text{Dens}()$ initialisé à zéro et dont les éléments sont incrémentés comme suit dès lors que la position x_m est visitée par un des marcheurs : $I = \lfloor (x_m - x_{\min})/\Delta x \rfloor$, $\text{Dens}(I) \rightarrow \text{Dens}(I) + 1$. La densité physique est finalement obtenue à la fin du calcul VMC par normalisation : $\text{Dens}(I) \rightarrow \text{Dens}(I) / \left(\sum_J \text{Dens}(J) \Delta x \right)$.

[1] <http://www.physics.buffalo.edu/phy411-506/topic5/topic5-lec1.pdf>