Osnovno stanje klastera helija i spin-polariziranog vodika

Bešlić, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2010

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:738606

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb





IVANA BEŠLIĆ

OSNOVNO STANJE KLASTERA HELIJA I SPIN-POLARIZIRANOG VODIKA

Doktorska disertacija

predložena Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb
2010.

Verzija: srpanj 2010.

Ova je disertacija izrađena na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Splitu, pod vodstvom mentorice prof. dr. sc. Leandre Vranješ Markić i prof. dr. sc. Jordi Boronata s Universitat Politècnica de Catalunya iz Barcelone.

Zahvaljujem se resornom **Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske** na dodjeli novčanih potpora za aktivno sudjelovanje na međunarodnim znanstvenim skupovima. Dobivenim stipendijama financiran je dio troška sudjelovanja na znanstvenim skupovima u Kyotu, Barceloni i Amsterdamu.

Posebno se zahvaljujem **Hrvatskom povjerenstvu za UNESCO pri Ministarstvu kulture Republike Hrvatske** te **L'Oréal ADRIA d.o.o.** za dodjelu stipnedije **"Za žene u znanosti"** u 2009. godini. Dobivenom stipendijom financiran je dio istraživanja ovoga rada.

Uz to se srdačno zahvaljujem i **Nacionalnoj zakladi za znanost SAD-a (U.S. National Science Foundation, I2CAM International Materials Institute Award, Grant No. DMR-0844115)** za dodjelu stipnedije **ICAM-I2CAM "Junior Scientist Travel Award"**, kojom je financijski potpomognuto sudjelovanje na znanstvenom skupu u Chicagu.

Iskrena zahvala i zaposlenicima **Sveučilišnog računskog centra u Zagrebu (SRCE)** na konstantnoj tehničkoj podršci tijekom provođenja računalnih proračuna te kolegama sa **Sveučilišta Johannes Kepler iz Linza** koji su nam omogućili korištenje njihovih računalnih resursa.

Ratnicima svjetlosti posvećen je sav moj trud, moja ljubav i moja zahvalnost. Njih nosim u svom srcu, oni obitavaju u mojim mislima, snaže me u mojim tugama i pomažu mi kada sam slaba. Oni se iskreno raduju mojim pobjedama, a moja radost je i njima radost. Njihova imena ne treba zasebno nabrajati jer znaju oni da su uvijek sa mnom i prepoznaju moju zahvalnost.

Mojim najmilijim Ratnicima svjetlosti, mami i tati te braći i sestrama, ne treba pisati posebnu zahvalu. Znaju oni da je sve moje, zapravo, njihovo.

Vaša Ivana

Ratnik svjetlosti nikad ne zaboravlja zahvalnost. U toku borbe pomagali su mu anđeli; nebeske sile postavile su svaku stvar na svoje mjesto i omogućile mu da pruži najbolje od sebe. Drugovi primijećuju: "Baš ima sreće!" A ratnik, ponekad, postiže znatno više no što mu njegova sposobnost dopušta. I zato, dok zalazi sunce, on kleči i zahvaljuje na Zaštitničkom Plaštu koji ga obavija. Njegova zahvalnost, međutim, ne ograničava se samo na duhovni svijet; on nikad ne zaboravlja prijatelje, jer se njihova krv pomiješala s njegovom na bojnom polju. Jednog ratnika nitko ne treba podsjećati na pomoć koju je primio od drugih; on je i sam dobro pamti i dijeli s drugima nagradu.

Paulo Coelho

"Priručnik za ratnika svjetlosti"

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Kvantni Monte Carlo **6**

2.1 Osnove Monte Carlo metode 6

2.2 Metropolis algoritam 8

2.3 Varijacijski Monte Carlo 11

2.4 Difuzijski Monte Carlo 12

2.4.1 Miješani i čisti estimatori 18

2.4.2 Difuzijski Monte Carlo za fermione 23

2.5 Periodični rubni uvjeti 30

3 Mali miješani klasteri helija **33**

3.1 Odabir probne valne funkcije 34

3.1.1 Miješani klasteri $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_n$ 36

3.1.2 Miješani klasteri $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_n$ 37

3.1.3 Miješani klasteri $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_n$ 38

3.2 Metoda rada 39

3.2.1 Metoda fiksnih i otpuštenih čvorova 39

3.2.2 Uključivanje fermionskih *backflow* korelacija 40

3.2.3 Potencijali interakcije 41

3.2.4 Numerički proračun 43

3.3 Eksperimentalna detekcija malih helijevih klastera 45

3.4 Rezultati 47

4 Čisti i miješani klasteri spin-polariziranog tricija 67

4.1 Odabir probne valne funkcije 68

4.1.1 Čisti klasteri T↓ 70

4.1.2 Miješani klasteri T↓ atoma i jednog atoma D↓ ili H↓ 71

4.1.3 Miješani klasteri T↓ atoma i nekoliko atoma D↓ ili H↓ 71

4.2 Metoda rada 74

4.2.1 Potencijali interakcije 74

4.2.2 Numerički proračun 76

4.3 Rezultati 78

4.3.1 Mali čisti klasteri T↓ 78

4.3.2 Miješani klasteri T↓ atoma i jednog atoma D↓ ili H↓ 81

4.3.3 Miješani klasteri T↓ atoma i nekoliko atoma D↓ ili H↓ 89

4.3.4 Veliki čisti klasteri T↓ 102

5 Tekućina spin-polariziranog tricija 115

5.1 Metoda rada 116

5.1.1 Odabir probne valne funkcije 116

5.1.2 Numerički proračun 117

5.2 Rezultati 119

6 Zaključak 128

A Fermionska korelacijska funkcija 133

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Osnovno stanje klastera helija i spin-polariziranog vodika

IVANA BEŠLIĆ

Prirodoslovno-matematički fakultet

Teslina 12, 21000 Split

U ovom rada proučava se metodama kvantnog Monte Carla osnovno stanje kvantnih klastera helija i spin-polariziranog vodika te tekućina spin-polariziranog tricija (T↓). Određene su energije osnovnog stanja i struktura malih miješanih klastera helija koji su građeni maksimalno od osam atoma. Predviđeno je postojanje klastera $^3He_4{}^4He_3$, čije postojanje nije prethodnim teorijskim istraživanjima utvrđeno. Potvrđeno je da trimer $(T\downarrow)_3$ predstavlja primjer Borromeanovljeva stanja. Izračunate su energije osnovnog stanja čistih klastera T↓ koji su građeni maksimalno od 320 atoma. Utvrđene su granice stabilnosti malih miješanih klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow)_m$, za $m \geq 2$ i $n + m \leq 10$. Posebno je pokazano da klasteri $(T\downarrow)_N D\downarrow$ tvore stabilne sustave, za $N \geq 3$. Također je utvrđeno da ni 60 atoma T↓ nije dovoljno za formiranje stabilnog klastera $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$. Iz rezultata dobivenih simuliranjem tekućine T↓ određena je jednadžba stanja, spinodalna gustoća, energija po čestici pri ravnotežnoj gustoći, jedinični radijus i površina T↓ tekućine.

(148 stranica, 35 crteža, 21 tablica, 74 literaturna navoda, jezik izvornika hrvatski)

Ključne riječi: energija osnovnog stanja/ helij/ kvantni klasteri/ spin-polarizirani vodik/ Varijacijski i Difuzijski Monte Carlo

Mentor: Dr. sc. Leandra Vranješ Markić, izv. prof.

Ocjenjivači: Dr. sc. Hrvoje Buljan, izv. prof.; Dr. sc. Leandra Vranješ Markić, izv. prof.; Akademik Goran Pichler

Rad prihvaćen: 6. srpnja 2010.

ABSTRACT

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Doctoral Thesis

THE GROUND-STATE ENERGY OF HELIUM AND SPIN-POLARISED HYDROGEN CLUSTERS

IVANA BEŠLIĆ

Faculty of Natural Sciences

Teslina 12, 21000 Split

The ground-state of the helium and spin-polarized hydrogen quantum clusters is investigated in this work using Quantum Monte Carlo methods, as well as the spin-polarized tritium (T$\downarrow$) liquid. For small mixed helium clusters consisting of up to eight helium atoms the ground-state energy and structure have been obtained. Stability of the ^{3}He$_4$^{4}He$_3$ cluster, which was previously considered unstable, is predicted. It is confirmed that tritium trimer (T$\downarrow$)$_3$ is an example of Borromean state. For pure large spin-polarized tritium clusters consisting of up to 320 atoms the ground-state energy is obtained. Stability limits have been investigated for small mixed (T$\downarrow$)$_n$(D$\downarrow$)$_m$ clusters, for $m \geq 2$ and $n + m \leq 10$. Especially, it has been shown that all clusters (T$\downarrow$)$_N$D$\downarrow$ are stable for $N \geq 3$. It is also shown that even 60 T$\downarrow$ atoms are not enough to form stable cluster (T$\downarrow$)$_{60}$H$\downarrow$. Equation of state, spinodal density, energy per particle at the equilibrium density, unit radius and surface tension of the T$\downarrow$ liquid have been determined using results obtained in the simulations of liquid phase.

(148 pages, 35 figures, 21 tables, 74 references, original in Croatian)

Keywords: helium/ ground-state energy/ quantum clusters/ spin-polarized hydrogen/ Variational and Diffusion Monte Carlo

Supervisor: Dr. Leandra Vranješ Markić, Assoc. Prof.

Reviewers: Dr. Hrvoje Buljan, Assoc. Prof.; Dr. Leandra Vranješ Markić, Assoc. Prof.; Academician Goran Pichler

Thesis accepted: 6 July 2010

Poglavlje 1

Uvod

Teorijska istraživanja kvantnih klastera u neograničenom prostoru i u ograničenim geometrijama doprinjela su razumijevanju mnogih kvantnih fenomena. Posljednjih godina posebno su intezivirana teorijska proučavanja čistih i miješanih klastera helija [1]. Navedeni klasteri su reprezentativni predstavnici kvantnih klastera budući da su građeni od atoma ^{4}He i ^{3}He, koje karakterizira mala masa te slabi privlačni dio potencijala međudjelovanja. Intenzivnijem teorijskom proučavnju malih helijevih klastera zasigurno je 1993. godine doprinijela prva eksperimentalna potvrda postojanja dimera i trimera ^{4}He [2, 3] metodom masene spektrometrije, kao i nezavisna potvrda difrakcijom koja je uslijedila 1995. godine [4, 5].

Male su kapljice helija u tekućem stanju pri niskim tlakovima i temperaturi 0 K. Kako je ^{4}He bozon, a ^{3}He fermion, kapljice ^{4}He su suprafluidne, a kapljice ^{3}He nisu. Klasteri helija građeni od atoma ^{4}He predstavljaju primjer mikroskopske suprafluidnosti [6] te kao takvi pobuđuju posebno zanimanje kako teorijskih tako i eksperimentalnih grupa.

Osim helijevih klastera, nedavno su započela i teorijska predviđenja egzistencije klastera spin-polariziranog (sp) tricija (T$\downarrow$) [7]. Interes teoretičara za proučavanje sustava spin-polariziranog vodika ponovno se pojačao nakon što je 1998. godine eksperimentalno postignut Bose-Einsteinov kondenzat spin-polariziranog vodika [8], koji je prvi put teorijski predviđen 1976. godine [9].

Poput izotopa helija, izotopi sp vodika (H↓, D↓ i T↓) međudjeluju potencijalom koji ima slab privlačni dio. To nas uz njihovu malu masu vodi očekivano slabom vezanju i do kvantnih fenomena analognih onima u sustavima helija. Posebno, klasteri sp vodika predstavljaju neistraženo područje mogućih pronalazaka novih primjera tzv. kvantnih *halo* klastera [10, 11].

Značajan napredak u mogućnostima računalnih performansi i uspjeh koji su eksperimentalne grupe postigle predstavljali su veoma važan podstreh za naprednija teorijska istraživanja čistih i miješanih klastera helija. Teorijska su predviđanja egzistencije i stabilnosti dimera ($^4He_2$, $^3He^4He$, $^3He_2$), trimera ($^4He_3$, $^3He_2{}^4He$, $^3He^4He_2$, $^3He_3$) i tetramera ($^4He_4$, $^3He_3{}^4He$, $^3He_2{}^4He_2$, $^3He^4He_3$, $^3He_4$) krajem devedesetih godina prošlog stoljeća i početkom ovog stoljeća bila predmet istraživanja nekoliko teorijskih grupa [12] - [20]. Stabilnost je u tri dimenzije (3D) predviđena za klastere $^4He_2$, $^4He_3$, $^3He^4He_2$, $^4He_4$, $^3He^4He_3$ i $^3He_2{}^4He_2$.

Daljna istraživanja proširena su na čiste helijeve klastere građene od većeg broja atoma. Teorijskim je proračunima pokazano da u 3D neograničenom prostoru sustav ^4He_N formira stabilan klaster za svaki prirodan broj $N \geq 2$ [21]. Isto je tako predviđeno da trideset atoma ^{3}He formira 'najmanji' stabilan klaster ^{3}He, tj. određena je energija osnovnog stanja klastera $^3He_{30}$ [22].

Posljednjih je godina veće miješane klastere helija nastavilo proučavati nekoliko teorijskih grupa [23] - [26] metodom difuzijskog Monte Carla (DMC). Guardiola i Navarro su u radu [23] ispitali granice stabilnosti klastera $^3He_M{}^4He_N$ za $M \leq 20$ i $N \leq 8$, dok su Bressanini i Morosi u radovima [24, 25] istražili granice stabilnosti klastera u kojima je $M \leq 3$ i $N \leq 17$. Obje su grupe predvidjele tzv. 'otoke nestabilnosti' među ispitanim miješanim klasterima. Utvrđeno je da jedan atom ^{4}He veže dvadeset atoma ^{3}He u stabilan sustav, tj. određena je energija osnovnog stanja klastera $^3He_{20}{}^4He$. Osim osnovnog stanja većih miješanih klastera, u radu [26] su teorijski proučena i pobuđena stanja atoma ^{3}He u miješanim klasterima $^3He_M{}^4He_N$.

Egzistencija nekih klastera koji su teorijski predviđeni kao stabilni sustavi eksperimentalno je potvrđena 2005. godine [27]. U navedenom su eksperimentu difrakcijom

detektirani neki od teorijski proučenih klastera koji sadrže do osam atoma helija. U najvećem broju slučajeva postoji slaganje između teorijskog predviđanja i eksperimentalnog rezultata, no za klaster $^3He_4{}^4He_4$ za koji je stabilnost teorijski predviđena, u eksperimentu nije dobiven signal koji bi upućivao na njegovu egzistenciju. Također, za klastere $^3He_3{}^4He_5$ i $^3He_2{}^4He_6$ za koje je teorijski predviđena stabilnost, u eksperimentu je dobiven 'nejasan' signal te njihovo postojanje nije razlučeno sa sigurnošću. Uz to je 'nejasan' signal dobiven i za klaster $^3He_4{}^4He_3$, iako prethodna teorijska istraživanja ne upućuju na njegovu stabilnost.

Prvi proračuni energija osnovnog stanja čistih klastera spin-polariziranog tricija objavljeni su 2002. godine u radu [7]. U navedenom radu autori su energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$, za $N \leq 40$, izračunali i odredili njihove strukturne karakteristike. U istom su radu klasteri $(T\downarrow)_N$ uspoređeni s klasterima ^4He_N za isti N. Po prvi je put predviđeno postojanje trimera $(T\downarrow)_3$, kao najmanjeg stabilnog klastera građenog od $T\downarrow$ atoma. Budući da postojanje $(T\downarrow)_2$ dimera nije teorijski predviđeno, trimer $(T\downarrow)_3$ istaknut je kao primjer Borromeanovljeva sustava. Trimer je kao najmanji klaster spin-polariziranog tricija metodom konačnih diferencija potvrđen i od druge teorijske grupe [28]. Eksperimentalno egzistencija navednih klastera još nije potvrđena, a miješani klasteri građeni od atoma spin-polariziranog vodika i njegovih izotopa nisu teorijski proučavani.

Nekoliko je teorijskih grupa proučavalo beskonačne sustave spin-polariziranog vodika i njegovih izotopa [29] - [36]. Pokazano je da beskonačni sustav $H\downarrow$ ostaje u plinovitoj fazi čak i pri temperaturi apsolutne nule [29] - [32], zbog male mase atoma $H\downarrow$ i izrazito slabog privlačnog dijela potencijala interakcije među atomima. Fermionska priroda atoma $D\downarrow$ kao posljedicu ima postojanje različitih faza pri nultom tlaku i nultoj temperaturi, ovisno o broju zauzetih nuklearnih spinskih stanja [33] - [35]. U slučaju samo jednoga zauzetoga nuklearnoga spinskog stanja, $(D\downarrow_1)$, predviđena je plinovita faza sustava $D\downarrow$ atoma. Kada su podjednako zauzeta dva ili tri različita nuklearna spinska stanja, u sustavima $(D\downarrow_2)$ ili $(D\downarrow_3)$, tekuće faze su najpovoljnija stanja sustava. Tekuća faza sustava građenog od atoma $T\downarrow$ predviđena je do sada metodom varijacijskog Monte

Carla (VMC) [29] i Brueckner-Bethe-Goldstone (BBG) formalizmom [36].

Cilj istraživanja provedenih unutar ovog rada jest odrediti energijske i strukturne karakteristike malih miješanih helijevih klastera, a posebno onih čija stabilnost nakon posljednjih teorijskih istraživanja i provedenog eksperimenta nije određena sa sigurnošću. U ovom radu proširujemo i prethodna istraživanja velikih čistih T↓ klastera te proučavamo klastere građene od više od 40 atoma T↓. Proučavaju se po prvi put i mali miješani klasteri izotopa spin-polariziranog vodika. Također istražujemo i tekućinu T↓ čije su energijske i strukturne osobine u dosadašnjim istraživanjima određene samo aproksimativno.

Svi proračuni ovog rada provedeni su korištenjem stohastičke metode Monte Carlo (MC). VMC i DMC metoda objašnjene su u drugom poglavlju. Specifičnosti dviju DMC aproksimacija, metode fiksnih čvorova i metode otpuštenih čvorova navedene su u istom poglavlju. Za bozonske sustave DMC metoda omogućava izračun egzaktne energije osnovnog stanja do na statističku pogrešku, a egzaktno rješenje za fermionske sustave dobiva se primjenom metode otpuštenih čvorova. Čisti estimatori koji su korišteni u dijelovima proračuna vezanim za određivanje strukture klastera opisani su unutar DMC metode, kao i način procjene greške za izračunate fizikalne veličine.

Energije osnovnog stanja malih miješanih klastera helija koji su građeni maksimalno od osam atoma helija te njihove strukturne karakteristike navedene su u trećem poglavlju. Opisana su tri različita potencijala interakcije kojima se modelira međudjelovanje atoma u klasteru. Svugdje gdje je bilo moguće, uspoređene su izračunate energije osnovnog stanja proučenih klastera, $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_2$, $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_3$, $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_4$, $^3\mathrm{He}_{2,3}{}^4\mathrm{He}_5$ i $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_6$ s prethodno publiciranim rezultatima drugih autora. Ispitan je utjecaj tzv. *backflow* korelacija koje su važne pri modeliranju fermionskih dijelova klastera. Iskorak koji je napravljen proračunima ovog rada, u odnosu na proračune navedene u literaturi, jest primjena metode otpuštenih čvorova za one klastere za koje je to bilo moguće.

Mali i veliki čisti klasteri spin-polariziranog tricija proučeni su u četvrtom poglavlju. Izračunate energije osnovnog stanja za klastere koji se sastoje od maksimalno 40 atoma T↓ uspoređene su s prethodno objavljenim rezultatima. U svim slučajevima u kojima

je to bilo moguće energija osnovnog stanja i strukutra $(T\downarrow)_N$ klastera uspoređene su s istima u klasterima ^4He_N. Najveći proučeni čisti T↓ klaster građen je od 320 atoma. Po prvi put su istražene energije osnovnog stanja miješanih klastera građenih od T↓ i D↓ atoma te od T↓ i H↓ atoma. Određen je minimalan broj T↓ atoma koji je potreban za vezivanje jednog D↓ atoma u stabilan klaster. Ispitane su granice stabilnosti klastera koji uz T↓ atome sadrže i do pet D↓ atoma, za slučaj kada D↓ atomi zauzimaju dva i tri moguća nuklearna spinska stanja. Za klastere koji su uz T↓ atome građeni i od jednog atoma H↓, također su određene granice stabilnosti. Za sve navedene klastere uz energiju osnovnog stanja određena je i njihova struktura. Iz dobivenih energija po čestici čistih T↓ klastera, procijenjen je iznos ravnotežne energije po čestici u T↓ tekućini pri ravnotežnoj gustoći. Također je iz radijusa čistih T↓ klastera procijenjen jedinični radijus u T↓ tekućini.

Rezultati istraživanja T↓ tekućine prezentirani su u petom poglavlju. Metodom DMC određena je ravnotežna i spinodalna gustoća T↓ tekućine te su dobiveni rezultati uspoređeni s prethodno objavljenim rezultatima koji su dobiveni VMC metodom. Navedene gustoće uspoređene su s ravnotežnom i spinodalnom gustoćom tekućine ^4He. Uz to je određena i napetost površine T↓ tekućine te je dobiveni iznos uspoređen s napetošću površina tekućina ^4He i ^3He. Određena je jednadžba stanja tekuće T↓ faze. Strukturne karakteristike dane tekućine određene su iz proračuna funkcija raspodjele parova čestica te proračuna statičkog strukturnog faktora.

U posljednjem poglavlju su još jednom sabrani svi zaključci koji su proizašli kao rezultat istraživanja ovog rada. Glavnina prezentiranih rezultata publicirana je u radovima [37]-[41]. Kratki opis planiranih daljnjih istraživanja iznosimo također u istom poglavlju.

Poglavlje 2

Kvantni Monte Carlo

Stohastička metoda kojom se nizom slučajnih brojeva rješava neki problem naziva se Monte Carlo metoda. Za niz brojeva kažemo da je slučajan ako korelacije između članova niza ne postoje. Fizikalne veličine koje se mogu eksperimentalno mjeriti, računaju se u kvantno mehaničkim proračunima pomoću takozvanih estimatora. Estimatori se na zgodan način mogu zapisati kao očekivana vrijednost neke veličine, a kako se korištenjem niza slučajnih brojeva navedena očekivana vrijednost estimatora računa, metoda je prozvana Kvantni Monte Carlo.

U ovom radu korištene su dvije Monte Carlo metode, varijacijski i difuzijski Monte Carlo. Dok se metoda VMC bazira na primjeni varijacijskog principa, metoda DMC za rezultat daje egzaktno rješenje Schrödingerove jednadžbe, barem za osnovno stanje bozonskih sustava. Egzaktno rješenje fermionskih sustava moguće je odrediti DMC metodom korištenjem dodatnih DMC aproksimacija za fermione. U ovom poglavlju iznosimo pregled obiju metoda koje su korištene pri istraživanju osnovnog stanja proučavanih klastera i tekućine sp tricija.

2.1 Osnove Monte Carlo metode

Monte Carlo metodom moguće je izračunati višedimenzionalne integrale stohastički. Primjena navedene metode uvelike pomaže u slučajevima u kojima je analitičko rješenje

integrala veoma kompliciranog ili nije moguće. Za neke je takve slučajeve primjena Monte Carlo metode krucijalna.

Numerički je moguće izračunati određeni integral

$$I = \int_0^1 h(x)dx \tag{2.1}$$

ako se primjeni *teorem o srednjoj vrijednosti* te se dani integral zapiše kao produkt duljine intervala [0,1] i prosječne vrijednosti funkcije h na danom intervalu [42]. Aproksimiranjem integrala I pomoću sume koja se sastoji od konačnog broja elemenata možemo ga zapisati kao

$$I = \lim_{N\to\infty} I_N = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} h(X_i), \tag{2.2}$$

gdje je h funkcija varijable X koja poprima vrijednosti iz intervala [0,1].

Najjednostavnije je da se točke $\{X_i\}$ biraju prema jednolikoj raspodjeli, no u tom su slučaju u sumi (2.2) podjedanko zastupljeni članovi u kojima funkcija h poprima velike vrijednosti, kao i članovi u kojima funkcija h poprima zanemarivo male vrijednosti.

Kako bi se povećala preciznost proračuna uvedena je metoda značajnog odabira kojom se točke $\{X_i\}$ nasumične varijable X odabiru iz intervala [0,1] s većom vjerojatnošću u području u kojem podintegralna funkcija h ima veće doprinose. S tom svrhom uobičajeno je funkciju h napisati kao produkt dviju funkcija, $h = fg$, a integral I kao

$$I = \int_0^1 f(x)g(x)dx, \tag{2.3}$$

gdje je f funkcija gustoće vjerojatnosti koja kao takva mora biti pozitivna i normirana [43]. Odnosno, za funkciju f vrijedi

$$f(x) \geq 0, \tag{2.4}$$

pri čemu je u skladu s definicijom vjerojatnosti

$$\int_0^1 f(x)dx = 1. \tag{2.5}$$

Uvođenjem značajnog odabira integral (2.3) može se sa statističkog gledišta promatrati kao očekivana vrijednost veličine g za funkciju gustoće vjerojatnosti f [43] pa

se u diskretnom zapisu navedena očekivana vrijednost može zapisati kao

$$I = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} g(X_i) = \langle g(X)\rangle_{f(X)}\,. \tag{2.6}$$

Statistička definicija standardne devijacije očekivane vrijednosti $I = \langle g(X)\rangle$ u tom slučaju iznosi

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{1}{N-1}\left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} g^2(X_i) - \left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} g(X_i)\right)^2\right]}, \tag{2.7}$$

pri čemu su točke X_i odabrane iz intervala [0,1] s vjerojatnošću definiranom funkcijom gustoće vjerojatnosti f [43].

Najefikasniji proračun dobiva se kada se funkcija gustoće vjerojatnosti f odabere tako da je što sličnija funkciji h. Naime, kada je $h \approx f$, funkcija g se ne može značajno mijenjati, odnosno g mora biti gotovo konstantna funkcija, čime se iznos devijacije σ_I značajno smanjuje.

Prethodna diskusija nas upućuje na važnost odabira funkcije f pri numeričkom rješavanju integrala I. Jedan od načina kojim se može modelirati funkcija gustoće vjerojatnosti f jest Metropolisov algoritam. Uobičajeno je pri rješavanju problema iz kvantne mehanike MC metodom koristiti Metropolisov algoritam zbog prednosti koju on pruža, a koja je detaljnije iznešena u sljedećem odjeljku.

2.2 Metropolis algoritam

U radu [44] Metropolis i njegovi suradnici uveli su pojam slučajnog hoda matematičkog entiteta kojeg su nazvali šetač. Sustav koji se proučava potpuno je opisan svojstvima šetača, neovisno o tome je li sustav koji je reprezentiran šetačem fizikalni ili npr. ekonomski. Slučajnim hodom šetača Metropolis i suradnici prozvali su pomicanje šetača u prostoru mogućih stanja, gdje je pomak iz jednog stanja sustava u sljedeće stanje definiran kombinacijom nasumičnog i determiniranog pomaka. Skup svih položaja šetača, u prostoru mogućih stanja, za vrijeme slučajnog hoda šetača naziva se lancem.

Pretpostavimo da se slučajni hod sustava kojeg se proučava može pratiti pomoću konačnog broja stanja. Obično se konačan broj stanja proučavanog sustava označava

sa $(s_1, s_2, \ldots, s_N)$, a sa P_{ji} vjerojatnost prijelaza sustava iz stanja s_i u stanje s_j [42]. Relacijom normiranja

$$\sum_{i=1}^{N} P_{ji} = 1 \tag{2.8}$$

izražavamo činjenicu da sustav nakon jednog vremenskog koraka mora prijeći iz početnog stanja s_i u neko konačno stanje s_j.

Kada je od početka do kraja slučajnog hoda prijelaz iz jednog stanja u drugo vremenski neovisan, duž cijelog niza sukcesivnih pomaka, govorimo o Markovljevom lancu. U slučaju Markovljevog lanca pomak iz jednog stanja sustava u sljedeće stanje ne ovisi o pretodnom stanju sustava, već samo o trenutnom stanju sustava pa je vjerojatnost prijelaza iz jednog stanja u drugo P_{ji} vremenski neovisna veličina.

Označimo li sa $p_i^{(k)}$ vjerojatnost da se sustav u nekom trenutku k nalazi u stanju p_i, tada relacijom normiranja

$$\sum_{i=1}^{N} p_i^{(k)} = 1 \tag{2.9}$$

iskazujemo da se sustav nalazi u nekom od N mogućih stanja, a u skladu s definicijom vjerojatnosti vrijedi $p_i^{(k)} \geq 0$, za $\forall i$ kao i za $\forall k$.

Vjerojatnost da se sustav koji se u trenutku k nalazi u stanju p_i u sljedećem vremenskom trenutku $k+1$ nađe u stanju p_j, u skladu s prethodnim definicijama možemo zapisati kao

$$p_j^{(k+1)} = \sum_{i=1}^{N} P_{ji} p_i^{(k)}. \tag{2.10}$$

Danom relacijom moguće je tijekom konačnog broja vremenskih pomaka M pratiti evoluciju sustava od neke početne konfiguracije definirane vjerojatnošću $\mathbf{p^{(0)}}$ do konačne konfiguracije definirane vjerojatnošću $\mathbf{p^{(M)}}$, gdje $\mathbf{p}$ pokrata za N mogućih stanja sustava u prostoru stanja. Neka je $\mathbf{P}$ pokrata za matricu prijelaza.

U Monte Carlo metodi prosječne vrijednosti estimatora računaju se nakon što sustav prijeđe u stanje definirano ravnotežnom vjerojatnošću $\mathbf{p}^*$. Stanje ravnotežne vjerojatnosti $\mathbf{p}^*$ jest stacionarno stanje ili stanje raspodjele fiksnih točka matrice prijelaza $\mathbf{P}$, što možemo iskazati relacijom

$$\mathbf{p}^* = \mathbf{P}\mathbf{p}^*. \tag{2.11}$$

Može se pokazati unutar teorije Markovljevih lanaca da je u slučaju postojanja stanja ravnotežne vjerojatnosti $\mathbf{p}^*$, ono jedinstveno, te da mu Markovljev lanac konvergira nakon velikog broja pomaka M, odnosno da za $M \to \infty$ vrijedi $|\mathbf{p^{(M+1)}} - \mathbf{p^{(M)}}| \to 0$, neovisno o početnoj konfiguraciji $\mathbf{p^{(0)}}$ [42]. Proces prijelaza u stanje ravnotežne vjerojatnosti $\mathbf{p}^*$ mora biti ergodičan, odnosno sustavu moraju sva moguća stanja u prostoru stanja potencijalno biti dostpuna. Prijelaz sustava u svako od mogućih stanja mora biti definirano vjerojatnošću različitom od nule. Također, važno je pripomenuti da u MC simulacijama konačne duljine nije osiguran prolazak sustava kroz cijeli prostor mogućih stanja te je uvijek dobro provjeriti produljavanjem simulacije nalazi li se sustav zaista u stacionarnom stanju.

Budući je za MC proračun relevantan prijelaz sustava u ravnotežno stanje $\mathbf{p}^*$, potrebno je odrediti matricu prijelaza $\mathbf{P}$ kojom je opisan prijelaz u željeno ravnotežno stanje $\mathbf{p}^*$. Stanje maksimalne vjerojatnosti označavamo sa $p_i^* = max(\mathbf{p}^*)$, a definiranjem uvjeta prihvaćanja i odbijanja pomaka sustava možemo modelirati prijelaz sustava u najvjerojatnije stanje. Metopolisovim algoritmom određuje se matrica prijelaza $\mathbf{P}$.

Vjerojatnost prihvaćanja pomaka sustava iz stanja s_i u neko drugo stanje s_j definirana je matricom prihvaćanja pomaka sustava $\mathbf{A}$ čiji su elementi $A_{ji} = \frac{p_j^*}{p_i^*}$, za $p_i^* \geq p_j^*$ tj. $\frac{p_j^*}{p_i^*} \leq 1$. Preostali elementi matrice $\mathbf{A}$ najviše mogu biti 1, za slučaj pomicanja sustava prema ravnotežnom stanju ($p_1^* \leq p_2^* \leq p_3^* \cdots$).

U algoritmu se vjerojatnost prihvaćanja pomaka sustava iz stanja $\mathbf{x}$ u stanje $\mathbf{y}$ za vrijeme vremenskog pomaka Δt inkorporira uvjetom

$$A(\mathbf{y}, \mathbf{x}) = min\left(\frac{p^*(\mathbf{y})}{p^*(\mathbf{x})}, 1\right). \tag{2.12}$$

Korištenjem navedenog uvjeta osigurano je da pomicanje sustava kroz prostor svih mogućih stanja definira vjerojatnost p^*.

Izuzetna pogodnost Metropolisovog algoritma pri rješavanju problema iz kvantne mehanike sadržana je u činjenici da se prihvaćanje pomaka sustava određuje pomoću omjera vjerojatnosti p_j^* i p_i^*. Olakotna okolnost koju omogućava Metropolisov algoritam jest ta što kod računanja omjera vjerojatnosti ne treba poznavati konstantnu normiranja

probne valne funkcije.

2.3 Varijacijski Monte Carlo

Proračuni varijacijskog Monte Carla naslanjaju se na primjenu poznatog načela kvantne mehanike koji nazivamo Varijacijski princip. Budući da je aparatom kvantne mehanike moguće eksplicitno analitički riješiti svega nekoliko problema, pokazano je da je u svim slučajevima energija osnovnog stanja sustava E_{VMC}, koja se dobije aproksimativnom valnom funkcijom Ψ_T, uvijek gornja granica egzaktne energije osnovnog stanja sustava E_0, tj. da vrijedi:

$$E_{VMC} = \frac{\langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle}{\langle \Psi_T | \Psi_T \rangle} = \frac{\int \Psi_T(\mathbf{R})^* H \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int \Psi_T(\mathbf{R})^* \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}} \geq E_0, \tag{2.13}$$

bez obzira koliko je dobro određena probna valna funkcija Ψ_T korištena pri računanju očekivane vrijednosti Hamiltonijana [45]. Relacija (2.13) predstavlja matematički zapis načela kvantne mehanike koji nazivamo Varijacijski princip.

Očigledno se energija E_{VMC}, koja je iznosom vrlo blizu egzaktnoj energiji osnovnog stanja sustava E_0, može izračunati ako se odabere dobra probna valna funkcija Ψ_T. Stoga možemo kazati da Varijacijski princip predstavlja osnovu metode varijacijskog Monte Carla kojom se određuje probna valna funkcija Ψ_T koja daje najnižu energiju osnovnog stanja E_{VMC}.

Stohastičke metode koriste se za računanje integrala u relaciji (2.13). Za normiranu probnu valnu funkciju Ψ_T možemo izraz (2.13) transformirati na sljedeći način:

$$E_{VMC} = \int \Psi_T(\mathbf{R})^* \frac{H\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})^* \Psi_T(\mathbf{R})} \Psi_T(\mathbf{R})^* \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \int \frac{H\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})} \Psi_T(\mathbf{R})^* \Psi_T(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \tag{2.14}$$

pri čemu je $\mathbf{R}$ pokrata za položaj svih čestica sustava, odnosno $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r_1}, \ldots, \mathbf{r_N})$. Često se u MC terminologiji $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r_1}, \ldots, \mathbf{r_N})$ naziva šetač (*walker*) [45].

Definiramo li u relaciji (2.14) lokalnu energiju sustava sa $E_L(\mathbf{R}) \equiv \frac{H\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$, a funkciju gustoće vjerojatnosti sa $f(\mathbf{R}) \equiv |\Psi_T(\mathbf{R})|^2$ [45], možemo relaciju zapisati (2.14)

kao:

$$E_{VMC} = \int E_L(\mathbf{R})\ f(\mathbf{R})\ d\mathbf{R}, \tag{2.15}$$

što onda prepoznajemo kao statističku definiciju očekivane vrijednosti $E_L(\mathbf{R})$ za gustoću vjerojatnosti $f(\mathbf{R})$ pa jednadžbu (2.15) možemo zapisati kao

$$E_{VMC} = \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle_{f(\mathbf{R})}\,. \tag{2.16}$$

Računanje E_{VMC} s različitim probnim valnim fukcijama Ψ_T predstavlja centralni dio VMC proračuna. Probne valne funkcije definiraju se različitim parametrima koji ih opisuju. U proračunima ovog rada smo kao optimalnu probnu valnu funkciju uzimali onu funkciju za koju smo dobili najnižu energiju E_{VMC}, ako je i standardna devijacija očekivane vrijednosti E_{VMC} bila najmanja. U slučaju veoma bliskih energija dobivenih s različitim valnim funkcijama, za optimalnu valnu funkciju uzimali smo onu funkciju za koju je standardna devijacija bila najmanja.

2.4 Difuzijski Monte Carlo

Za razliku od metode VMC, metodom difuzijskog Monte Carla moguće je odrediti egzaktno rješenje mnogočestične Schrödingerove jednadžbe, odnosno moguće je izračunati egzaktnu energiju sustava do na statističku pogrešku. Metoda je dobila naziv po tome što se koristi formalna sličnost između difuzijske jednadžbe i Schrödingerove jednadžbe zapisane u imaginarnom vremenu $\tau = it$, kako bi se riješila vremenski ovisna mnogočestična Schrödingerova jednadžba. Naime, navedena sličnost dopušta da nakon što prođe dovoljno simulacijskog vremena početna valna funkcija evoluira u valnu funkciju osnovnog stanja.

Osnovu DMC metode predstavlja vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba zapisana u imaginarnom vremenu τ:

$$-\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = (H - E_T)\Psi(\mathbf{R}, \tau), \tag{2.17}$$

gdje je E_T konstanta koja služi kao referentna energija, a $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ je vremenski ovisna valna funkcija koja predstavlja rješenje jednadžbe (2.17) [45]. Valnu funkciju $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$

možemo zapisati pomoću Greenove funkcije promatranog sustava $e^{-(H-E_T)\tau}$ kao

$$\Psi(\mathbf{R},\tau) = e^{-(H-E_T)\tau}\phi(\mathbf{R},0), \tag{2.18}$$

pri čemu funkciju $\phi(\mathbf{R},0)$ možemo razviti u red pomoću baze stacionarnih vlastitih funkcija Hamiltonijana na sljedeći način:

$$\phi(\mathbf{R},0) = \sum_n C_n \Phi_n(\mathbf{R}), \tag{2.19}$$

gdje su funkcije Φ_n stacionarna rješenja problema vlastitih vrijednosti $H\Phi_n = E_n\Phi_n$ s vlastitim vrijednostima E_n. Sukladno tome, rješenje Schrödingerove jednadžbe u imaginarnom vremenu kojeg predstavlja vremenski ovisna valna funkcija $\Psi(\mathbf{R},\tau)$ možemo zapisati kao

$$\Psi(\mathbf{R},\tau) = \sum_n e^{-(E_n-E_T)\tau} C_n \Phi_n(\mathbf{R}). \tag{2.20}$$

Asimptotsko rješenje jednadžbe (2.17) nakon dovoljno dugo vremena ($\tau \to \infty$) je valna funkcija osnovnog stanja $\Psi_0(\mathbf{R})$, za proizvoljnu referentnu energiju E_T koja je po iznosu blizu energije osnovnog stanja, što matematički možemo zapisati relacijom

$$\Psi_0(\mathbf{R}) = \lim_{\tau\to\infty} \Psi(\mathbf{R},\tau). \tag{2.21}$$

Naime, sustav teži energijski najpovoljnijem stanju pa nakon dovoljno dugo vremena funkcije koje opisuju pobuđena stanja utrnu i preostane samo funkcija koja opisuje energijski najpovoljnije stanje sustava, odnosno osnovno stanje sustava. Naravno, pod pretpostavkom da valna funkcija $\Psi(\mathbf{R},\tau)$ nije ortogonalna na valnu funkciju osnovnog stanja $\Psi_0(\mathbf{R})$.

Pokazalo se neefikasnim simulirati jednadžbu (2.17) u slučaju potencijala međudjelovanja kojeg karakterizira izrazito jako odbijanje na malim udaljenostima, odnosno u slučaju potencijala kojima se međudjelovanje atoma tretira kao međudjelovanje krutih tijela (*hard core*) [45]. Potencijali takvih svojstva uglavnom se i koriste pri modeliranju međudjelovanja atoma u fizici kondenzirane materije. Zbog navedenih svojstava potencijala nestabilnost proračuna pri simuliranju jednadžbe (2.17) bila je česta, a očitovala se kroz velike fluktuacije u populacijskom ansamblu.

Uvođenjem značajnog odabira (*importance sampling*) pri rješavanju difuzijske jednadžbe Kalos je napravio krucijalan pomak koji je omogućio značajno smanjivanje fluktuacija u MC proračunima [46]. Metoda DMC sa značajnim odabirom zasniva se na korištenju funkcije $f(\mathbf{R},\tau) \equiv \Psi_T(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R},\tau)$ koju zovemo miješanom raspodjelom. Probna valna funkcija $\Psi_T(\mathbf{R})$ u miješanoj raspodjeli $f(\mathbf{R},\tau)$ vremenski je neovisna valna funkcija koja na varijacijskoj razini aproksimira valnu funkciju osnovnog stanja. Kako bi se moglo koristiti miješanu raspodjelu pri rješavanju jednadžbe (2.17), potrebno je navedenu jednadžbu pomnožiti sa $\Psi_T(\mathbf{R})$ i izraziti pomoću funkcije $f(\mathbf{R},\tau)$.

Uvrstimo li u jednadžbu (2.17) izraz za Hamiltonijan $H = -D\nabla^2_{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R})$, za $D \equiv \frac{\hbar^2}{2m}$ i $\nabla^2_{\mathbf{R}} \equiv \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2$, dana jednadžba poprima oblik

$$-\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{R},\tau)}{\partial\tau} = -D\nabla^2_{\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{R},\tau) + (V(\mathbf{R}) - E_T)\Psi(\mathbf{R},\tau), \tag{2.22}$$

a množenjem jednadžbe (2.22) s funkcijom $\Psi_T(\mathbf{R})$ i uvrštavanjem definicije funkcije $f(\mathbf{R},\tau)$ dobije se sljedeći oblik Schrödingerove jednadžbe

$$-\hbar\frac{\partial f(\mathbf{R},\tau)}{\partial\tau} = -D\nabla^2_{\mathbf{R}} f(\mathbf{R},\tau) + D\nabla_{\mathbf{R}}(\mathbf{F}(\mathbf{R})f(\mathbf{R},\tau)) + (E_L(\mathbf{R}) - E_T)f(\mathbf{R},\tau). \tag{2.23}$$

Veličina $\mathbf{F}(\mathbf{R}) \equiv 2\frac{\nabla_{\mathbf{R}}\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ definira se u literaturi kao driftna ili kvantna sila, a veličina $E_L(\mathbf{R}) \equiv \frac{H\Psi_T(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ kao lokalna energija. U metodi DMC sa značajnim odabirom kvantna sila $F(\mathbf{R})$ ima ulogu vanjske sile u difuzijskom procesu.

Usporedbom jednadžbi (2.22) i (2.23) vidljivo je da se u izrazu (2.23) na desnoj strani pojavljuje član $(E_L(\mathbf{R}) - E_T)$, dok se u izrazu (2.22) na istoj strani nalazi član $(V(\mathbf{R}) - E_T)$. Opisanom je transformacijom eliminacijom eksplicitne ovisnosti o potencijalu interakcije u jednadžbi (2.23) osigurano smanjenje nestabilnosti MC proračuna.

Simulacija sustava DMC metodom započinje od neke konfiguracije šetača, no u svakom se koraku simulacije populacijski ansambl mijenja. Naime, funkcija $f(\mathbf{R},\tau) \equiv \Psi_T(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R},\tau)$ zapravo predstavlja funkciju gustoće vjerojatnosti populacijskog ansambla te samim time određuje vjerojatnost prema kojoj šetači prolaze konfiguracijski prostor. Budući da funkcija $f(\mathbf{R},\tau)$ zadovoljava jednadžbu (2.23), neki šetači bivaju stvoreni, dok drugi bivaju uništeni, a evoluciju populacijskog ansambla diktira navedena jednadžba.

Tri člana na desnoj strani jednadžbe (2.23) možemo definirati kao tri operatora koja djeluju na funkciju $f(\mathbf{R}, \tau)$ pa onda u skladu s tim možemo danu jednadžbu napisati kao

$$-\hbar \frac{\partial f(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = (A_1 + A_2 + A_3) f(\mathbf{R}, \tau), \tag{2.24}$$

a svaki od navedenih operatora možemo interpretirati pomoću analogona klasične diferencijalne jednadžbe [45]. Operator A_1 opisuje slobodnu difuziju s difuzijskom konstantom D, A_2 opisuje sustav s driftnim silom koja je posljedica postojanja polja vanjskog potencijala, a posljednji operator A_3 opisuje stvaranje i uništavanje šetača. Posljednji član definira proces koji se u literaturi navodi kao grananje (*branching*).

Simulacija metodom DMC sa značajnim odabirom bazira se na simuliranju jednadžbe (2.24), no pokazalo se jednostavnijim simulirati integralni analogon dane jednadžbe definiran Greenovom funkcijom $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau)$ sa

$$f(\mathbf{R}', \tau + \Delta\tau) = \int G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta\tau) f(\mathbf{R}, \tau) d\mathbf{R}. \tag{2.25}$$

Izraz $f(\mathbf{R}', \tau + \Delta\tau)$ koji se simulira predstavlja zapravo vjerojatnost prijelaza iz nekog početnog stanja $\mathbf{R}$ u konačno stanje $\mathbf{R}'$ za vrijeme intervala $\Delta\tau$, a vjerojatnost prijelaza određena je Greenovom funkcijom

$$G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta\tau) = \left\langle \mathbf{R}' | e^{-(A_1 + A_2 + A_3)\frac{\Delta\tau}{\hbar}} | \mathbf{R} \right\rangle. \tag{2.26}$$

Dok se u metodi GFMC (*Green Function Monte Carlo*) Schrödingerova jednadžba rješava pomoću cijele Greenove funkcije $G(\mathbf{R}', \mathbf{R})$, u DMC algoritmima računa se aproksimativna vrijednost Greenove funkcije $G(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \Delta\tau)$ na kratkom vremenskom intervalu $\Delta\tau$, a onda se sukcesivnim iteracijama nakon dovoljno dugo vremena postiže asimptotsko rješenje $f(\mathbf{R}', \tau \to \infty)$ koje predstavlja prijelaz u osnovno stanje sustava. U litetraturi se opisani postupak naziva aproksimacija malih vremenskih pomaka (*short time aproximation*). Vremenski propagator za vremenski interval $\Delta\tau$ u Greenovoj funkciji (2.26) može se aproksimirati produktom vremenskih propagatora, budući operatori A_1, A_2 i A_3 ne komutiraju.

Kronološki je u DMC algoritmima prvo primjenjena aproksimacija malih vremenskih pomaka za koju je ovisnost energije sustava o vremenskom pomaku bila linearna, a u tom se slučaju Greenova funkcija aproksimira izrazom

$$e^{-(A_1+A_2+A_3)\frac{\Delta\tau}{\hbar}} \cong e^{-A_3\frac{\Delta\tau}{\hbar}} \quad e^{-A_2\frac{\Delta\tau}{\hbar}} \quad e^{-A_1\frac{\Delta\tau}{\hbar}}. \tag{2.27}$$

Ubrzo se pokazalo efikasnijim koristiti vremenske propagatore za koje je ovisnost energije sustava o vremenskom pomaku funkcija višeg reda varijable $\Delta\tau$, budući je u tom slučaju moguće koristiti veće vremenske pomake $\Delta\tau$. Greenova funkcija je u slučaju kvadratne ovisnosti energije sustava o vremenskom pomaku aproksimirana sa

$$e^{-(A_1+A_2+A_3)\frac{\Delta\tau}{\hbar}} \cong e^{-A_3\frac{\Delta\tau}{2\hbar}} \quad e^{-A_2\frac{\Delta\tau}{2\hbar}} \quad e^{-A_1\frac{\Delta\tau}{\hbar}} \quad e^{-A_2\frac{\Delta\tau}{2\hbar}} \quad e^{-A_3\frac{\Delta\tau}{2\hbar}}. \tag{2.28}$$

Ovu faktorizaciju koristili smo u našim proračunima, a može se pokazati da navedena faktorizacija propagatora nije jedinstvena [47].

Budući uvođenje propagatora viših redova u DMC algoritme znatno usporava proračune u svakom pojedinom koraku, koriste se najčešće propagatori za koji je ovisnost energije sustava o vremenskom pomaku kvadratna. U tom je slučaju dobro izbalansirana efikasnost proračuna sa zahtijevima na potrebne računalne resurse.

Korištenjem faktorizacije definirane relacijom (2.28) Schrödingerovu jednadžbu u integralnom obliku možemo zapisati kao:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}', \tau+\Delta\tau) &= \int \Big[G_3(\mathbf{R}', \mathbf{R}_1, \frac{\Delta\tau}{2}) G_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \frac{\Delta\tau}{2}) G_1(\mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \Delta\tau) \\ &\quad G_2(\mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4, \frac{\Delta\tau}{2}) G_3(\mathbf{R}_4, \mathbf{R}, \frac{\Delta\tau}{2}) \Big] f(\mathbf{R}, \tau) d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_4 d\mathbf{R}. \end{aligned} \tag{2.29}$$

Na taj je način Greenova funkcija u jednadžbi (2.29) aproksimirana produktom Greenovih funkcija G_i, a svaka od njih predstavlja rješenje za odgovarajući operator A_i [45].

Greenova funkcija G_1 predstavlja rješenje slobodne difuzijske jednadžbe za neintereagirajući sustav, čije je rješenje poznato i ima oblik

$$G_1(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = \left(\frac{4\pi D\tau}{\hbar}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{(\mathbf{R}'-\mathbf{R})^2}{4D\tau/\hbar}}. \tag{2.30}$$

U MC simulaciji Greenova funkcija G_1 uvedena je preko izotropnog Gaussovog pomaka šetača koji iznosi $\sqrt{\frac{2D\tau}{\hbar}}$, budući je $\sigma^2 = \frac{2D\tau}{\hbar}$ veličina koja definira širinu Gaussove

raspodjele. Pomoću dane funkcije šetači nasumično bivaju pomaknuti u proizvoljni dio konfiguracijskog prostora, uključujući pri tome čak i dijelove konfiguracijskog prostora u kojima je iznos probne valne funkcije $|\psi_T|$ relativno malen.

Član koji u izrazu (2.29) opisuje driftni pomak pod utjecajem driftne sile $\mathbf{F}(\mathbf{R})$ jest Greenova funkcija G_2 definirana kao

$$G_2(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}(\tau)), \tag{2.31}$$

gdje je $\mathbf{R}(\tau)$ rješenje jednadžbe $\frac{d\mathbf{R}(\tau)}{d\tau} = \frac{D}{\hbar}\mathbf{F}(\mathbf{R}(\tau))$ koje zadovoljava početni uvjet $\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}$. Budući da driftna sila divergira u dijelovima konfiguracijskog prostora u kojima probna valna funkcija iščezava, jasno je da Greenova funkcija G_2 opisuje kako driftna sila $\mathbf{F}(\mathbf{R}(\tau))$ pomiče šetače iz tih dijelova prostora. Kako bi proračun bio stabilan važno je odrediti optimalnu veličinu imaginarnog vremenskog pomaka $\Delta\tau$. Naime, ako je $\Delta\tau$ relativno velik, može se dogoditi da zbog Greenove funkcije G_1 (2.30) neki šetači budu pomaknuti u dio prostora u kojem je iznos probne valne funkcije $|\psi_T|$ relativno malen. Takve šetače driftna sila nastoji pomaknuti što dalje iz 'divergentnog' dijela prostora te ih pomiče nerealno daleko, što onda destabilizira realnost proračuna.

Treća Greenova funkcija G_3 u izrazu (2.29) opisuje proces stvaranja i uništavanja šetača, ovisno o iznosu njihove lokalne energije E_L, u odnosu na iznos referentne energije E_T, a dana je izrazom

$$G_3(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) = e^{-(E_L(\mathbf{R}) - E_T)\frac{\tau}{\hbar}}\delta(\mathbf{R}' - \mathbf{R}). \tag{2.32}$$

Zbog odabira opisanog oblika faktorizacije Greenove funkcije, u DMC proračunu se za svaki šetač računa veličina $e^{-\left\{\frac{1}{2}[E_L(\mathbf{R}) + E_L(\mathbf{R}')] - E_T\right\}\frac{\Delta\tau}{\hbar}}$ koja definira statističku težinu šetača w. Ovisno o iznosu w šetači bivaju stvoreni ili uništeni. Energijski povoljniji šetači, odnosno šetači čija je E_L po iznosu niža od referentne energije E_T bivaju stvoreni, dok oni koji energijski nisu povoljni bivaju uništeni. Može se pokazati da postavljanjem uvjeta $w \approx 1$ proračun generira kao asimptotsko rješenje valnu funkciju $|\Psi_T|^2$ koja je varijacijskom metodom određena kao valna funkcija osnovnog stanja, odnosno, dobivamo energiju koju bismo u VMC proračunu dobili.

Metodom DMC opisuje se prijelaz sustava iz jednog stanja u drugo,$\{\mathbf{R}_i\} \rightarrow \{\mathbf{R}_i'\}$, pomoću konačnog broja šetača n $(i = 1, \cdots, n)$, čija je statistička težina definirana u skladu s iznosom njihovih lokalnih energija E_L. Konačan broj šetača, kojima se promatrani sustav simulira, pomiče se u imaginarnom vremenu pomoću mehanizama Greenovih funkcija G_1, G_2 i G_3, a nakon što se dovoljno dugo vremena šetači stvaraju i uništavaju u skladu s funkcijom gustoće vjerojatnosti $f(\mathbf{R}, \tau) = \Psi_T(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \tau)$, sustav prelazi u osnovno stanje te se energija i strukturne karakteristike osnovnog stanja sustava mogu računati.

Za svaki od šetača $\mathbf{R}_i \equiv \mathbf{R}$ s početnom lokalnom energijom $E_L^0(\mathbf{R}_i \equiv \mathbf{R})$ i statističkom težinom $w_0(\mathbf{R}_i \equiv \mathbf{R})$ pomake smo u algoritmu inkorporirali na način kako je učinjeno u radu [45]. Algoritam se sastoji od sljedećih etapa:

$\diamond$ Pomak po Gaussovoj raspodjeli: $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} + \chi$, pri čemu je χ nasumično odabran iz Gaussove distribucije određene eksponentom $\exp(-\frac{\chi^2}{4D\Delta\tau/\hbar})$.

$\diamond$ Računanje driftne sile $\mathbf{F_1} = \mathbf{F}(\mathbf{R}_1)$.

$\diamond$ Pomak pod utjecajem driftne sile $\mathbf{F_1}$: $\mathbf{R}_2' = \mathbf{R}_1 + \frac{D}{\hbar} * \frac{\Delta\tau}{2} * \mathbf{F_1}$.

$\diamond$ Računanje driftne sile $\mathbf{F_2}' = \mathbf{F}(\mathbf{R}_2')$.

$\diamond$ Pomak pod utjecajem driftne sile $\frac{\mathbf{F_1}+\mathbf{F_2}'}{2}$: $\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1 + \frac{D}{\hbar} * \frac{\Delta\tau}{2} * \frac{\mathbf{F_1}+\mathbf{F_2}'}{2}$.

$\diamond$ Računanje lokalne driftne sile $\mathbf{F_2} = \mathbf{F}(\mathbf{R}_2)$, lokalne energije E_L i drugih veličina.

$\diamond$ Računanje konačnog driftnog pomaka: $\mathbf{R}' = \mathbf{R}_1 + \frac{D}{\hbar} * \Delta\tau * \mathbf{F_2}$.

$\diamond$ Određivanje statističke težine šetača: $w = e^{-[\frac{1}{2}(E_L+E_L^0)-E_T]\frac{\Delta\tau}{\hbar}}$.

$\diamond$ Stohastičko repliciranje šetača u ovisnosti o njihovoj statističkoj težini w.

2.4.1 Miješani i čisti estimatori

Budući se DMC metodom rješava Schrödingerova jednadžba dana izrazom (2.23) za funkciju $f(\mathbf{R}, \tau) \equiv \Psi_T(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R}, \tau)$, koju još nazivamo i miješanom raspodjelom, jasno je da proračun srednje vrijednosti proizvoljnog operatora $A(\mathbf{R})$ u limesu $t \rightarrow \infty$ definira miješana funkcija raspodjele $f(\mathbf{R}, t \rightarrow \infty) \equiv \Psi_T(\mathbf{R})\Psi_0(\mathbf{R})$, gdje je $\Psi_0(\mathbf{R})$ osnovno stanje sustava.

Srednju vrijednost proizvoljnog operatora $A(\mathbf{R})$ koja je definirana miješanom funkcijom raspodjele nazivamo miješanim estimatorom i definiramo je sa

$$\langle A(\mathbf{R})\rangle_m = \frac{\langle \Psi_T(\mathbf{R})|A(\mathbf{R})|\Psi_0(\mathbf{R})\rangle}{\langle \Psi_T(\mathbf{R})|\Psi_0(\mathbf{R})\rangle}. \tag{2.33}$$

Iz definicije miješanog estimatora jasno je da je srednja vrijednost operatora $A(\mathbf{R})$ ovisi o probnoj valnoj funkciji $\Psi_T(\mathbf{R})$ koja se u proračunu koristi pa zbog toga vrijednost miješanog estimatora općenito ne predstavlja egzaktan rezultat. Miješani estimator predstavlja egzaktnu vrijednost estimatora samo ako je operator $A(\mathbf{R})$ operator Hamiltonijana H ili operator koji komutira s Hamiltonijanom [45, 49].

Kako bi se eliminirala ovisnost srednje vrijednosti prozvoljnog operatora $A(\mathbf{R})$ o probnoj valnoj funkciji $\Psi_T(\mathbf{R})$ koja se koristi za značajni odabir, računa se čisti (*pure*) estimator definiran sa

$$\langle A(\mathbf{R})\rangle_p = \frac{\langle \Psi_0(\mathbf{R})|A(\mathbf{R})|\Psi_0(\mathbf{R})\rangle}{\langle \Psi_0(\mathbf{R})|\Psi_0(\mathbf{R})\rangle}. \tag{2.34}$$

Moguće je izraz (2.34) transformirati pomoću funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ na sljedeći način

$$\langle A(\mathbf{R})\rangle_p = \frac{\left\langle \Psi_0(\mathbf{R})|A(\mathbf{R})\frac{\Psi_0(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}|\Psi_T(\mathbf{R})\right\rangle}{\left\langle \Psi_0(\mathbf{R})|\frac{\Psi_0(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}|\Psi_T(\mathbf{R})\right\rangle}. \tag{2.35}$$

Prethodna se transformacija pokazala korisnom budući da su Liu *et al.* u radu [48] pokazali da se veličina $\frac{\Psi_0(\mathbf{R})}{\Psi_T(\mathbf{R})}$ navedena u izrazu (2.35) može izračunati pomoću broja potomaka šetača $\mathbf{R}$ koji bivaju stvoreni tijekom vremena $t \to \infty$. Potomcima šetača smatramo šetače koji u procesu granja (*branching*) bivaju replicirani kao kopija energijski povoljnih šetača. Pokazano je da je statistička težina $W(\mathbf{R}_i)$ svakog šetača $\mathbf{R}_i$ proporcionalna broju njegovih potomaka, odnosno da vrijedi

$$W(\mathbf{R}_i) = n(\mathbf{R}_i, t \to \infty). \tag{2.36}$$

Korištenjem definicije statističke težine $W(\mathbf{R}_i)$ svakog šetača $\mathbf{R}_i$ izraz za računanje čistog estimatora (2.35) možemo transformirati te računati čiste estimatore pomoću relacije

$$\langle A(\mathbf{R})\rangle_p = \frac{\sum_i A(\mathbf{R}_i)W(\mathbf{R}_i)}{\sum_i W(\mathbf{R}_i)}. \tag{2.37}$$

Iz navedenog je jasno da se određivanje čistih estimatora svodi na određivanje statističke težine šetača $\mathbf{R}_i$, odnosno na određivanje broja potomaka svakog šetača $\mathbf{R}_i$. Kako je statistička težina šetača koji postoji u nekom trenutku t određena brojem njegovih potomaka u nekom budućem trenutku $t' \geq t+T$, važno je odrediti konačno vrijeme T koje je potrebno kako bi uvjet $W(\mathbf{R}_i(t)) \approx n(\mathbf{R}_i(t'))$ bio zadovoljen.

Crtež 2.1: Potencijalna energija klastera $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_5$ određena čistim estimatorom kao funkcija duljine bloka M.

Vrijeme T je u algoritmu definirano brojem koraka M jednog simulacijskog bloka, a minimalna duljina bloka određena je brojem koraka za koji prosječna vrijednost estimatora ostaje do na statističku pogrešku jednaka prosječnim vrijednostima estimatora koje se dobiju kada se koriste blokovi s većim brojem koraka. Za ilustraciju je na Crt.2.1 prikazana potencijalna energija klastera $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_5$ izražena u mK kao funkcija duljine bloka M. Budući da je rezultat za potencijalnu energiju za blok duljine 2500 koraka do na statističku pogrešku jednak rezultatima koji se dobiju za blokove duljina 3000, 5000 i 6000 koraka, zaključeno je da je dovoljno vršiti proračune s blokovima duljine 2500 koraka. Rezultati dobiveni u proračunima s blokovima koji imaju više od 2500 koraka

ne bi mijenjali fizikalnu interpretaciju.

U algoritmu je računanje vrijednosti $\langle A(\mathbf{R})\rangle_p$ inkorporirano tako da u svakom vremenskom koraku iznos $A(\mathbf{R}_i)$ doprinosi prosječnoj vrijednosti $\langle A(\mathbf{R})\rangle_p$ u skladu sa statističkom težinom svakog šetača $W(\mathbf{R}_i)$, odnosno proporcionalno s brojem stvorenih potomaka promatranog šetača. S tom svrhom je uvedena pomoćna varijabla P_i za svaki šetač $\mathbf{R}_i$, a sam se algoritam sastoji od nekoliko etapa. U našim je računalnim kodovima implementiran algoritam koji je korišten u radovima [43, 49].

$\diamond$ Šetači $\{\mathbf{R}_i\}$ pomoću DMC algoritma bivaju pomaknuti u novo stanje $\{\mathbf{R}'_i\}$, a vrijednosti operatora A računaju se nakon svakog pomaka

$$\{\mathbf{R}_i\} \rightarrow \{\mathbf{R}'_i\}$$
$$\{A(\mathbf{R}_i)\} \rightarrow \{A(\mathbf{R}'_i)\}\,.$$

$\diamond$ Početni broj šetača N se zbog procesa granja (*branching*) mijenja u N'.

$\diamond$ Pomoćna varijabla $\{P_i\}$, koja ima vrijednost nula za sve šetače iz početne konfiguracije $\{\mathbf{R}_i\}$, mijenja vrijednost za vrijeme svakog vremenskog pomaka

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{A'_i\} + \{P^t_i\},$$

gdje je $\{P^t_i\}$ pokrata za vrijednosti operatora $A(\mathbf{R}_i)$ koje se zbrajaju za vrijeme jednog simulacijskog bloka, a vrijednost operatora svakog šetača $A(\mathbf{R}_i)$ replicirana je onoliko puta koliki je broj potomaka danog šetača.

$\diamond$ Kako bi se osigurao uvjet $W(\mathbf{R}_i(t)) \approx n(\mathbf{R}_i(t'))$ nakon jednog završenog simulacijskog bloka od M koraka, u sljedećem se simulacijskom bloku vrijednosti varijable $\{P_i\}$ prepisuju onoliko puta koliki je broj potomaka danog šetača

$$\{P_i\} \rightarrow \{P'_i\} = \{P^t_i\}\,.$$

Na kraju tog simulacijskog bloka, kada je poznat ukupan broj potomaka svih šetača iz prethodnog simulacijskog bloka N_f, računa se prosječna vrijednost čistog estimatora operatora A i korigira statistička težina svakog šetača

$$\langle A(\mathbf{R})\rangle_p = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\{P_i\}}{M \times N_f}.$$

Svi proračuni vršeni su tako da su simulacije podjeljene na konačan broj simulacijskih blokova, a onda se prosječna vrijednost estimatora računa pomoću izračunatih prosječnih vrijednosti čistih estimatora $\langle A(\mathbf{R})\rangle_p$.

Za ilustraciju, na Crt.2.2 prikazane su $P(r)$ funkcija raspodjele udaljenosti među atomima T$\downarrow$ u klasteru $(\mathrm{T}\downarrow)_5(\mathrm{D}\downarrow_2)_2$ izračunate miješanim i čistim estimatorima, pri čemu su za modeliranje korelacija između atoma u probnoj valnoj funkciji korištene dvije funkcije. Funkcija f dana je izrazom (4.4), a funkcija g izrazom (4.5). Prikazani proračuni napravljeni su za duljinu simulacijskog bloka od 3000 koraka.

Crtež 2.2: $P(r)$ funkcija raspodjele udaljenosti među atomima T$\downarrow$ u klasteru $(\mathrm{T}\downarrow)_5(\mathrm{D}\downarrow_2)_2$ izračunate miješanim i čistim estimatorima.

Iz prikazanog je vidljiva relativno velika razlika između rezultata dobivenih miješanim estimatorima s probnim valnim funkcijama koje su pomoću funkcija f i g modelirane te možemo kazati da postoji očigledna ovisnost rezultata dobivenih miješanim estimatorima o odabiru probne valne funkcije. U slučaju klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_5(\mathrm{D}\downarrow_2)_2$ razlika dobivenih vrijednosti za prosječnu udaljenost T$\downarrow$ atoma u klasteru za dvije navedene funkcije iznosi oko 12 %. S druge strane, razlika između rezultata dobivenih čistim es-

timatorima relativno je mala te iznosi oko 3 % za dvije različite probne valne funkcije. Isto je tako važno primjetiti da se maksimumi prikazanih funkcija dobiveni čistim estimatorima gotovo preklapaju, bez obzira na to što se maksimumi prikazanih funkcija dobivenih miješanim estimatorima razlikuju, kako po iznosu tako i po udaljenosti r na kojoj se nalaze.

Pokazalo se također u proračunima da je ponekad potrebno funkcije distribucije međusobnih udaljenosti atoma u klasteru računati s blokovima veće duljine od 2500 koraka, pogotovo kada se radilo o prosječnim udaljenostima imeđu atoma fermionske prirode. Naime, za neke je prosječne udaljenosti razlika između rezultata dobivenih čistim estimatorima s različitim probnim valnim funkcijama bila veća od 10 % kada je duljina bloka simulacijskog bloka iznosila 2500 koraka. U takvim je slučajevima odlučeno koristiti simulacijske blokove veće duljine.

Estimatori lokalne kinetičke i potencijalne energije određeni su u proračunima ovog rada, a izrazi pomoću kojih se računaju navedeni estimatori bit će navedeni u daljnjem tekstu za svaku skupinu proučenih klastera. Osim energijskih estimatora, u proračunima ovoga rada izračunati su i estimatori kojima se određuje struktura proučavanih klastera. Računanjem funkcija raspodjele međusobnih udaljenosti atoma u klasteru $P(r)$ te računanjem funkcija raspodjele atoma u odnosu na centar mase klastera $\rho(r)$ procjenjuju se dimenzije proučavanih klastera. U algoritmu je računanje navedenih funkcija raspodjele inkorporirano naslanjajući se na prethodna iskustava proizašla iz teorijskog proučavanja dimera, trimera i tetramera helija [20]. Normiranje funkcija raspodjele $P(r)$ definirano je relacijom $\int_0^\infty P(r)dr = 1$, a normiranje funkcije raspodjele $\rho(r)$ relacijom $\int_0^\infty \rho(r)r^2dr = 1$

2.4.2 Difuzijski Monte Carlo za fermione

Način na koji se energija osnovnog stanja sustava određuje metodom DMC sažeto je zapisan u relaciji (2.21), a temelji se na činjenici da sustav evoluira u osnovno stanje nakon što prođe dovoljno dugo vremena. Može se pokazati da je prethodna tvrdnja

istinita u slučaju kada postoji nenulto preklapanje probne valne funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ koja se koristi u DMC metodi sa značajnim odabirom i valne funkcije $\Psi(\mathbf{R}, \tau \to \infty) \equiv \Psi_0(\mathbf{R})$ koja opisuje osnovno stanje sustava. U slučaju kada preklapanje funkcija $\Psi_T(\mathbf{R})$ i $\Psi_0(\mathbf{R})$ ne postoji tj. u slučaju kada su navedene funkcije ortogonalne, valna funkcija $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ će u limesu $\tau \to \infty$ konvergirati najnižem pobuđenom stanju $\Psi_e(\mathbf{R})$. Može se pokazati da je prvo pobuđeno stanje Hamiltonijana $\Psi_e(\mathbf{R})$ antisimetrično pa se opisana metodologija koristi i u proračunima osnovnog stanja fermionskih sustava.

Iz prethodne diskusije proizlazi da je DMC metodom moguće izračunati egzaktnu energiju osnovnog stanja bozonskih sustava, naravno, do na statističku pogrešku. Naime, probna valna funkcija $\Psi_T(\mathbf{R})$ bozonskog sustava simetrična je obzirom na zamjenu dviju čestica sustava pa će $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ u limesu $\tau \to \infty$ konvergirati valnoj funkciji osnovnog stanja $\Psi_0(\mathbf{R})$. Osim toga, kako je funkcija $\Psi_T(\mathbf{R})$ za bozonski sustav simetrična, ona će uvijek biti pozitivna jer ne mijenja predznak pri zamjeni dviju čestica sustava.

Suprotno tome, fermionski sustavi zbog Paulijevog principa moraju biti opisani antisimetričnom valnom funkcijom. Naime, Paulijev princip matematički se može iskazati pomoću funkcije koja je antisimetrična obzirom na zamjenu dviju čestica sustava. Stoga će $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ u limesu $\tau \to \infty$ konvergirati najnižem antisimetričnom stanju. Budući je funkcija $\Psi_T(\mathbf{R})$ za fermionski sustav antisimetrična, ona mijenja predznak pri zamjeni dviju čestica sustava te nije uvijek pozitivna.

Stoga se pri riješavanju fermionskih sustava javlja problem predznaka, u literaturi poznat kao *sign problem* [45]. Naime, u DMC metodi sa značajnim odabirom funkcija $f(\mathbf{R}, \tau)$ predstavlja gustoću vjerojatnosti te bi kao takva trebala uvijek biti pozitivna. Jasno je da zbog definicije funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ za fermionske sustave funkcija gustoće vjerojatnosti $f(\mathbf{R}, \tau)$ ne mora biti pozitivna na cijelom područje definicije. Funkcija $f(\mathbf{R}, \tau)$ bila bi svugdje pozitivna kada bi čvorovi funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ bili jednaki čvorovima funkcije $\Psi_0(\mathbf{R})$. No kako egzaktni čvorovi funkcije osnovnog stanja nisu poznati, problem predznaka postoji u proračunima osnovnog stanja fermionskih sustava. Aproksimacija fiksnih čvorova (AFČ) i aproksimacija otpuštenih čvorova (AOČ) koriste se pri proučavanju sustava za koje postoji problem predznaka.

Aproksimacija fiksnih čvorova

U aprokismaciji fiksnih čvorova funkcija gustoće vjerojatnosti $f(\mathbf{R}, \tau)$ je tijekom čitave simulacije fermionskog sustava pozitivna veličina. Navedeni uvjet $f(\mathbf{R}, \tau) \geq 0$ zadovoljen je kada funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ i $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ istovremeno mijenjaju predznak, a to je moguće ostavariti kada su im čvorovi jednaki [45]. U proračunima se jednakost čvorava navedenih dviju funkcija osigurava eliminacijom pomaka šetača za koje je $f(\mathbf{R}, \tau)$ negativna.

U tom slučaju u aproksimaciji $\tau \to \infty$ funkcija gustoće vjerojatnosti $f(\mathbf{R}, \tau)$ konvergira vrijednosti

$$f(\mathbf{R}, \tau \to \infty) = \Psi_T(\mathbf{R})\Psi^{FN}(\mathbf{R}), \tag{2.38}$$

za koju je funkcija $\Psi^{FN}(\mathbf{R})$ aproksimacija egzaktnog rješenja Schrödingerove jednadžbe. Funkcija $\Psi^{FN}(\mathbf{R})$ nije egzaktno rješenje budući njeni čvorovi nisu egzaktni, nego su aproksimirani čvorovima probne valne funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$. Međutim, može se pokazati da energija osnovnog stanja koja se računa aproksimacijom fiksnih čvorova predstavlja gornju granicu egzaktne energije osnovnog stanja.

Energija osnovnog stanja izračunata proračunom AFČ bila bi egzaktna kada bi čvorovi funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$, odnosno funkcije $\Psi^{FN}(\mathbf{R})$, bili egzaktni tj. jednaki čvorovima funkcije $\Psi_0(\mathbf{R})$. Nameće se zaključak da je veoma važno što preciznije odrediti aproksimativne čvorove funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$, kako bi izračunata gornja granica energije bila što bliža egzaktnoj energiji osnovnog stanja. Kvaliteta odabira čvorova funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ direktno utječe na kvalitetu rezultata AFČ proračuna.

Aproksimacija otpuštenih čvorova

Aproksimacija otpuštenih čvorova predstavlja jednu od metoda kojom je moguće dobiti preciznije rješenje fermionskog sustava kojeg se proučava, od onog kojeg je aproksimacijom fiksnih čvorova moguće odrediti. Danom se aproksimacijom šetačima dopušta prelazak čvorova. Osnova aproksimacije otpuštenih čvorova sadržana je u činjenici da će difuzijski proces koji je započeo u antisimetričnom stanju nastojati održati početnu

simetriju te će konvergirati antisimetričnom osnovnom stanju [50]. Metodologija AOČ utemeljena je na činjenici da se proizvoljna antisimetrična funkcija može napisati pomoću dviju pozitivnih funkcija [42] pa antisimetričnu valnu funkciju $\Psi(\mathbf{R},\tau)$ možemo zapisati kao

$$\Psi(\mathbf{R},\tau) = \Phi^{+}(\mathbf{R},\tau) - \Phi^{-}(\mathbf{R},\tau), \tag{2.39}$$

pri čemu su funkcije $\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau)$ pozitivne. Navedene funkcije najjednostavnije je definirati sa:

$$\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau=0) = \frac{1}{2}(|\Psi| \pm \Psi), \tag{2.40}$$

a lako se provjeri da navedena definicija funkcija $\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau)$ zadovoljava relaciju (2.39).

Uvođenjem funkcija $\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau)$ moguće je Schrödingerovu jednadžbu za funkciju $\Psi(\mathbf{R},\tau)$ separirati u dvije jednadžbe, jednu za funkciju $\Phi^{+}(\mathbf{R},\tau)$, a drugu za funkciju $\Phi^{-}(\mathbf{R},\tau)$. Budući su obje navedene funkcije pozitivne moguće je primjeniti metodologiju DMC sa značajnim odabirom jer će za obje funkcije gustoća vjerojatnosti biti pozitivna.

Rješenje u limesu $\tau \to \infty$ koje se dobije za $\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau)$ kada utrnu sva pobuđena stanja je

$$\Phi^{\pm}(\mathbf{R},\tau\to\infty) = \pm C_F \Psi^F + C_B \Psi^B \; e^{(E_0^F - E_0^B)\tau}, \tag{2.41}$$

gdje funkcije Ψ^F i Ψ^B predstavljaju redom fermionski i bozonski doprinos valne funkcije osnovnog stanja, a E_0^F i E_0^B fermionsku i bozonsku energiju osnovnog stanja [42].

Može se pokazati da je prethodno opisana metodologija primjenjiva za sustave za koje vrijedi sljedeća nejednakost:

$$E_1^F - E_0^F \gg E_0^F - E_0^B, \tag{2.42}$$

gdje je E_1^F prvo pobuđeno fermionsko stanje [42]. Naime, u limesu $\tau \to \infty$ funkcije $\Phi^{+}(\mathbf{R},\tau)$ i $\Phi^{-}(\mathbf{R},\tau)$ imaju male dopinose od Ψ^F komponente i velike doprinose od Ψ^B komponente. Bozonski je doprinos određen iznosom razlike $(E_0^F - E_0^B)$, koja je uvijek pozitivna te se Ψ^B komponenta povećava eksponencijalno s vremenom. Nejednakost (2.42) osigurava prijelaz sustava u režim u kojem Ψ^F komponenta neće biti zasjenjena Ψ^B komponentom, za vrijeme nekog konačnog simulacijskog vremena unutar kojeg je

algoritam u kojem je implementirana aproksimacija otpuštenih čvorova stabilan. Zbog toga se za početnu konfiguraciju šetača uzima konfiguracija koja je dobivena aproksimacijom fiksnih čvorova, budući da ta konfiguracija daje energiju osnovnog stanja koja je najbliža egzaktnoj energiji osnovnog stanja fermionskog sustava E_0^F [42, 50].

Antisimetrična valna funkcija koja predstavlja probnu valnu funkciju fermionskog sustava konstruirana je pomoću funkcija $\Phi^+(\mathbf{R},\tau)$ i $\Phi^-(\mathbf{R},\tau)$ pomoću relacije (2.39) te je za proračun energije osnovnog stanja fermionskog sustava važna razlika navedenih funkcija koja je proporcionalna fermionskoj komponenti Ψ^F. Također, zbog ortogonalnosti funkcija Ψ_B i Ψ_0 u MC proračunima energije osnovnog stanja fermionskog sustava bozonska komponenta ne pridonosi, dok fermionska komponenta pridonosi, što iskazujemo relacijom

$$\begin{aligned} E_{MC} &= \int \frac{\Psi(\mathbf{R},\tau\to\infty)H\Psi_0(\mathbf{R})d\Omega}{\Psi(\mathbf{R},\tau\to\infty)\Psi_0(\mathbf{R})d\Omega} \\ &= \int \frac{\Phi^+ H\Psi_0 d\Omega}{(\Phi^+-\Phi^-)\Psi_0 d\Omega} - \int \frac{\Phi^- H\Psi_0 d\Omega}{(\Phi^+-\Phi^-)\Psi_0 d\Omega} = E_0^F. \end{aligned} \tag{2.43}$$

Implementacija opisane metodologije aproksimacije otpuštenih čvorova se u MC proračunima postiže uvođenjem probne valne funkcije $\Psi_g(\mathbf{R})$ koja šetačima omogućava slobodan prelazak čvorne površine. Uvedena funkcija $\Psi_g(\mathbf{R})$ definira pomicanje šetača u skladu s funkcijom gustoće vjerojatnosti $f \equiv \Psi_g\Psi$, a bliska je probnoj valnoj funkciji $\Psi_T(\mathbf{R})$ koja se koristi u aproksimaciji fiksnih čvorova, zbog uvjeta koji nameće nejednakost (2.42). Dopuštanjem prelaženja čvorne površine dolazi do razdvajanja šetača u dvije populacijske skupine, one u kojoj su šetači koji prelaze čvorove paran broj puta ili ih uopće ne prelaze, te one u kojoj su šetači koji čvorove prelaze neparan broj puta. Funkcije Φ^+ i Φ^- opisuju dvije navedene populacijske skupine šetača.

Za odabranu se funkciju $\Psi_T(\mathbf{R})$ funkcija $\Psi_g(\mathbf{R})$ konstruira tako da je po iznosu gotovo jednaka $|\Psi_T(\mathbf{R})|$, za šetače koji se ne nalaze u blizini čvora funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$, a u čvornoj točki funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$ funkcija $\Psi_g(\mathbf{R})$ mora biti različita od nule, kako bi se šetačima omogućilo prelaženje čvora. U proračunima ovog rada za oblik funkcije $\Psi_g(\mathbf{R})$ koristimo funkciju koja je korištena u prethodnim istraživanjima fermionskih sustava

[43, 49], a dana je izrazom:

$$\Psi_g(\mathbf{R}) = \Psi_J(\mathbf{R})\sqrt{\Psi_A^2(\mathbf{R}) + a^2}, \tag{2.44}$$

budući ovakav oblik funkcije zadovoljava prethodno nabrojene uvjete, za parametre a koji su iznosom slični prosječnoj vrijednosti veličine $|\Psi_A(\mathbf{R})|$.

U proračunima se za svakog šetača broji koliko je puta prešao čvor probne valne funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$. Šetačima koji ne prelaze čvorove ili ih pak prijeđu parni broj puta, prepisuje se pozitivan predznak, dok se šetačima koji prijeđu čvorove neparni broj puta prepisuje negativan predznak. Kada jednom šetač prijeđe čvor probne valne funkcije $\Psi_T(\mathbf{R})$, dopušta mu se daljnje pomicanje za vrijeme konačnog broja pomaka N_L, odnosno za vrijeme $\tau_{max} = N_L\Delta\tau$. Jasno je da svaki šetač može biti uništen u procesu grananja i prije nego prođe maksimalno dopušteno vrijeme njegovog života nakon što prvi put prijeđe čvor. Zbog toga se za svaki šetač u simulaciji brojanjem određuje n_l, odnosno broj koraka koje je šetač zaista 'preživio' nakon što je prvi puta prešao čvor, a onda se prosječne vrijednosti energije računaju za sve intervale $n_1\Delta\tau < n_2\Delta\tau < n_3\Delta\tau < \ldots < N_L\Delta\tau$.

Uvođenjem probne valne funkcije Ψ_g statistička težina šetača nije više određena funkcijom Ψ_T pa se izraz za statističku težinu $W(\mathbf{R})$ treba korigirati, u skladu s ukupnim brojem prijelaza čvorova za vrijeme života nakon prvog prelaska čvora. Korigirani izraz za statističku težinu je:

$$W(\mathbf{R}) = \sigma(\mathbf{R})\frac{|\Psi_T(\mathbf{R})|}{\Psi_g(\mathbf{R})}, \tag{2.45}$$

gdje $\sigma(\mathbf{R})$ iznosi +1 za parni broj prijelaza, odnosno -1 za neparni broj prijelaza čvorova. U skladu s definicijom statističke težine $W(\mathbf{R})$ lokalna energija računa se na sljedeći način:

$$E(n_L) = \frac{\sum_{k<n_L} W(\mathbf{R}_k)E_L(\mathbf{R}_k)}{\sum_{k<n_L} W(\mathbf{R}_k)}, \tag{2.46}$$

a egzaktna energija sustava E_0^F dobije se ekstrapolacijoma izračunatih energija $E(n_L)$ za $n_L \to \infty$.

Interpolacija dobivenih rezultata za E_{n_L} i ekstrapolacija egzaktne energije sustava provedena je s funkcijom koja je korištena u prethodnim teorijskim istraživanjima

Crtež 2.3: Energije E_{n_L} (u mK) prikazane kao funkcije n_L. Interpolacijska funkcija (2.47) prikazana je punom linijom, a isprekidanom je linijom prikazan ekstrapolirani rezultat za $n_L \to \infty$.

fermionskih sustava, a dana je izrazom:

$$E_0^F(n_L) = E_0^F + Ae^{-n_L/B}, \tag{2.47}$$

pri čemu su E_0^F, A i B interpolacijski parametri. Kao primjer smo na Crt.2.3 prikazali rezultate za E_{n_L} dobivene u proračunu energije osnovnog stanja $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$ klastera u kojem je korištena aproksimacija otpuštenih čvorova. Prikazani rezultati dobiveni su u proračunu koji je proveden s HFD-B(He) potencijalom interakcije, a u probnoj valnoj funkciju uključene su *backflow* korelacije među fermionima. Na istom je crtežu prikazana i funkcija (2.47) kojom su dobiveni rezultati interpolirani, kao i ekstrapolirana vrijednost energije za $n_L \to \infty$ koja predstavlja egzaktnu energiju osnovnog stanja proučavanog klastera.

Razlika između energije osnovnog stanja dobivene AFČ te ekstrapolirane vrijednosti energije osnovnog stanja dobivne AOČ (Crt.2.3) pokazuje koliko se rezultat dobiven AFČ razlikuje od egzaktnog rezultata, odnosno koliko su čvorovi funkcije Ψ_T blizu

egzaktnih čvorova funkcije osnovnog stanja sustava.

2.5 Periodični rubni uvjeti

Periodične rubne uvjete uobičajeno je koristiti pri simulaciji beskonačnih sustava. U ovom je radu navedena metoda korištena za simuliranje tekućine spin-polariziranog tricija T↓, budući da je metodom periodičnih rubnih uvjeta moguće simulirati tekućinu pomoću konačnog broja atoma N [51].

Volumen kocke koja predstavlja reprezentativni simulacijski dio tekućine T↓ biva definiran odabirom gustoće tekućine ρ te broja čestica kojima se tekućina simulira. Definiramo li gustoću tekućine kao broj atoma u danom volumenu, duljina brida simulacijske kocke L dana je izrazom

$$L = (N/\rho)^{1/3}. \tag{2.48}$$

Zbog svoje geometrijske jednostavnosti uglavnom se u računalnim simulacijama beskonačnih sustva koristi kocka kao reprezentativni dio sustava, a beskonačni periodični sustav modelira se zatim prostornim 'repliciranjem' kocke brida L.

Periodični rubni uvjeti osiguravaju da tijekom simulacije broj atoma kojima se simulira tekućina ostane nepromijenjen. Naime, u 'repliciranim' se kockama čestice gibaju na isti način na koji se gibaju u originalnoj kocki kojom se tekućina simulira. U slučaju da neka od čestica napusti originalnu kocku, jedna je njena kopija iz 'replicirane' kocke zamijenjuje te se na taj način osigurava konstantan broj atoma u originalnoj kocki tijekom čitave simulacije. Naravno, pretpostavlja se da između orginalne kocke i 'repliciranih' kocki ne postoje nikakve fizičke barijere te da se čestice ne nalaze na plohama koje definiraju oplošja tih kocki.

Pokazalo se relativno jednostavnim simulirati beskonačni periodični sustav kockom duljine brida L u čije središte se postavlja ishodište Kartezijevog koordinatnog sustava. Definiranjem ishodišta koordinatnog sustava na taj se način osigurava da koordinate svih čestica proučavanog sustava leže unutar intervala $(-L/2, L/2)$. Implementacija

zamjene originalne čestice s jednom od 'repliciranih' kopija, u slučaju napuštanja originalne simulacijske kutije nakon pomaka, u računalnom kodu provodi se provjeravanjem koordinata svih čestica sustava nakon svakog pomaka [51].

Elegantnu je provjeru moguće izvršiti IF petljama:

```
IF  (x(i)  .gt.  L/2)      x(i) = x(i) - L
IF  (x(i)  .lt.  -L/2)     x(i) = x(i) + L
```

za $i = 1, ..., N$ te za preostale dvije Kartezijeve koordinate.

Kako je računanje energije po čestici ključno u simulaciji tekućine, proračun potencijalne energije sustava od N čestica kojima se simulira tekućina predstavlja važan dio proračuna. Budući je poznato da potencijalnoj energiji najviše doprinose interakcije između najbližih susjednih čestica, uveden je takozvani kriterij minimuma slika (*minimum image convention*). Kriterijom minimumna slika osigurava se proračun potencijalne energije na takav način da se za svaku česticu sustava računa doprinos potencijalnoj energiji sustava koji proizlazi od njenog međudjelovanja sa $N - 1$ najbližih čestica iz simulacijske kocke ili s njihovim periodičnim kopijama.

Potrebno je prije početka simulacije odrediti najmanju udaljenost na kojoj se čestice moraju nalaziti kako bi ih se smatralo najbližim susjednim česticama. U proračunima ovoga rada najbliže čestice određene su međusobnom udaljenošću iznosa $L/2$.

Simuliranjem kvantne tekućine pomoću simulacijske kocke brida L ograničeno je računanje korelacija kojima se modelira međudjelovanje atoma na prostor definiran veličinom simulacijske kocke. Stoga je rezultatu za energiju po čestici tekućine dobivenom DMC simulacijom tekućine potrebno dodati korekciju koja proizlazi iz dugodosežnih korelacija koje nisu uključene u sam proračun (*standard tail correction*), kako bi se odredila energija po čestici tekućine koja ne ovisi o veličini simulacijske kocke koja je korištena u proračunu [45].

Kako bi se izračunao doprinos energiji po čestici tekućine koji proizlazi od udaljenosti većih od $L/2$, obično se koristi aproksimacija homogene tekućine (*uniform approximation*). Navedenom se aproksimacijom pretpostavlja homogenost tekućine na

udaljenostima većim od $L/2$, a najjednostavnije je homogenost tekućine modelirati postavljanjem uvjeta za funkciju raspodjele parova čestica $g(r) = 1$, za $r > L/2$, gdje je r pokrata za udaljenosti između parova čestica.

Može se pokazati da je u aproksimaciji homogene tekućine za $r > L/2$ pri gustoći ρ korekcija za potencijalnu energiju po čestici dana izrazom

$$(V/N)(\rho) = 2\pi\rho \int_{L/2}^{\infty} r^2 V(r) dr, \tag{2.49}$$

a za kinetičku energiju po čestici izrazom

$$(T/N)(\rho) = -\frac{\hbar^2}{m} 2\pi\rho \int_{L/2}^{\infty} r^2 \left[\frac{2}{r}u'(r) + u''(r)\right] dr, \tag{2.50}$$

pri čemu je $u(r)$ takozvani pseudopotencijal koji je definiran izrazom $F(r) = \exp(u(r))$, gdje je $F(r)$ funkcija kojom se modeliraju korelacije između atoma [45].

Pri simulaciji beskonačnog sustava kao što je tekućina važno je odrediti i najmanji broj atoma N s kojim je dovoljno simulirati tekućinu, kako bi se isključila ovisnost rezultata o broju N koji se u proračunu koristi. U proračunima ovoga rada najmanji potreban broj atoma određen je VMC metodom, a detalji postupka iznešeni su u Poglavlju 5.

Poglavlje 3

Mali miješani klasteri helija

Proučavamo osnovno stanje malih miješanih klastera helija koji sadrže do osam atoma helija, budući da su takvi klasteri proučeni u nedavno provedenom eksperimentu. He-He potencijal interakcije ne ovisi o vrsti izotopa, odnosno jednak je za sve ^{3}He -^{3}He, ^{3}He -^{4}He te ^{4}He -^{4}He parove. Stoga nam proučavanje malih miješanih klastera građenih od atoma ^{3}He i ^{4}He omogućava uvid u efekte koji su posljedica energije nultog gibanja i različite kvantne statistike atoma ^{3}He i ^{4}He.

Energije osnovnog stanja proučavanih klastera računaju se metodoma VMC i DMC. Određujemo i strukturne karakteristike promatranih klastera te se na temelju svih izračunatih veličina donosi zaključak o stabilnosti pojedinih klastera. Granice stabilnosti provjeravamo i korištenjem različitih potencijala interakcije. Utjecaj fermionskih korelacija na energiju osnovnog stanja miješanih klastera helija istražujemo uključivanjem *backflow* korelacija. Po prvi put se aproksimaciju otpuštenih čvorova primijenjuje na miješane klastere helija. Procjenjujemo koliko aproksimacija otpuštenih čvorova popravlja rezultat dobiven korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova.

Atomi helija koji grade miješane klastere su u proračunima aproksimirani materijalnim točkama, pri čemu zanemarujemo njihovu unutarnju strukturu. Takva aproksimacija ne mijenja fizikalne zaključke jer su kinetičke energije nultog gibanja atoma helija u 3D zanemarive u usporedbi s minimalnim energijama elektronskih pobuđenja [52].

Kao kvantni sustav svaki se promatrani miješani klaster helija opisuje pripadnim

Hamiltonijanom:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + \sum_{i<j=1}^{N} V(r_{ij}), \tag{3.1}$$

pri čemu je N ukupan broj atoma u promatranom klasteru, m_i je masa ^{3}He ili ^{4}He atoma, kinetička energija nultog gibanja svakog atoma u klasteru definirana je operatorom $\frac{-\hbar^2}{2m_i}\Delta_i = \frac{-\hbar^2}{2m_i}(\frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2})$, a $V(r_{ij})$ je potencijal koji opisuje međudjelovanje atoma. Pregled potencijala interakcije, koji se koriste za određivanje energijskih i strukturnih osobina osnovnog stanja klastera proučenih u ovom radu, navodimo u jednom od sljedećih odjeljaka.

3.1 Odabir probne valne funkcije

Konstrukcija valnih funkcija oslanja se na prethodna iskustva stečena u istraživanjima dimera, trimera i tetramera helija u dvodimenzionalnom i kvazi-dvodimenzionalnom prostoru [20].

Budući da su atomi ^{4}He bozoni spina 0, a atomi ^{3}He fermioni spina $\frac{1}{2}$, ukupna valna funkcija koja opisuje miješani klaster helija mora biti antisimetrična obzirom na zamjenu dva atoma fermionske prirode.

Valna funkcija klastera građenog od od $n1$ atoma ^{3}He te $n2$ atoma ^{4}He, tj. od ukupno N ($N = n1+n2$) atoma, konstruira se kao produkt prostorno simetrične funkcije Ψ_J i antisimetrične funkcije Ψ_A. Klaster koji se proučava opisan je valnom funkcijom

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \Psi_A\Psi_J = \Psi_A \prod_{i<j=1}^{n1} F_f(r_{ij}) \prod_{i<j=n1+1}^{n1+n2} F_b(r_{ij}) \prod_{i=1}^{n1}\prod_{j=n1+1}^{n1+n2} F_m(r_{ij}). \tag{3.2}$$

Funkcija Ψ_J je u literaturi poznata kao Jastrowljeva valna funkcija. Obično se Jastrowljeva funkcija konstruira kao produkt svih dvočestičnih korelacija među atomima sustava, a svaki član tog produkta sadrži dio koji opisuje izrazito odbijanje atoma na malim udaljenostima te dugodosežno privlačenje. Član $F_f(r_{ij})$ opisuje dvočestične korelacije među atomima ^{3}He, član $F_b(r_{ij})$ opisuje dvočestične korelacije među atomima ^{4}He, a posljednji član $F_m(r_{ij})$ u jednadžbi (3.2) opisuje korelacije među atomima ^{3}He i ^{4}He.

Za opisivanje bozonskih i miješanih korelacija, $F_b(r_{ij})$ i $F_m(r_{ij})$, korišten je oblik funkcije koji predstavlja produkt kratkodosežnih i dugodosežnih korelacija

$$F_b(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} exp\left[-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^{\gamma} - sr_{ij}\right]. \tag{3.3}$$

Navedeni oblik valne funkcije korišten je u radu [20], gdje je pokazano da je navedenu funkciju dobro koristiti pri opisivanju kvantne prirode manjih klastera helija. U izrazu (3.3) varijabla r_{ij} je udaljenost između dvaju atoma u klasteru, veličine α, γ i s predstavljaju varijacijske parametre bozonskih korelacija, odnosno, u slučaju opisivanja miješanih korelacija parametri su α_m, γ_m i s_m. Za određivanje granica stabilnosti potrebno je što preciznije opisati fermionske korelacije pa je za njihovo opisivanje korišten oblik funkcije iz rada [20], koji je dan izrazom:

$$F_f(r_{ij}) \ = \frac{1}{r_{ij}} \ \sum_{k=1}^{6} f_k(r_{ij}). \tag{3.4}$$

Navedeni oblik valne funkcije efikasno opisuje fermionski dio klastera, budući da se zbog fermionske prirode atomi ^{3}He nalaze u prosjeku na većim međusobnim rastojanjima, nego atomi ^{4}He. Definicija funkcije $F_f(r_{ij})$ dana je u Dodatku A.

Antisimetrični je dio valne funkcije Ψ_A konstruiran kao produkt dviju Slaterovih determinanti, jedne za fermione kojima je spin usmjeren prema gore, a druge za fermione kojima je spin usmjeren prema dolje [42]. Ukupan broj fermiona u klasteru određuje dimenzije danih determinanti, odnosno oblik antisimetričnog dijela valne funkcije. Korišten je općeniti oblik Slaterove determinante

$$\prod_{i>j}(x_i - x_j) \ = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & ... & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 & ... & x_N \\ x_1^2 & x_2^2 & x_3^2 & ... & x_N^2 \\ . & . & . & ... & . \\ . & . & . & ... & . \\ x_1^{N-1} & x_2^{N-1} & x_3^{N-1} & ... & x_N^{N-1} \end{vmatrix}, \tag{3.5}$$

u kojem su jednočestične orbitale definirane pomoću jedne Kartezijeve koordinate atoma

fermionske prirode. U ovom je radu korištena polinomijalna baza orbitala harmoničkog oscilatora, kao i u radu [43] u kojem su proučeni veći klasteri ^{3}He.

Računanje lokalne energije $E_L = \frac{H\Psi_T}{\Psi_T}$ prisutno je u svim DMC proračunima. Potencijalni dio lokalne energija klastera računa se kao zbroj svih dvočestičnih interakcija pa je za klaster građen od N atoma dan izrazom

$$V_L = \sum_{i<j=1}^{n} V(r_{ij}). \tag{3.6}$$

Kinetički dio lokalne energije predstavlja zahtjevniji dio proračuna, a sam izraz za E_{Lkin} ovisi o obliku probne valne funkcije Ψ_T koja opisuje promatrani fizikalni sustav te o broju i prirodi atoma koji grade promatrani klaster. U svim izrazima za računanje E_{Lkin} koristit ćemo se konvencijom

$$\nabla_{ij} F(r_{ij}) \equiv \nabla_i F(r_{ij}) = \frac{d}{dx_i} F(r_{ij})\mathbf{i} + \frac{d}{dy_i} F(r_{ij})\mathbf{j} + \frac{d}{dz_i} F(r_{ij})\mathbf{k} = -\nabla_j F(r_{ij}), \tag{3.7}$$

pri čemu je $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ u Kartezijevom koordinatnom sustavu, a $F \equiv F_f$, odnosno $F \equiv F_m$ ili $F \equiv F_b$, ovisno o vrsti korelacija koje se opisuju. Djelovanje operatora Δ_{ij} definiramo u skladu s definicijom djelovanja operatora ∇_{ij} sa

$$\Delta_{ij} F(r_{ij}) \equiv \Delta_i F(r_{ij}) = \frac{d^2}{dx_i^2} F(r_{ij}) + \frac{d^2}{dy_i^2} F(r_{ij}) + \frac{d^2}{dz_i^2} F(r_{ij}) = \Delta_j F(r_{ij}). \tag{3.8}$$

3.1.1 Miješani klasteri ^{3}He$_2$^{4}He$_n$

Promatramo klastere koji su građeni od 2 atoma ^{3}He te n atoma ^{4}He, pri čemu je $2 \leq n \leq 6$, odnosno $N = 2 + n$ predstavlja ukupan broj atoma u klasteru. Svi navedeni klasteri imaju jednak antisimetrični dio ukupne valne funkcije Ψ_A. Kako su u navednim klasterima dva atoma ferminonske prirode, produkt Slaterovih determinanti iznosi Ψ_A= 1, odnosno prostorni dio valne funkcije simetričan je s obzirom na zamjenu dvaju atoma ^{3}He.

Probna valna funkcija formira se kao produkt dvočestičnih korelacija

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{3.9}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i,j<3$, $F \equiv F_m$ za $i<3$ i $j>2$, a $F \equiv F_b$ za $i,j>2$.

Iste oznake koristimo u izrazu za kinetički dio lokalne energije E_{Lkin}:

$$E_{Lkin} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{2}{m_3}\frac{\Delta_{12}F_f(r_{12})}{F_f(r_{12})} + \left(\frac{1}{m_4}+\frac{1}{m_3}\right)\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=3}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_4}\sum_{\substack{i,j=3\\i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} + \right.$$
$$\left. \frac{2}{m_3}\sum_{i=1}^{2}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} + \frac{2}{m_4}\sum_{i=3}^{N}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})}\right], \tag{3.10}$$

pri čemu je masa atoma ^{3}He označena sa m_3, a masa atoma ^{4}He sa m_4.

3.1.2 Miješani klasteri ^{3}He$_3$^{4}He$_n$

Proučavaju se klasteri koji su građeni od 3 atoma ^{3}He te n atoma ^{4}He, pri čemu je $2 \leq n \leq 5$, a $N = 3+n$ ukupan broj atoma u klasteru. Svi navedeni klasteri imaju jednak antisimetrični dio ukupne valne funkcije Ψ_A, a kako su u navednim klasterima tri atoma ferminonske prirode, za produkt Slaterovih determinanti koristimo izraz $\Psi_A = x_1 - x_2$. Isti su izraz za Ψ_A koristili i Bressanini i Morosi u radu [25].

Probna valna funkcija konstruira se kao produkt antisimetričnog dijela valne funkcije Ψ_A i produkta dvočestičnih korelacija

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = (x_1 - x_2)\prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{3.11}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i,j<4$, $F \equiv F_m$ za $i<4$ i $j>3$, a $F \equiv F_b$ za $i,j>3$.

U izrazu za kinetički dio lokalne energije, E_{Lkin}, koristimo istu notaciju:

$$E_{Lkin} = -\frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{2}{m_3}\sum_{\substack{i,j=1\\i<j}}^{3}\frac{\Delta_{ij}F_f(r_{ij})}{F_f(r_{ij})} + \left(\frac{1}{m_4}+\frac{1}{m_3}\right)\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=4}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_4}\sum_{\substack{i,j=4\\i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})}\right.$$
$$+\frac{2}{m_3}\sum_{i=1}^{3}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} + \frac{2}{m_4}\sum_{i=4}^{N}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})}$$
$$\left.+\frac{2}{m_3}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=3}^{N}\frac{(-1)^{i+1}}{(x_1-x_2)}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)_x\right], \tag{3.12}$$

gdje u posljednjem članu izraz $\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)_x$ predstavlja x komponentu vektora.

3.1.3 Miješani klasteri ^{3}He$_4$^{4}He$_n$

Promatraju se klasteri koji su građeni od 4 atoma ^{3}He te n atoma ^{4}He, pri čemu je $2 \leq n \leq 4$, a ukupan broj atoma u klasteru je $N = 4+n$. Kako su u navedenim klasterima četiri atoma fermionske prirode, produkt Slaterovih determinanti, u polinomijalnoj bazi harmoničkog oscilatora koju smo koristili, iznosi $\Psi_A = (x_1 - x_2)(x_3 - x_4)$. U prethodnim istraživanjima fermionskih tetramera [20, 53, 54] korišten je oblik antisimetričnog dijela probne valne funkcije oblika $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$. Proračun smo zbog toga proveli i za $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$, kako bismo utvrdili utječe li korišteni oblik antisimetričnog dijela valne funkcije na energiju osnovnog stanja klastera.

Probna valna funkcija konstruira se kao produkt antisimetričnog dijela valne funkcije Ψ_A i produkta dvočestičnih korelacija. Za $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$ probna valna funkcija dana je izrazom

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4}) \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{3.13}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i, j < 5$, $F \equiv F_m$ za $i < 5$ i $j > 4$, a $F \equiv F_b$ za $i, j > 4$.

Kinetički dio lokalne energije E_{Lkin} u kojem koristimo prethodno navedenu notaciju, za antisimetrični dio funkcije $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$, dan je izrazom:

$$\begin{aligned} E_{Lkin} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2}\Bigg[& \frac{2}{m_3}\sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{4}\frac{\Delta_{ij}F_f(r_{ij})}{F_f(r_{ij})} + \left(\frac{1}{m_4}+\frac{1}{m_3}\right)\sum_{i=1}^{4}\sum_{j=5}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_4}\sum_{\substack{i,j=5\\ i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} \\ & + \frac{2}{m_3}\sum_{i=1}^{4}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} + \frac{2}{m_4}\sum_{i=5}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} \\ & \frac{2}{m_3}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\left(\sum_{i=1}^{2}\frac{(-1)^{i+1}(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}{(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right) + \sum_{i=3}^{4}\frac{(-1)^{i+1}(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})}{(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)\right)\Bigg]. \end{aligned} \tag{3.14}$$

3.2 Metoda rada

Mali miješani klasteri helija koji sadrže dva atoma ^{3}He imaju antisimetrični dio valne funkcije $\Psi_A = 1$ pa probna valna funkcija nema čvorova. Stoga za te klastere nije potrebno primjenjivati aproksimacije fiksnih i otpuštenih čvorova. Za navedene se klastere probna valna funkcija optimizira VMC metodom, nakon čega se DMC metodom računa egzaktna energija osnovnog stanja klastera.

3.2.1 Metoda fiksnih i otpuštenih čvorova

Aproksimacije fiksnih i otpuštenih čvorova primjenjuju se za klastere koji nisu čisti bozonski sustavi, a kojima je $\Psi_A \neq 1$, nakon što se parametari probne valne funkcije optimiziraju VMC metodom. U slučaju klastera koji nisu čisti bozonski sustavi korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova moguće je izračunati energije koje predstavljaju gornje granice energija osnovnog stanja. Ako je probna valna funkcija modelirana tako da su njezini čvorovi veoma blizu stvarnih čvorova, izračunata energija osnovnog stanja je po iznosu veoma blizu egzaktnog iznosa energije osnovnog stanja. Provođenje računa uz korištenje aproksimacije fiksnih čvorova ujedno predstavlja pripremu za provođenje računa s aproksimacijom otpuštenih čvorova. Naime, nakon što se primjenom aproksimacije fiksnih čvorova sustav relaksira i postigne najstablinije moguće energijsko stanje, konfiguracija koju atomi klastera zaposjednu u faznom prostoru predstavlja početnu konfiguraciju za provođenje proračuna s aproksimacijom otpuštenih čvorova.

Proračun je proveden na dva načina, korištenjem linearne ovisnosti o vremenskom pomaku i korištenjem kvadratične ovisnosti o vremenskom pomaku [47]. Provođenje proračuna s linearnom ovisnosti o vremenskom pomaku služi samo kao provjera ispravnosti računalnog koda za kvadratičnu ovisnost o vremenskom pomaku. Naime, prethodna istraživanja klastera helija u našoj grupi vršena su DMC metodom u kojoj je u računalnom kodu bila primijenjena linearna ovisnost o vremenskom pomaku. Kvadratična ovisnost o vremenskom pomaku unutar DMC računalnog koda po prvi je put unutar naše grupe primijenjena upravo u ovim proračunima.

3.2.2 Uključivanje fermionskih *backflow* korelacija

Proučavanje fermionskih sustava pokazalo je da uključivanje fermionskih korelacija u opis promatranog fizikalnog sustava može značajno utjecati na izračun iznosa energija osnovnog stanja te na opis strukturnih karakteristika sustava [43, 56]. Zbog toga smo u svim klasterima u kojima je antisimetrični dio valne funkcije $\Psi_A \neq 1$, u antisimetričnom dijelu valne funkcije fermionske koordinate zamijenili novima. Novim koordinatama uvedene su takozvane Feynmann-Cohenove *backflow* korelacije [55, 56], koje opisuju kako promjena položaja jednog fermiona u klasteru utječe na promjenu položaja svih drugih fermiona u tom istom klasteru. Uvedena aproksimacija osigurava popravljanje čvorova probne valne funkcije u skladu s dinamičkim korelacijama u klasteru [43].

U slučaju klastera $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_N$ uključivanje *backflow* korelacija podrazumijevalo je zamjenu odgovarajućih Kartezijevih koordinata u antisimetričnom dijelu valne funkcije sa sljedećim koordinatama:

$$x_1^{'} = x_1 + \frac{\lambda}{r_{12}^3}(x_1 - x_2) + \frac{\lambda}{r_{13}^3}(x_1 - x_3)$$

$$x_2^{'} = x_2 + \frac{\lambda}{r_{21}^3}(x_2 - x_1) + \frac{\lambda}{r_{23}^3}(x_2 - x_3),$$

dok je u slučaju klastera $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_N$ zamjena koordinata bila provedena na ovaj način:

$$\mathbf{r_i}^{'} = \mathbf{r_i} + \sum_{i \neq j}^{4} \frac{\lambda}{r_{ij}^3}(\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}).$$

Oznaka λ u prethodnim izrazima varijacijski je parametar, a u radu [55] korištena je vrijednost $\lambda = 5\text{Å}^3$ za sve klastere. Varijacijski proračun za slučaj klastera $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_3$ i nama je dao najnižu energiju za vrijednost parametra $\lambda = 5\text{Å}^3$. Oslanjajući se na iskustvo autora iz rada [55] te na rezultate dobivene u varijacijskom proračunu klastera $^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_3$, odlučili smo istu vrijednost parametra λ koristiti za sve klastere za koje smo proračune proveli s uvedenim *backflow* korelacijama.

Uvođenjem *backflow* korelacija htjelo se provjeriti utječu li dinamičke korelacije među fermionima na energiju osnovnog stanja pročavanih klastera.

3.2.3 Potencijali interakcije

Međudjelovanje atoma helija uobičajeno je opisivati potencijalom koji je funkcija međusobnih udaljenosti promatranih atoma, pri čemu se za međudjelovanje atoma ^{3}He i ^{4}He uzima isti potencijal budući da obje vrste atoma imaju jednaku elektronsku konfiguraciju.

Prve simulacije ^{4}He tekućine vršene su s Lennard-Jones potencijalom [57], no iako je metoda proračuna bila precizna (*Green Function Monte Carlo*), dobiveni rezultati odstupali su od eksperimentalno dobivenih rezultata. Odstupanje je bilo posljedica nedovoljno preciznog opisa međudjelovanja atoma ^{4}He s Lennard-Jonesovim potencijalom interakcije. Zahvaljujući podacima eksperimentalnih mjerenja, Aziz *et al.* su 1979. godine popravili opis međudjelovanja atoma helija te se njihov model koristio u daljnjim proračunima (HFDHE2) [58]. Dodatne su korekcije navedenom modelu iz 1979. godine uveli Aziz, McCourt i Wong 1987. godine [59], budući da su eksperimenti koji su vršeni u periodu od 1979. godine do 1987. godine ukazali na manje nekonzistentnosti potencijala HFDHE2. Zbog slaganja s eksperimentom od tada se u literaturi najčešće koristi noviji oblik potencijala, HFD-B(He). Potencijal međudjelovanja HFD-B(He) ima dublju potencijalnu jamu, kojoj je minimum pomaknut prema manjim međusobnim udaljenostima atoma, u odnosu na potencijal HFDHE2.

U ovom je radu korišten potancijal HFD-B(He) koji se modelira dvočestičnim interakcijama

$$V(r) = \epsilon \left[A \exp(-\alpha x + \beta x^2) - F(x) \sum_{k=0}^{2} \frac{C_{2k+6}}{x^{2k+6}} \right], \tag{3.15}$$

gdje je $F(x) = \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1 \right)^2 \right]$ za $x < D$, odnosno $F(x) = 1$ za $x \geq D$, $x = \frac{r}{r_m}$ za r_m=1.1596σ. Parametar σ=2.556 Å uzet je iz Lennard-Jonesovog modela, a njime se definira udaljenost na kojoj potencijal međudjelovanja iščezava, odnosno, prelazi iz privlačnog u odbojno međudjelovanje. Preostali parametri u relaciji (3.15) su:
ϵ = 10.948 K, A = 1.8443101·10^5, α = 10.43329537, β = -2.27965105,
C_6 = 1.36745214, C_8 = 0.42123807, C_{10} = 0.17473318 te D = 1.4826.

Osnovne karakteristike potencijala kojima međudjeluju atomi helija su snažno

odbijanje na malim međusobnim udaljenostima (*hard-core repulsion*) te slabo Van der Waalsovo privlačenje na većim međusobnim udaljenostima atoma (Crt.3.1).

Utječe li korištenje određenog potencijala interakcije na zaključke o stabilnosti klastera provjereno je nezavisnim provođenjem proračuna s različitim potencijalima interakcije. Za sve su klastere proračuni provedeni s dvama različitim potencijalima međudjelovanja, HFD-B(He) [59] i TTY [60], a za neke je klastere za provjeru proveden i dodatni proračun sa SAPT potencijalom [61]. Potencijali interakcije koji su korišteni u proračunima malih miješanih klastera helija prikazani su na Crt.3.1.

Crtež 3.1: SAPT, TTY i HFD-B(He) potencijali interakcije.

Publicirane energije osnovnog stanja stabilnih miješanih klastera helija kod drugih autora [23, 25] ukazuju na jače vezanje u slučaju kada se u proračunima koristi potencijal HFD-B(He), odnosno na slabije vezanje za slučaj modeliranja interakcije među atomima u klasteru sa TTY potencijalom. Na Crt.3.1 moguće je uočiti kako potencijal interakcije TTY nema po iznosu najmanju dubinu potencijalne jame ni najslabiji privlačni dio, ali mu je zato minimum potencijalne jame najudaljeniji od ishodišta koordinatnog sustava. Stoga se nameće zaključak da na jačinu vezanja u klasteru utječu svi doprinosi poten-

cijala: odbojni i privlačni dio, dubina potencijalne jame kao i njezina udaljenost od ishodišta koordinatnog sustava prikazanog na Crt.3.1.

Proračune ovog rada uspoređujemo s rezultatima drugih autora [23, 25] i provjeravamo dobivamo li kvalitativno slične odnose energija osnovnog stanja kada ih izračunamo s različitim potencijalima interakcije.

3.2.4 Numerički proračun

Odabir optimalnih varijacijskih parametara postignut je VMC postupkom. Korelacije među atomima ^{3}He opisane su funkcijom oblika (3.4), a varijacijski parametri funkcije F_f, kojim se dobije najniža gornja granica energije osnovnog stanja klastera $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_3$, su: a_2=2.92 Å, a_3=3.69, b_2=1.25 Å, c_3=2.98, d_3=2.61, $s = 10^{-3}$ Å^{-1}, r_2=2.97 Å, $r_3 = 20$ Å, $r_4 = 350$ Å, $r_5 = 400$ Å i $r_6 = 2490$ Å.

Uz ovakav odabir parametara funkcija F_f jako dobro opisuje činjenicu da se atomi ^{3}He mogu nalaziti na vrlo velikom rasponu udaljenosti. Prethodna su iskustva u radu s malim klasterima helija [20] pokazala gotovo zanemarivo mijenjanje varijacijskih parametara koji opisuju fermionske korelacije, kada je klaster građen od svega nekoliko atoma ^{3}He. Zbog toga su u svim proračunima ovog rada u malim miješanim klasterima helija korišteni isti varijacijski parametri za opisivanje fermionskih Jastrowljevih korelacija.

Variranje parametara koji opisuju korelacije atoma ^{3}He i ^{4}He te atoma ^{4}He i ^{4}He dalo je sljedeće rezultate:
α_m =2.83 Å, γ_m =3.9, s_m =0.004 Å^{-1}, α =2.8 Å, γ =4.1 i s =0.0065 Å^{-1} za $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_2$,
α_m =2.89 Å, γ_m =3.7, s_m =0.0001 Å^{-1}, α =2.85 Å, γ =4 i s =0.0015 Å^{-1} za $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_3$ i
α_m =2.95 Å, γ_m =3.7, s_m =0.0001 Å^{-1}, α =2.87 Å, γ =4 i s =0.0015 Å^{-1} za $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_4$.

Budući da je kod variranja optimizacijskih parametara značajnija promjena uočena samo pri variranju parametara s i s_m, variranje drugih parametara nije imalo smisla nakon što su se iznosi navedenih parametra počeli neznatno mijenjati. Optimizirani parametri funkcija F_m i F_b koji su dobiveni za klaster $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_4$ upotrijebljeni su i u MC proračunima klastera $^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_{5,6}$.

Slično tome, optimizirani varijacijski parametri dobiveni VMC metodom za klaster $^3He_3{}^4He_2$ korišteni su i u proračunima energije osnovnog stanja i strukture klastera $^3He_3{}^4He_{3,4,5}$ te klastera $^3He_4{}^4He_{2,3}$. Optimalni parametri su:
α_m =2.89 Å, γ_m =3.7, s_m =0.00005 Å^{-1}, α =2.84 Å, γ =4 i s =0.0005 Å^{-1}.

Variranje parametara probne valne funkcije provedeno je još za klaster $^3He_4{}^4He_4$, a optimalni parametri su:
α_m =2.91 Å, γ_m =3.7, s_m =0.0001 Å^{-1}, α =2.88 Å, γ =4 i s =0.0015 Å^{-1}.

Svi navedeni parametri dobiveni su korištenjem HFD-B(He) potencijala međudjelovanja, a upotrebljeni su i u proračunima sa SAPT i TTY potencijalima. Isti su varijacijski parametri korišteni i u slučajevima kada je za neki od proučavanih klastera vršen proračun s različitim antisimetričnim dijelom ukupne valne funkcije.

U svim DMC proračunima korišteno je 1000 šetača, a za klastere $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ račun je proveden i sa 5000 šetača, kako bi se provjerilo postoji li ovisnost izračunatih rezultata o konačnom broju šetača koji je korišten u proračunu.

Za sve klastere, osim za klastere $^3He_2{}^4He_2$ i $^3He_2{}^4He_4$, proračuni su provedeni za različite vrijednosti imaginarnoga vremenskog pomaka $\Delta\tau$, nakon čega je energija osnovnog stanja određena ekstrapolacijom rezultata za $\Delta\tau \to 0$. Na taj je način eliminirana eventualna ovisnost rezultata o imaginarnom vremenskom pomaku korištenom u simulaciji. Vršeni su proračuni za vrijednosti imaginarnih pomaka od $0.3{\cdot}10^{-6}$ mK^{-1} do $1.5{\cdot}10^{-6}$ mK^{-1}. Za klastere $^3He_2{}^4He_2$ i $^3He_2{}^4He_4$ provedeni su proračuni za vrijednost imaginarnoga vremenskog pomaka pri kojem je statistička greška bila veća od razlike rezultata koji se dobiju za različite vrijednosti imaginarnoga vremenskog pomaka.

U DMC proračunima s otpuštenim čvorovima u valnoj funkciji Ψ_g za parametar a korištene su različite vrijednosti, od 0-20 Å^2. Provjereno je da dobiveni rezultati ne ovise o vrijednosti parametra a koji je u proračunu korišten.

Minimalna duljina bloka M određena je pomoću čistog estimatora potencijalne energije [49], a iz izračunatih podataka je bilo vidljivo da je dovoljno vršiti proračune s blokovima duljine 2500 koraka, kako ne bi postojala ovisnost rezultata o duljini simulacijskog bloka.

Vremensko trajanje simulacija prvenstveno određuje kompleksnost sustava koji se simuliraju, a jednako važan faktor koji određuje brzinu simulacija jest i arhitektura računala na kojima se proračuni vrše. U pravilu su proračuni energija osnovnog stanja i struktura klastera kojima ja antisimetrični dio probne funkcije $\psi_A \neq 1$ računalno mnogo zahtjevniji.

3.3 Eksperimentalna detekcija malih helijevih klastera

Mali miješani klasteri helija, čije postojanje predviđamo ovim radom na osnovu teorijskih proračuna provedenih metodom Monte Carla, eksperimentalno su detektirani metodom difrakcije [27].

Najmanji klaster helija, dimer $^4He_2$, po prvi put je eksperimentalno detektiran metodom masene spektrometrije [2]. No, kako su istakli Schöllkopf i Toennies u radovima [4, 5], postoje problemi pri interpretaciji rezultata metode masene spektrometrije. Naime, zbog male mase promatranih klastera razlučivost signala dobivenih u eksperimentu masene spektrometrije često nije moguća. Postoji također i problem pri interpretaciji signala koji nastaju zbog raspadanja većih klastera na manje jedinke. Postojanje dimera $^4He_2$ su Schöllkopf i Toennies potvrdili difrakcijom [4].

Prva etapa detektiranja klastera metodom difrakcije sastoji se od formiranja klasterskog snopa koji se nakon kolimiranja upućuje na difrakcijsku rešetku. Klasterski snop formira se propuštanjem plina iz izvora kroz uski prolaz, pri čemu se plin jako brzo hladi zbog adijabatske ekspanzije. Za primjer, u eksperimentu u kojem je $^4He_2$ detektiran masenom spektroskopijom [2] korištena je za ekspanziju plina pukotina dijametra 0.15 mm, pri čemu je plin sa sobne temperature (300 K) i tlaka 125 bar ohlađen na temperaturu od 5 K u prostoru gdje vladaju gotovo uvjeti vakuuma [4]. Kolimacijom se klasterski snop upućuje na difrakcijsku rešetku. U eksperimentu u kojem su detektirani mali miješani klasteri helija [27] korištena je difrakcijska rešetka perioda $d \cong 100$ nm. Izrada difrakcijske rešetke kojoj su period i širina procjepa nano dimenzija predstavlja značajno postignuće nanotehnologije. Difraktirani signal detektira se masenim

spektrometrom koji bilježi broj prolazaka klastera određenog kuta otklona u jedinici vremena, pri vrlo niskom tlaku (10^{-11} mbar), čime se osiguravaju uvjeti vakuuma. Preciznom rotacijom masenog spektrometra za malene kutove pomaka prikupljaju se podaci iz cijelog prostora unutar kojeg je klasterski snop difrakcijom otklonjen.

Razlučivost signala koji se dobivaju u difrakcijskom eksperimentu za klastere različite veličine temelji se na činjenici da se prethodno opisanom ekspanzijom plina kroz veoma usku pukotinu formiraju klasteri koji imaju gotovo jednaku brzinu v. Naime, funkcija raspodjela brzina ima relativno uzak profil te je u eksperimentu uobičajeno dobiti $\Delta v/v \leq 5\%$ [5].

Korištenjem de Broglieve relacije za valnu duljinu klastera građenog od N atoma mase m, valnu duljinu λ možemo zapisati kao:

$$\lambda = \frac{h}{N \cdot m \cdot v}, \tag{3.16}$$

gdje je h Planckova konstanta, a v brzina klastera. U skladu s Fraunhoferovom aproksimacijom [5] možemo tada valnu duljinu otklonjene zrake iz klasterskog snopa za kut ϑ odrediti pomoću relacije

$$\sin\theta = n\frac{\lambda}{d} = n\frac{h}{N \cdot m \cdot v \cdot d}, \tag{3.17}$$

pri čemu je n red difrakcijskog maksimuma, a d period difrakcijske rešetke. Iz danog je izraza vidljivo da je kut otklona ϑ određen masom klastera.

Difrakcija malih miješanih klastera potpuno je nedestruktivna budući da samo oni klasteri koji prođu kroz pukotinu rešetke bez dodira s rešetkom, tj. samo oni klasteri kojima je promjena faze neznatna, doprinose koherentno difrakcijskoj slici. Prednost metode difrakcije u odnosu na metodu masene spektrometrije leži u činjenici da se difrakcijom klastera dobivaju rezultati koji ovise samo o valnoj prirodi klastera pa tako nema problema pri interpretaciji rezultata do kojih može doći zbog veoma male mase proučavanih klastera ili fragmentacije klastera u masenom spektrometru.

3.4 Rezultati

U Tab.3.1 navedene su energije osnovnog stanja proučenih malih miješanih klastera helija kao i usporedba dobivenih rezultata s rezultatima drugih autora. Dobiveni rezultati energija osnovnog stanja proučenih malih miješanih klastera helija u većini su slučajeva u dobrom slaganju s rezultatima drugih autora, a detaljna usporedba bit će iznešena u daljnjem izlaganju. Zaključak o stabilnosti svih klastera navedenih u Tab.3.1 u skladu je sa zaključcima drugih autora [23, 25], osim u slučaju klastera $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$. Svi naši proračuni upućuju na stabilnost navedenog klastera, što je u kontradikciji s prethodno objavljenim rezultatom [23].

Nestabilnim klasterom smatramo klaster koji ima $n_1 + 1$ atoma ^{3}He i n_2 atoma ^{4}He, a čija je energija osnovnog stanja viša ili do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja klastera koji ima n_1 atoma ^{3}He i n_2 atoma ^{4}He. Suprotno tome, klaster $^3\mathrm{He}_{n_1+1}{}^4\mathrm{He}_{n_2}$ kojem je energija osnovnog stanja niža od energije osnovnog stanja klastera $^3\mathrm{He}_{n_1}{}^4\mathrm{He}_{n_2}$, smatramo stabilnim.

Kvadratna ovisnost o vremenskom pomaku u računalnom kodu po prvi put je unutar naše grupe primijenjena u DMC proračunima malih miješanih klastera helija. Stoga je za nekoliko klastera proračun proveden s potencijalom HFD-B(He) na dva načina: korištenjem računalnog koda u kojem je inkorporirana linearna ovisnost energije vezanja o imaginarnom vremenskom pomaku $\Delta\tau$ te računalnog koda u kojem je ovisnost o imaginarnom vremenskom pomaku kvadratna. Proračun s linearnom ovisnosti o $\Delta\tau$ poslužio je kao provjera računalnog koda s kvadratnom ovisnosti o $\Delta\tau$. Ekstrapolirani rezultati energije osnovnog stanja $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$ klastera navedeni su u Tab.3.2. Korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova provedeni su proračuni za nekoliko različitih vrijednosti vremenskih pomaka $\Delta\tau$. Pomoću rezultata dobivenih za različite vremenske pomake izvršena je ekstrapolacija energije osnovnog stanja pomoću linearne i kvadratne funkcije za $\Delta\tau \to 0$. Postupak je proveden za dva različita oblika antisimetričnog dijela valne funkcije. Rezultati ukazuju na to da energija osnovnog stanja ne ovisi o tome je li korištena linearna ili kvadratna ovisnost o vremenskom pomaku $\Delta\tau$.

Tablica 3.1: Energije osnovnog stanja proučenih malih miješanih klastera helija (u mK). [a] Energije osnovnog stanja klastera dobivene metodom fiksnih čvorova u [23]. Energije osnovnog stanja klastera koje se smatra nestabilnima napisane su kurzivom. [b] Energije osnovnog stanja dobivene metodom fiksnih čvorova u [25].

klaster	HFD-B(He)	TTY
$^3He_2{}^4He_2$	**-109.7(7)**	**-101.3(7)**
	-110(5)[a]	-98.3(1.6)[a], -99.7(9)[b]
$^3He_3{}^4He_2$	**-109(1)**	**-101(1)**
	-11(3)[a]	*-33(2)*[a]
$^3He_4{}^4He_2$	**-109(1)**	**-100.5(1.0)**
$^3He_2{}^4He_3$	**-598(2)**	**-574(1)**
	-590(6)[a]	-574(2)[a], -573.5(5)[b]
$^3He_3{}^4He_3$	**-599(2)**	**-573(1)**
	-578(8)[a]	*-553(4)*[a]
$^3He_4{}^4He_3$	**-646(3)**	**-609(4)**
	-605(8)[a]	
$^3He_2{}^4He_4$	**-1406(2)**	**-1362(1)**
	-1404(8)[a]	-1360(4)[a], -1363.0(0.6)[b]
$^3He_3{}^4He_4$	**-1524(4)**	**-1471(4)**
	-1508(10)[a]	-1463.7(1.0)[b]
$^3He_4{}^4He_4$	**-1717(5)**	**-1649(4)**
	-1719(10)[a]	
$^3He_2{}^4He_5$	**-2491(2)**	**-2427(1)**
		-2427.3(1.4)[b]
$^3He_3{}^4He_5$	**-2752(5)**	**-2670(5)**
		-2660.3(1.4)[b]
$^3He_2{}^4He_6$	**-3824(5)**	**-3735(5)**
		-3736(6)[b]

Ovisnost o τ	Ψ_A=$(x_1 - x_2)(x_3 - x_4)$	Ψ_A=$(\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$
Linearna	-635(5)	-633(4)
Kvadratna	-631(2)	-635(3)

Tablica 3.2: Energija osnovnog stanja klastera ^{3}He$_4$^{4}He$_3$ (u mK) dobivena korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova linearnom i kvadratnom ekstrapolacijom za $\Delta\tau \rightarrow 0$. Statistička pogreška navedena je u zagradama.

Sve proračune koji se provode MC metodom karakterizira konačan populacijski ansambal koji se u simulacijama koristi. Utjecaj konačnog broja korištenih šetača u našim proračunima provjerili smo računajući za klastere ^{3}He$_{2,3,4}$^{4}He_3 energije osnovnog stanja s različitim brojem šetača. Proračun energije osnovnog stanja navedenih klastera proveli smo metodom fiksnih čvorova sa 1000 šetača i sa 5000 šetača. Rezultati dobiveni populacijskim ansamblima različite veličine navedeni su u Tab.3.3. Energije osnovnog stanja dobivene s različitim brojem šetača jednake su do na statističku pogrešku, stoga zaključujemo kako je 1000 šetača dovoljno koristiti kao populacijski ansambal u proračunima, kako ovisnost rezultata o broju korištenih šetača ne bi postojala. U svim ostalim proračunima malih miješanih klastera helija ovoga rada korišten je populacijski ansambal od 1000 šetača.

Promatramo prvo rezultate za klastere građene od dvaju atoma ^{4}He te dvaju, triju ili četiriju atoma ^{3}He. Energije osnovnog stanja ^{3}He$_{2,3,4}$^{4}He$_2$ klastera, dobivene u proračunima ovoga rada, kao i energije osnovnog stanja drugih autora [23, 25], navedene su u Tab.3.1. Za klaster ^{3}He$_2$^{4}He$_2$ naš rezultat je u dobrom slaganju s rezultatima koje su dobili Guardiola i Navarro te Bressanini i Morosi. Mnogo nižu energiju osnovnog stanja ^{3}He$_3$^{4}He$_2$ klastera dobili smo u našim proračunima, u usporedbi s rezultatom Guardiole i Navarra, i to s dvama potencijalima interakcije. U radovima [23, 25] autori ne navode iznos energije osnovnog stanja klastera ^{3}He$_4$^{4}He$_2$ pa nemamo s čime usporediti naš rezultat.

klaster	1000 šetača	5000 šetača
$^3He_2{}^4He_3$	-598(2)	-597(1)
$^3He_3{}^4He_3$	*-597(2)*	*-597(1)*
$^3He_4{}^4He_3$	-635(3)	-638(3)

Tablica 3.3: Energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ (u mK) dobivene metodom fiksnih čvorova za različiti broj šetača. Energije osnovnog stanja nestabilnih klastera napisane su kurzivom. Statistička pogreška navedena je u zagradama.

Budući da energija osnovnog stanja klastera $^3He^4He_2$ izračunata s HFD-B(He) potencijalom interakcije iznosi -15.4(16) mK, odnosno -11.3(4) mK, izračunato s TTY potencijalom interakcije [23], a energija osnovnog stanja $^3He_2{}^4He_2$ klastera je znatno niža, naš zaključak o stabilnosti klastera $^3He_2{}^4He_2$ potvrdio je predviđanje prethodnih teorijskih istraživanja [23, 25].

Dodavanjem još jednog atoma ^3He na sustav $^3He_2{}^4He_2$ Guardiola i Navarro su u radu [23] za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_2$ dobili svega -11(3) mK s HFD-B(He) potencijalom, odnosno -33(2) mK s TTY potencijalom. Bressanini i Morosi u radu [25] ne navode da su taj klaster proučavali. Budući da su Guardiola i Navarro za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_2$ dobili mnogu višu energiju, u usporedbi s energijom osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_2$, oni su klaster $^3He_3{}^4He_2$ označili kao nestabilan sustav. Postojanje klastera $^3He_3{}^4He_2$ ne proizlazi iz njihovih proračuna.

Energija osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_2$ dobivena u proračunima ovog rada, s obama potencijalima interakcije, razlikuje se poprilično od energije koju su Guardiola i Navarro izračunali (Tab.3.1). Dobivamo mnogo niže energije od onih navedenih u [23]. U našim proračunima dobivena je energija osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_2$ do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_2$. To nas navodi na zaključak o mogućoj nestabilnosti klastera $^3He_3{}^4He_2$, koju su već prethodno predvidjeli Guardiola i Navarro. Kako bismo provjerili dobivene zaključke, osim energi-

jske analize proveli smo i analizu strukture klastera $^3He_3{}^4He_2$, koja će biti iznešena u daljnjem izlaganju.

Smatramo da je zamjetna razlika između našeg rezultata za energiju vezanja klastera $^3He_3{}^4He_2$ i rezultata objavljenog u radu [23] posljedica korištenja različitih funkcija koje opisuju fermionske korelacije, s obzirom da koristimo jednake potencijale interakcije.

Guardiola i Navarro, baš kao i Bressanini i Morosi, ne navode energiju osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_2$ u radovima [23, 25]. Naši proračuni pokazuju da je energija osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_2$ do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_2$. Dobiveni rezultat upućuje na moguću nestabilnost klastera $^3He_4{}^4He_2$ pa smo i za ovaj klaster proveli strukturnu analizu, budući energijska analiza ne predviđa postojanje ovog klastera.

Sama energijska analiza nije uvijek dostatna za donošenje zaključka o stabilnosti klastera. Potrebno je stoga odrediti i strukturu svakoga pojedinog klastera, kako bi se provjerilo radi li se o stabilnom ili nestabilnom klasteru. Zaključak o stabilnosti (nestabilnosti) klastera, na koji upućuje energijska analiza, mora proizlaziti i iz strukturnih karakteristika klastera. Klaster možemo smatrati nestabilnim ako se neki od njegovih atoma nalazi jako udaljen od preostalog dijela klastera. U takvim slučajevima najčešće se uočava i povećanje navedene udaljenosti, s produljenjem vremenskog trajanja simulacije.

Vrijednosti prosječnih udaljenosti među atomima u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_2$ navedene su u Tab.3.4. Dani rezultati ukazuju na to da su u klasterima $^3He_{3,4}{}^4He_2$ koji su nakon energijske analize označeni kao moguće nestabilni, fermionski dijelovi klastera udaljeni međusobno mnogo više nego što su fermionski dijelovi udaljeni u klasteru $^3He_2{}^4He_2$, koji je označen kao stabilan. Slično ponašanje može se uočiti i za međusobne udaljenosti fermiona i bozona u klasterima $^3He_{3,4}{}^4He_2$, u usporedbi s istom udaljenosti u klasteru $^3He_2{}^4He_2$. Nije uočena značajna razlika u iznosu prosječnih udaljenosti bozonskih dijelova klastera. Može se kazati da su veće udaljenosti među fermionima, kao i među fermionima i bozonima, u onim klasterima za koje energijska analiza up-

ućuje na moguću nestabilnost. Iz prethodnog slijedi da neki fermionski dijelovi klastera $^3He_{3,4}{}^4He_2$ efektivno nisu vezani, odnosno da su klasteri $^3He_{3,4}{}^4He_2$ moguće nestabilni.

	$^3He_2{}^4He_2$	$^3He_3{}^4He_2$	$^3He_4{}^4He_2$
$< r_{ff} >$	13.4(2)	189(10)	219(9)
Δr_{ff}	7.6	162	136
$< r_{fb} >$	11.7(1)	100(5)	139(7)
Δr_{fb}	6.7	145	150
$< r_{bb} >$	9.8(1)	9.9(1)	10.0(0.2)
Δr_{bb}	5.5	5.7	5.7

Tablica 3.4: Prosječne udaljenosti među atomima u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_2$ te iznosi neodređenosti Δr svih navedenih udaljenosti (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama. Indeks ff stoji za udaljenosti među fermionima, fb za udaljenosti među bozonima i fermionima, a indeks bb za udaljenosti među bozonima.

Za svaki od klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_2$ u Tab.3.4 navodimo i neodređenost Δr međusobnih udaljenosti. Dane neodređenosti služe kao mjera širine $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru. Za ilustraciju smo na Crt.3.2 prikazali $P(r)$ funkciju raspodjele udaljenosti među atomima ^3He u klasteru $^3He_3{}^4He_2$. Široki distribucijski profil u skladu je s velikom neodređenosti Δr_{ff}=162 Å.

Možemo kazati da je pomoću iznosa neodređenosti Δr prosječnih međusobnih udaljenosti atoma klastera moguće procijeniti dio prostora koji promatrani klaster zauzima.

Teorijska predviđanja ovog rada, kao i predviđanja drugih autora, uspoređujemo s eksperimentalnim rezultatima [27]. U nedavnom eksperimentu dobiven je za klaster $^3He_2{}^4He_2$ slabi signal, što upućuje na njegovu moguću egzistenciju, dok za klastere $^3He_{3,4}{}^4He_2$ eksperimentom nije dobiven signal koji bi upućivao na njihovo postojanje. Kako je teorijski postojanje klastera $^3He_2{}^4He_2$ predviđeno, a postojanje klastera $^3He_{3,4}{}^4He_2$ nije predviđeno, možemo zaključiti da eksperimentalni rezultati potvrđuju teorijska

Crtež 3.2: $P(r)$ funkcija raspodjele udaljenosti među atomima ^{3}He u klasteru $^3He_3{}^4He_2$.

predviđanja.

Ispitana je posebno stabilnost klastera koji su građeni od triju atoma ^{4}He i dvaju, triju ili četiriju atoma ^{3}He. Energije osnovnog stanja $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ klastera, dobivene u proračunima ovoga rada, kao i energije osnovnog stanja drugih autora [23, 25], navedene su u Tab.3.1. Energija osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_3$ dobivena u proračunima ovoga radu u dobrom je slaganju s prethodno objavljenim rezultatima Guardiole i Navarra te Bressaninija i Morosia [23, 25]. Naš rezultat za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_3$ nešto je niži od rezultata koji su dobili Guardiola i Navarro [23], a Bressanini i Morosi u svom radu [25] klaster $^3He_3{}^4He_3$ nisu proučavali. Niža energija osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ dobivena je u našim proračunima, u odnosu na rezultat koji navode Guardiola i Navarro [23], a u radu [25] Bressanini i Morosi ne navode rezultate energije osnovnog stanja ni za ovaj klaster.

Guardiola i Navarro izračunali su energiju osnovnog stanja klastera $^3He^4He_3$ u radu [23]. Navedeni iznos energije osnovnog stanja tog klastera je -303(4) mK, izračunato s HFD-B(He) potencijalom interakcije, odnosno -297(2) mK, izračunato s TTY potenci-

jalom interakcije. Budući da su Guardiola i Navarro izračunali energiju osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_3$ s potencijalom HFD-B(He) -590(6) mK, odnosno -574(2) mK s TTY potencijalom interakcije, bilo je jasno da je energija osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_3$ znatno niža od energije osnovnog stanja klastera $^3He^4He_3$. Dobiveni rezultati naveli su autore na zaključak o stabilnosti klastera $^3He_2{}^4He_3$. Kako su rezultati iz ovog rada za klaster $^3He_2{}^4He_3$ u skladu s energijama navedenim u [23], kao i s rezultatom u [25], naš zaključak o stabilnosti danog klastera potvrdio je prethodna teorijska predviđanja.

Energija osnovnog stanja klastera $^3He_3{}^4He_3$ izračunata s HFD-B(He) potencijalom interakcije iznosi -578(8) mK, odnosno -553(4) mK s TTY potencijalom interakcije [23]. Dobivši nešto više energije osnovnog stanja od onih koje su dobili za klaster $^3He_2{}^4He_3$, Guardiola i Navarro su zaključili da dodatni atom ^3He ne pridonosi jačem vezanju u klasteru $^3He_3{}^4He_3$. Rezultati proračuna naveli su autore na zaključak o nestabilnosti $^3He_3{}^4He_3$ klastera. Proračunom ovog rada za klaster $^3He_3{}^4He_3$ dobivene su nešto niže energije osnovnog stanja od onih koje su dobili Guardiola i Navarro, ali dobivene energije naših proračuna su do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_3$. S obzirom da energijska analiza proračuna ovoga rada upućuje na moguću nestabilnost klastera $^3He_3{}^4He_3$, naša predviđanja potvrđuju prethodna teorijska istraživanja.

Metodom fiksnih čvorova Guardiola i Navarro izračunali su -605(8) mK za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$, s HFD-B(He) potencijalom interakcije [23]. Budući da je dobivena energija osnovnog stanja do na statističku pogrešku jednaka rezultatu koji su dobili za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_2{}^4He_3$, energijska analiza navela ih je na zaključak o nestabilnosti klastera $^3He_4{}^4He_3$.

Rezultat za energiju osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ dobiven u proračunima ovoga rada već na razini metode fiksnih čvorova iznosi -635(3) mK, s HFD-B(He) potencijalom interakcije (Tab.3.8), što je niža energija od one koju su Guardiola i Navarro izračunali. Nakon što je metoda otpuštenih čvorova primijenjena za klaster $^3He_4{}^4He_3$, energija osnovnog stanja snizila se dodatno za 11 mK. Egzaktan iznos energije osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ dobiven u proračunima ovoga rada iznosi -646(3) mK.

Očigledno je energija osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ niža od energija osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3}{}^4He_3$ pa usporedba izračunatih energija upućuje na stabilnost klastera $^3He_4{}^4He_3$. Naše teorijsko predviđanje stabilnosti danog klastera stoga nije u skladu sa zaključkom do kojeg su Guardiola i Navarro došli u svojim istraživanjima.

Budući da su proračuni provedeni s istim potencijalima interakcije, smatramo kako je dobivena razlika posljedica toga što su u proračunima korištene drugačije funkcije za opisivanje fermionskih korelacija (3.2). Naime, Guardiola i Navarro su u radu [23] koristili isti oblik valne funkcije za opisivanje korelacija među svim atomima klastera, a u našim su proračunima fermionske korelacije modelirane kao u prethodnim istraživanjima dimera, trimera i tetramera ^{3}He u dvije dimenzije [20]. Na taj je način bilo osigurano kvalitetno opisivanje faznog prostora u kojem se atomi fermionske prirode nalaze na velikim međusobnim udaljenostima.

Neslaganje s teorijskim predviđanjem Guardiole i Navarra, vezano uz stabilnost klastera $^3He_4{}^4He_3$, navelo nas je na provođenje dodatnih proračuna. Dodatni proračuni poslužili su kao provjera stabilnosti klastera $^3He_4{}^4He_3$ koja je proizašla iz naših rezultata.

Proračune provodimo korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova, računalim kodom u kojem je ovisnost o vremenskom pomaku linearna te računalnim kodom u kojem je ovisnost o vremenskom pomaku kvadratna, a ekstrapolacija rezultata za $\Delta\tau \rightarrow 0$ prikazana je na Crt.3.3. Za dva različita oblika Ψ_A antisimetričnog dijela ukupne probne valne funkcije računamo energiju osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ metodom fiksnih čvorova, kako bismo isključili eventualnu ovisnost rezultata o obliku čvorne površine koja se koristi u proračunima.

Detaljnom usporedbom energija osnovnih stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ dobivenih navedenom ekstrapolacijom, navedenih u Tab.3.2, uočavamo da su dobivene energije osnovnog stanja do na statističku pogrešku jednake. Rezultati dobiveni metodom fiksnih čvorova pokazuju neovisnost izračunate energije osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ o obliku čvorne površine te o obliku evolucije promatranog sustava u imaginarnom vremenu.

Dodatnu provjeru zaključka o stabilnosti klastera $^3He_4{}^4He_3$ provodimo tako što

Crtež 3.3: Linearna i kvadratna ekstrapolacija energije osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ za $\Delta\tau \to 0$. *Gore*: linearna i kvadratna ekstrapolacija za $\Psi_A = (x_1 - x_2)(x_3 - x_4)$; *Dolje*: linearna i kvadratna ekstrapolacija za $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$.

energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ računamo i sa SAPT potencijalom interakcije. Rezultati proračuna provedenih sa SAPT potencijalom interakcije navedeni su u Tab.3.5. Najniže energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ dobivene su sa SAPT potencijalom, u usporedbi s rezultatima proračuna s HFD-B(He) i TTY potencijalima (Tab.3.1).

Iz danih rezultata možemo zaključiti kako je kvalitativno dobiven isti rezultat koji je dobiven u proračunima energija osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ s HFD-B(He) i TTY potencijalima. Naime, i sa SAPT potencijalom interakcije izračunate energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3}{}^4He_3$ jednake su do na statističku pogrešku, iz čega proizlazi moguća nestabilnost klastera $^3He_3{}^4He_3$. Suprotno tome, energija osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ znatno je niža od energija osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3}{}^4He_3$, iz čega ponovno slijedi njegova stabilnost.

Vidljivo je iz dobivenih rezultata kako izbor potencijala interakcije ne utječe na

klaster	SAPT
$^3He_2{}^4He_3$	-606.4(9)
$^3He_3{}^4He_3$	*-606(1)*
$^3He_4{}^4He_3$	-664(3)

Tablica 3.5: Energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ izračunate sa SAPT potencijalom interakcije (u mK). Energija osnovnog stanja nestabilnog klastera $^3He_3{}^4He_3$ napisana je u kurzivom.

zaključak o stabilnosti klastera jer su kvalitativno odnosi među energijama osnovnog stanja različitih klastera ostali sačuvani, bez obzira na to koji je potencijal interakcije korišten u proračunima.

Energijska analiza rezultata svih dodatno provedenih provjera upućuje na stabilnost klastera $^3He_4{}^4He_3$. No, stabilnost klastera na koju upućuje energijska analiza morala bi se moći isčitati i iz strukturnih karakteristika proučavanog klastera. Zbog toga provodimo i analizu strukture $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ klastera.

Na Crt.3.4 prikazane su $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima ^3He u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$. Vidljivo je kako u slučaju klastera $^3He_3{}^4He_3$ postoji konačna vjerojatnost da se atomi ^3He nalaze međusobno udaljeni i oko 300 Å. Možemo kazati da postoji kvalitativna razlika u funkcijama raspodjele međusobnih udaljenosti ^3He atoma u stabilnim $^3He_{2,4}{}^4He_3$ klasterima i moguće nestabilnom klasteru $^3He_3{}^4He_3$. Naime, prikazana distribucija za klaster $^3He_3{}^4He_3$ ima dva maksimuma, dok takvo ponašanje nije uočeno kod distribucija u klasterima $^3He_{2,4}{}^4He_3$.

Funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti atoma ^4He u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ prikazane su na Crt.3.5. Može se uočiti iz prikazanog da se maksimumi svih $P(r)$ funkcija raspodjele međusobnih udaljenosti atoma ^4He nalaze na udaljenosti manjoj od 10 Å, a da najveći maksimum funkcije raspodjele pripada klasteru $^3He_4{}^4He_3$, što upućuje na njegovu moguću stabilnost. Osim toga, postojanje drugog maksimuma funkcije

raspodjele, koje je uočeno kod funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti atoma ^{3}He u klasteru $^3He_3{}^4He_3$, nije uočeno ni za jednu od prikazanih funkcija na Crt.3.5.

Crtež 3.4: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima ^{3}He u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$.

U Tab.3.6 navedene su prosječne udaljenosti među atomima u $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ klasterima. Iz danih je rezultata vidljiva velika razlika u iznosima prosječnih udaljenosti među atomima u klasteru $^3He_3{}^4He_3$, u usporedbi s istima u klasterima $^3He_{2,4}{}^4He_3$. Budući da su udaljenosti među atomima zamjetno veće u slučaju klastera $^3He_3{}^4He_3$, može se zaključiti da se jedan dio klastera nalazi poprilično udaljen od ostatka sustava, odnosno da taj dio sustava efektivno nije vezan. Naravno, dio sustava koji je efektivno nevezan u malim miješanim klasterima helija je fermionske prirode, zbog Paulijeva principa.

Proučene su posebno prosječne udaljenosti između atoma fermionske prirode u klasteru $^3He_3{}^4He_3$. Nakon što se sustav energijski stabilizirao navedene udaljnosti računate su u četiri sukcesivne etape simulacije, koje su sadržavale jednak broj koraka, a dobiveni rezultati navedeni su u Tab.3.7.

Usporedbom iznosa prosječnih udaljenosti među atomima fermionske prirode, nave-

Crtež 3.5: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima ^{4}He u klasterima $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_3$.

	$^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_3$	$^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_3$	$^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$
$< r_{ff} >$	9.9(1)	87(3)	12.6(1)
$< r_{fb} >$	8.9(1)	48(2)	9.9(1)
$< r_{bb} >$	7.7(1)	7.6(1)	7.2(1)

Tablica 3.6: Prosječne udaljenosti među atomima u klasterima $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_3$ (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama. Indeks ff stoji za udaljenosti među fermionima, fb za udaljenosti među bozonima i fermionima, a indeks bb za udaljenosti među bozonima.

denih u Tab.3.7, može se zaključiti kako je jedan od atoma ^{3}He jako udaljen od preostalih dvaju atoma ^{3}He, a samim time i od preostalih atoma u klasteru. Vidljivo je također iz podataka navedenih u tablici da se udaljenost jednog atoma ^{3}He od preostalih dvaju atoma ^{3}He povećava tijekom simulacije. Isti efekt uočen je kod prosječnih udaljenosti

Tijek simulacije	$< r_{12} >$	$< r_{13} >$	$< r_{23} >$	$< r_{ff} >$	$< r_{bf} >$
1. etapa	86 (14)	82 (14)	13 (1)	60 (9)	34 (4)
2. etapa	125 (15)	124 (15)	10.3 (3)	87 (9)	48 (5)
3. etapa	114 (14)	112 (14)	12.1 (9)	79 (9)	44 (4)
4. etapa	149 (17)	149 (17)	10.2 (3)	103 (10)	56 (5)

Tablica 3.7: Prosječne udaljenosti među atomima ^{3}He -^{3}He i ^{3}He -^{4}He u klasteru ^{3}He$_3$^{4}He$_3$ (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama. Veličine $< r_{12} >$, $< r_{13} >$ i $< r_{23} >$ predstavljaju prosječne međusobne udaljenosti za tri moguća para atoma ^{3}He.

između atoma ^{3}He -^{4}He, iz čega bi se moglo zaključiti da se taj atom ^{3}He potencijalno udaljava od preostalog dijela sustava, za vrijeme simulacije koja je vremenski bila konačna. Njegovo udaljavanje tada bismo mogli okarakterizirati kao napuštanje sustava, no sa stopostotnom sigurnosti ne možemo tvrditi radi li se zaista o napuštanju sustava. Naime, kada bi bilo moguće provesti vremenski beskonačnu simulaciju, tada bismo mogli vidjeti udaljava li se zaista jedan od atoma ^{3}He od preostalog dijela sustava.

Funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti atoma ^{3}He prikazane su na Crt.3.6 za klaster ^{3}He$_3$^{4}He$_3$. Moguće je uočiti iz prikazanog da funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti atoma $P(r_{12})$ i $P(r_{13})$ imaju druge maksimume, dok funkcija raspodjele međusobnih udaljenosti atoma $P(r_{23})$ nema drugog maksimuma. Numeričke vrijednosti u Tab.3.7 slažu se s danim prikazom. Iz navedenih podataka moglo bi se kazati da 'prvi' atom ^{3}He napušta preostali dio klastera za vrijeme konačnog vremena trajanja simulacije.

Strukturna analiza klastera ^{3}He$_3$^{4}He$_3$ potvrdila je zaključak o mogućoj nestabilnosti klastera koji je proizašao i iz energijske analize, što su već prethodno istakli Guardiola i Navarro. Analizom strukture klastera ^{3}He$_4$^{4}He$_3$ (Tab.3.6) nije uočeno da je neki od atoma ^{3}He jako udaljen od ostatka sustava, tj. da je efektivno nevezan. To nas vodi

Crtež 3.6: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima ^{3}He u klasteru $^3He_3{}^4He_3$.

do zaključka o stabilnosti klastera $^3He_4{}^4He_3$, koji je proizašao i iz usporedbi energija osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ dobivenih u proračunima ovog rada.

Funkcije raspodjele atoma ^{4}He u odnosu na centar mase u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ prikazane su na Crt.3.7. Vidljivo je iz danog prikaza da je vjerojatnost pronalaženja atoma ^{4}He u blizini centra masa mnogo veća u klasterima $^3He_{2,4}{}^4He_3$ nego što je u klasteru $^3He_3{}^4He_3$. Možemo kazati da smanjena vjerojatnost boravka atoma bozonske prirode u blizini centra mase klastera $^3He_3{}^4He_3$ predstavlja također jedan od pokazatelja njegove moguće nestabilnosti. Suprotno tome, maksimum funkcije raspodjele klastera $^3He_4{}^4He_3$ po iznosu je čak i veći od maksimuma funkcije raspodjele klastera $^3He_2{}^4He_3$, koji je energijskom analizom okarakteriziran kao stabilan. Velika tendencija boravka atoma ^{4}He u blizini centra mase klastera $^3He_4{}^4He_3$ upućuje na kompaktnost klastera.

Vjerojatnosti pronalaženja atoma ^{3}He u blizini centra mase svih proučenih klastera manje su od vjerojatnosti pronalaženja atoma ^{4}He u blizini centra mase. Tendencija boravka atoma ^{3}He na površini klastera u miješanim ^{3}He -^{4}He sustavima, posljedica je njihove male mase i kvantne prirode atoma od koje su proučavani sustavi građeni. Kao

Crtež 3.7: Raspodjela atoma ^{4}He u odnosu na centar mase u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$.

primjer, na Crt.3.8 prikazane su funkcije raspodjele atoma ^{3}He i ^{4}He u odnosu na centar mase klastera $^3He_4{}^4He_3$. Dani prikaz pokazuje da je na većim udaljenostima od centra mase veća vjerojatnost pronalaženja atoma ^{3}He nego što je vjerojatnost pronalaženja atoma ^{4}He. Zbog pomicanja atoma ^{3}He prema površini klastera $^3He_4{}^4He_3$, možemo kazati da atomi ^{3}He u danom malom miješanom klasteru tvore nešto poput površinskog Andreevljeva stanja [62].

Raspodjele atoma ^{3}He u odnosu na centar mase u klasterima $^3He_{2,3,4}{}^4He_3$ prikazane su na Crt.3.9. Moguće je primjetiti uspredbom prikazanih raspodjela za $^3He_{2,3}{}^4He_3$ klastere da se dodavanjem jednog atoma ^{3}He smanjuje vjerojatnost njihovog boravka u blizini centra mase klastera. Suprotno tome, usporedbom prikazanih distribucija za klastere $^3He_{3,4}{}^4He_3$ vidljivo je vjerojatnost boravka atoma ^{3}He u blizini centra mase klastera veća u slučaju klastera $^3He_4{}^4He_3$. Istodobno, možemo primjetiti u slučaju klastera $^3He_4{}^4He_3$ pomicanje maksimuma funkcije raspodjele prema većim udaljenostima. Isto pomicanje nije uočeno u slučaju klastera $^3He_3{}^4He_3$, već je prisutan relativno veliki rep koji ukazuje na njegovu nestabilnost.

Crtež 3.8: Raspodjela atoma ^{3}He i ^{4}He u odnosu na centar mase u klasterima $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$.

Crtež 3.9: Raspodjela atoma ^{3}He u odnosu na centar mase u klasterima $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_3$.

Teorijska predviđanja postojanja klastera $^3\mathrm{He}_{2,3,4}{}^4\mathrm{He}_3$ uspoređujemo s eksperimentalnim rezultatima [27]. Slabi signal dobiven u nedavnom eksperimentu [27] upućuje na

moguću egzistenciju klastera $^3He_2{}^4He_3$ pa eksperimentalni rezultat potvrđuje teorijsko predviđanje. U istom eksperimentu nije za klaster $^3He_3{}^4He_3$ dobiven signal koji bi upućivao na njegovo postojanje, čime je također potvrđen rezultat dobiven u proračunima. Kako naši proračuni upućuju na stabilnost klastera $^3He_4{}^4He_3$, a proračuni Guardiole i Navarra na njegovu nestabilnost, možemo kazati da eksperiment nije razriješio nedoumicu oko stabilnosti danog klastera. Naime, u eksperimentu je dobiven 'nejasan' signal pa egzistencija klastera $^3He_4{}^4He_3$ nije u eksperimentu sa sigurnošću razriješena.

Ispitano je i kako uključivanje fermionskih *backflow* korelacija u definiranju modela sustava klastera utječe na energiju osnovnog stanja klastera. Energije osnovnog stanja nekih proučenih klastera navodimo u Tab.3.8. Navedeni rezultati dobiveni su korištenjem aproksimacija fiksnih i otpuštenih čvorova, a proračuni su provedeni s valnom funkcijom u kojoj su *backflow* korelacije uključene (Funkcija II) i s valnom funkcijom u kojoj navedene korelacije nisu uključene (Funkcija I). Za proračune s dvjema različitim funkcijama dobiveni rezultati jednaki su do na statističku pogrešku za sve proučene klastere. Možemo zaključiti da *backflow* korelacije nemaju značajan utjecaj na proračun energije osnovnog stanja i strukture malih miješanih klastera helija. Budući da Funkcija I i Funkcija II nemaju jednake čvorne površine, zaključujemo da ni odabir čvorne površine u ovim sustavima nema utjecaja pri određivanju energije osnovnog stanja.

Usporedimo li energiju osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$ u Tab.3.8 s rezultatom koji je publiciran u radu [23], nameće se zaključak da različite čvorne površine (Funkcija I i Funkcija II) ne mogu biti razlog očigledne rezultatske razlike. Dobivena razlika od 30 mK, u odnosu na rezultat naveden u [23], vodi na zaključak kako je precizno definiranje ferminskih korelacija krucijalno za određivanju egzaktne energije osnovnog stanja klastera $^3He_4{}^4He_3$.

U proračunima ovoga rada provjereno je koliko aproksimacija otpuštenih čvorova snižava gornju granicu energije osnovnog stanja klastera za koje se navedena aproksimacija mogla primijeniti. Naime, u svim prethodnim publikacijama energije osnovnog stanja klastera kojima je antisimetrični dio probne valne funkcija $\psi_A \neq 1$ izračunate su korištenjem samo aproksimacije čvrstih čvorova. Iz podataka navedenih u Tab.3.8

vidljiva je relativno mala razlika između rezultata dobivenih korištenjem aproksimacija fiksnih i otpuštenih čvorova. Navedena razlika iznosi najviše koliko i statistička pogreška uvećana četri puta, iz čega možemo zaključiti kako su čvorovi probne valne funkcije poprilično dobro odabrani. Čvorovi probne valne funkcije korišteni u teorijskom modelu malih miješanih klastera helija veoma su blizu realnih čvorova. Zbog toga je korištenjem aproksimacije fiksnih čvorova dobivena energija osnovnog stanja koja je veoma blizu egzaktnog iznosa energije osnovnog stanja klastera.

Klaster	Metoda	Funkcija I	Funkcija II
$^3He_3{}^4He_4$	AFČ	-1516(4)	-1515(4)
	AOČ	-1523(4)	-1522(4)
$^3He_4{}^4He_3$	AFČ	-635(3)	-637(3)
	AOČ	-646(3)	-646(3)
$^3He_4{}^4He_4$	AFČ	-1695(4)	-1698(4)
	AOČ	-1717(5)	-1718(4)
$^3He_3{}^4He_5$	AFČ	-2740(5)	-2744(5)
	AOČ	-2752(6)	-2754(6)

Tablica 3.8: Usporedba energija osnovnog stanja (u mK) nekih klastera za proračun s valnom funkcijom u kojoj su uključene *backflow* korelacije (Funkcija II) te s valnom funkcijom u kojoj iste nisu uključene (Funkcija I).

Energije osnovnog stanja klastera $^3He_{2,3,4}{}^4He_4$, $^3He_{2,3}{}^4He_5$ i $^3He_2{}^4He_6$ također navodimo u Tab.3.1, a gotovo svi naši rezultati su, neovisno o potencijalu interakcije koji je korišten u proračunima, u dobrom slaganju s prethodno objavljenim rezultatima Guardiole i Navarra te Bressaninia i Morosia. Za neke od navedenih klastera postoje minorna odstupanja u izračunatim energijama osnovnog stanja u odnosu na rezultate drugih autora. No, kako energijska analiza tih klastera upućuju na njihovu stabilnost, dobivene razlike ne smatramo fizikalno značajnim.

Vidljivo je iz Tab.3.9 da udaljenosti između fermionskih dijelova klastera ne premašuje 11.1 Å, što je relativno mala prosječna udaljenost između atoma fermionske prirode, u odnosu na 75 Å, koliko iznosi prosječna udaljenost između atoma ^{3}He u klasteru ^{3}He$_3$^{4}He$_3$. Osim toga, prosječne udaljenosti između atoma bozonske i fermionske prirode ne premašuju 9 Å, a udaljenosti između atoma bozonske prirode nisu veće od 7.2 Å. Možemo kazati da strukturna analiza navedenih klastera također potvrđuje njihovu kompaktnost i upućuje na stabilnost.

	^{3}He$_2$^{4}He$_4$	^{3}He$_3$^{4}He$_4$	^{3}He$_4$^{4}He$_4$	^{3}He$_2$^{4}He$_5$	^{3}He$_3$^{4}He$_5$	^{3}He$_2$^{4}He$_6$
$< r_{ff} >$	9.3(1)	10.2(1)	11.1(2)	9.0(0.2)	10.0(0.2)	8.8(2)
$< r_{fb} >$	8.3(1)	8.4(1)	9.0(0.1)	8.0(0.1)	8.3(1)	7.9(1)
$< r_{bb} >$	7.2(1)	6.9(1)	7.0(0.1)	7.0(0.1)	6.9(1)	6.9(1)

Tablica 3.9: Prosječne udaljenosti među atomima u klasterima (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama. Indeks ff stoji za udaljenosti među fermionima, fb za udaljenosti među bozonima i fermionima, a indeks bb za udaljenosti među bozonima.

Jaki signal dobiven u eksperimentu za klaster ^{3}He$_2$^{4}He$_4$ upućuje na njegovo postojanje [27] te se u slučaju navedenog klastera teorijsko predviđanje slaže s rezultatom proizašlim iz eksperimenta. U istom eksperimentu je slabi signal dobiven za klaster ^{3}He$_3$^{4}He$_4$ i klaster ^{3}He$_2$^{4}He$_5$ pa se i za te klastere može kazati da zaključci koji prozlaze iz eksperimenta potvrđuju teorijska predviđanja. Nikakav signal koji bi upućivao na moguću egzistenciju nije dobiven za klaster ^{3}He$_4$^{4}He$_4$ u spomenutom eksperimentu, a teorijska predviđanja, kako drugih autora tako i naša, upućuju na postojanje tog klastera. Kao i u slučaju klastera ^{3}He$_4$^{4}He$_3$, dobiven je 'nejasan' signal za klastere ^{3}He$_3$^{4}He$_5$ i ^{3}He$_2$^{4}He$_6$ pa eksperimentalno nije razriješeno postoje li navedeni klasteri ili ne. Suprotno tome, iz teorijskih proračuna proizlazi nedvojbena stabilnost klastera ^{3}He$_3$^{4}He$_5$ i ^{3}He$_2$^{4}He$_6$.

Poglavlje 4

Čisti i miješani klasteri spin-polariziranog tricija

Miješani klasteri sp vodika su po prvi puta proučeni u ovom radu. U dosadašnjim teorijskim istraživanjima drugih autora [7] određene su energije osnovnog stanja čistih klastera T↓ koji su građeni maksimalno od 40 atoma T↓. U istom su radu autori usporedili osobine čistih T↓ klastera s osobinama čistih klastera ^{4}He. Iz dobivenih rezultata evidentne su više energije osnovnog stanja klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ u odnosu na energije osnovnog stanja $^4\mathrm{He}_N$, za isti N, a iz strukturnih je karakteristika uočeno da su klasteri $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ difuzniji od klastera $^4\mathrm{He}_N$. Zanimljiva kvantna svojstva klastera sp tricija potakla su nas da proučimo moguću egzistenciju miješanih klastera sp vodika, odnosno klastera građenih od izotopa sp vodika, H↓, D↓ i T↓.

Kao u slučaju malih miješanih klastera helija, atome izotopa sp vodika promatrat ćemo kao materijalne točke, zanemarujući pritom njihovu unutarnju strukturu. Izotopi sp vodika imaju manju masu od atoma ^{4}He, a samim time i veću kinetičku energiju nultog gibanja. No i u slučaju klastera sp vodika iznosi kinetičkih energija nultog gibanja atoma u klasteru zanemarivi su u odnosu na iznose energija elektronskih pobuđenja [52]. Aproksimacija koju koristimo stoga nema utjecaja na zaključke o stabilnosti proučavanih klastera.

Iako u proračunima možemo zanemariti unutarnju strukturu atoma, kvantna priroda atoma sp vodika i njegovih izotopa definirana je subatomskom strukturom svakog od njih. Budući da se atom H↓ sastoji od jednog protona i jednog elektrona, po svojoj kvantnoj prirodi on je bozon. U skladu s time atom D↓ je fermion, a atom T↓ isto bozon.

Klasteri sp vodika opisani su Hamiltonijanom

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} V(r_{ij}), \tag{4.1}$$

pri čemu je N broj atoma u promatranom klasteru, m_i je masa izotopa H↓, D↓ ili T↓, kinetička energija nultog gibanja svakog atoma u klasteru definirana je operatorom $\frac{-\hbar^2}{2m_i}\Delta_i$, a $V(r_{ij})$ je potencijal koji opisuje međudjelovanje atoma u klasteru.

4.1 Odabir probne valne funkcije

Izotopi sp vodika (H↓, D↓ i T↓) imaju različitu masu i karakterizira ih različita kvantna priroda budući su atomi H↓ i T↓ bozoni, a atomi D↓ fermioni. Sukladno tome, konstrukcija valne funkcije ovisi o tome proučava li se čisti klaster T↓, klaster građen od atoma T↓ i H↓ ili pak klaster građen od atoma T↓ i D↓.

Za sve klastere koje pročavamo probna valna funkcija modelira se na sljedeći način:

$$\Psi_T(n1;n2) = \Psi_A\Psi_J = \Psi_A \prod_{i<j=1}^{n1} F_f(r_{ij}) \prod_{i<j=n1+1}^{n1+n2} F_b(r_{ij}) \prod_{i=1}^{n1}\prod_{j=n1+1}^{n1+n2} F_m(r_{ij}), \tag{4.2}$$

gdje sa $n1$ označavamo broj atoma D↓ ili H↓ u klasteru, a sa $n2$ označavamo broj atoma T↓ u pučavanom klasteru ($N = n1 + n2$). U istom smo izrazu sa Ψ_A označili antisimetrični dio funkcije, pri čemu je $\Psi_A = 1$ u slučaju čistih bozonskih klastera. Dvočestične korelacije među atomima D↓ ili među atomima H↓ označavamo sa $F_f(r_{ij})$, sa $F_b(r_{ij})$ dvočestične korelacije među atomima T↓, a posljednji član $F_m(r_{ij})$ u jednadžbi (4.2) opisuje korelacije među atomima T↓-D↓, odnosno T↓-H↓. U klasterima koji sadrže više od jednog atoma D↓ ukupna valna funkcija Ψ_T mora biti antisimetrična s obzirom na zamjenu dva atoma D↓.

Za opisivanje korelacija među atomima D$\downarrow$ ($F_f(r_{ij})$) koristimo isti oblik valne funkcije kao i za opisivanje korelacija među atomima T$\downarrow$ ($F_b(r_{ij})$) te za opisivanje miješanih korelacija ($F_m(r_{ij})$). Naime, varijacijski proces s valnom funkcijom koja je korištena u proračunima malih miješanih klastera helija, a definirana je relacijom (3.4), računalno je iznimno zahtjevan. Stoga smo odlučili ne koristiti takav oblik funkcije za opisivanje korelacija među fermionima u malim miješanim klasterima sp vodika. Pri odabiru valne funkcije koristimo tri različita tipa funkcije za opisivanje korelacija među atomima:

$$F(r_{ij}) = \exp[-b_1 \exp(-b_2 r_{ij}) - s r_{ij}], \tag{4.3}$$

$$F(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{r_{ij}}\right)^{\gamma} - s r_{ij}\right], \tag{4.4}$$

$$F(r_{ij}) = \exp\left[-\left(\frac{b}{r_{ij}}\right)^{5} - s r_{ij}\right]. \tag{4.5}$$

U VMC proračunima beskonačnog sustava sp vodika i njegovih izotopa autori u [29] koriste valnu funkciju koja je slična valnoj funkciji definiranoj relacijom (4.3). Naravno, za proučavanje kvantnih klastera trebalo je još u valnoj funkciji dodati član koji opisuje dugodosežno ponašanje. Prethodna iskustva u radu s dimerima, trimerima i tetramerima helija [20] pokazala su da valni oblik funkcije (4.4) izrazito dobro opisuje difuzne kvantne klastere. Guardiola i Navarro su u radu [23] proučavali miješane klastere helija koristeći oblik valne funkcije sličan obliku definiranom u (4.5). S druge strane, Bressanini i Morosi za opisivanje miješanih klastera helija koriste oblik valne funkcije koja ima četiri varijacijska parametra [25]. Na varijacijskoj razini u slučaju tetramera $(\mathrm{T}\downarrow)_4$ nismo uspjeli postići bolji rezultat korištenjem varijacijske funkcije koju su Bressanini i Morosi koristili, u odnosu na rezultat dobiven valnim funkcijama koje imaju najviše tri varijacijska parametra. Stoga su istraživanja klastera sp vodika provedena za tri navedena oblika valnih funkcija.

Varijacijske parametre koji minimiziraju energije osnovnog stanja navodimo u odjeljku u kojem se iznose detalji vezani za numerički proračun.

Sve navedene izraze za kinetički dio lokalne energije E_{Lkin} koji su jednaki onima koji su korišteni u proračunima malih miješanih klastera helija koristimo i u proračunimo malih miješanih klastera sp vodika, naravno, uz adekvatnu zamjenu masa.

4.1.1 Čisti klasteri T↓

Proučavaju se mali i veliki čisti klasteri građeni od N atoma T↓. Probna valna funkcija definirana je kao produkt dvočestičnih korelacija atoma danog klastera:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} F_b(r_{ij}). \tag{4.6}$$

U optimizacijskim VMC proračunima klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, u kojima je $N \leq 10$, koristimo sva tri oblika funkcije $F_b(r_{ij})$, (4.3), (4.4) i (4.5), kako bismo utvrdili koja od navedenih funkcija daje najbolji VMC rezultat energije osnovnog stanja. Iskustvo dobiveno u istraživanjima malih čistih T↓ klastera pokazalo je da je za proučavanje većih klastera najbolji odabir valna funkcija (4.4) te je koristimo u modeliranju klastera za $20 \leq N \leq 60$. Za klastere u kojima je $N \geq 80$ odabiremo funkciju $F_b(r_{ij})$ oblika

$$F_b(r_{ij}) = \exp\left[-\left(\frac{b}{r_{ij}}\right)^5 - sr_{ij}^2\right]. \tag{4.7}$$

Sličan je oblik funkcije korišten u nedavnim teorijskim istraživanjima klastera ^{4}He koji se sastoje od maksimalno 300 atoma [64]. Naime, za klastere koji su građeni od velikog broja atoma pokazalo se uspješnim koristiti valnu funkciju koja u eksponentu ima član $-sr_{ij}^2$, jer se valnom funkcijom s takvim eksponentom puno bolje modelira klaster građen od relativno velikog broja atoma.

Masu atoma T↓ označavamo sa m_t pa je kinetički dio lokalne energije dan izrazom

$$E_{Lkin} = -\frac{\hbar^2}{m_t}\left[\sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} \frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j,k;j<k}}^{N} \frac{\nabla_{ij}F_b(r_{ij})\nabla_{ik}F_b(r_{ik})}{F_b(r_{ij})F_b(r_{ik})}\right]. \tag{4.8}$$

4.1.2 Miješani klasteri T↓ atoma i jednog atoma D↓ ili H↓

Proučavamo miješane klastere građene od N atoma T↓ te jednog atoma D↓ ili H↓. Navedene klastere opisujemo probnom valnom funkcijom definiranom kao produkt dvočestičnih korelacija atoma u klasteru:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} F_b(r_{ij}) \prod_{i=1}^{N} F_m(r_{i\ N+1}). \tag{4.9}$$

U izrazu za kinetički dio lokalne energije E_{Lkin} masa atoma D↓, odnosno masa atoma H↓, označena je sa m:

$$\begin{aligned} E_{Lkin} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2}\Bigg[& \frac{2}{m_t}\sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} \frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} + \left(\frac{1}{m_t}+\frac{1}{m}\right)\sum_{i=1}^{N}\frac{\Delta_{i\ N+1}F_m(r_{i\ N+1})}{F_m(r_{i\ N+1})} + \\ & \frac{2}{m_t}\left(\sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j,k;j<k}}^{N} \frac{\nabla_{ij}F_b(r_{ij})\nabla_{ik}F_b(r_{ik})}{F_b(r_{ij})F_b(r_{ik})} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F_b(r_{ij})\nabla_{i\ N+1}F_m(r_{i\ N+1})}{F_b(r_{ij})F_m(r_{i\ N+1})}\right) \\ & +\frac{2}{m}\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=1}^{N}\frac{\nabla_{N+1\ i}\,F_m(r_{N+1\ i})\nabla_{N+1\ j}\,F_m(r_{N+1\ j})}{F_m(r_{N+1\ i})F_m(r_{N+1\ j})}\Bigg)\Bigg]. \end{aligned} \tag{4.10}$$

4.1.3 Miješani klasteri T↓ atoma i nekoliko atoma D↓ ili H↓

Proučavamo stabilnost klastera građenih od n atoma T↓ i m atoma D↓ ili H↓, za $n+m \leq 10$ i $m \geq 2$ ($N = n+m$).

Sustav $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow)_m$ pokazuje mnogo sličnosti sa sustavom $^4\mathrm{He}_n{}^3\mathrm{He}_m$, budući da su T↓ i ^{4}He bozoni, a D↓ i ^{3}He fermioni. Dok atom ^{3}He zauzima jedno od dvaju mogućih spinskih stanja, spina 1/2 ili -1/2, jezgra atoma D↓ može se nalaziti u jednom od triju mogućih nuklearnih spinskih stanja, spina 1, 0 ili -1. U klasterima koji sadrže više od dva atoma D↓ moguće je stoga promatrati različite klasterske sustave, ovisno o broju zauzetih nuklearnih spinskih stanja D↓ atoma. U ovom radu proučili smo klastere u kojima atomi D↓ zaposjedaju dva različita nuklearna spinska stanja ($\mathrm{D}\downarrow_2$) i klastere u kojima atomi D↓ zaposjedaju tri različita nuklearna spinska stanja ($\mathrm{D}\downarrow_3$).

Antisimetrični dio probne valne funkcije jednak je za $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_2)_2$ i ${}^3\mathrm{He}_2{}^4\mathrm{He}_n$ klastere, a navedeni klasteri imaju i jednak ukupan broj atoma u klasteru. Stoga su izrazi za kinetički dio lokalne energije analogni za navedene klastere, naravno, uz adekvatnu zamjenu masa. U izrazu (3.10) masu atoma ${}^4\mathrm{He}$ (m_4) treba zamijeniti masom atoma T$\downarrow$, a masu atoma ${}^3\mathrm{He}$ (m_3) treba zamijeniti masom atoma D$\downarrow$. Na sličan način izraz (4.12) za E_{Lkin} klastera ${}^3\mathrm{He}_3{}^4\mathrm{He}_n$ primjenjuje se kao analogon za klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_2)_3$, a izraz (4.16) za E_{Lkin} klastera ${}^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_n$ koristi se kao analogon za klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_2)_4$.

U klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_3)_3$ svakom se atomu D$\downarrow$ jezgra može nalaziti u jednom od tri moguća nuklearna spinska stanja. Antisimetrični dio ukupne valne funkcije Ψ_A možemo formirati kao produkt triju Slaterovih determinanti, svaka za jedno od tri moguća nuklearna spinska stanja. U tom je slučaju $\Psi_A = 1$ te se probna valna funkcija konstruira kao produkt dvočestičnih korelacija:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{4.11}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i,j < 4$, $F \equiv F_m$ za $i < 4$ i $j > 3$, a $F \equiv F_b$ za $i,j > 3$. Istu notaciju koristimo u izrazu za E_{Lkin} kinetički dio lokalne energije u kojem je masa atoma D$\downarrow$ označena sa m_d:

$$\begin{aligned} E_{Lkin} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2}\Bigg[& \frac{2}{m_d}\sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{3}\frac{\Delta_{ij}F_f(r_{ij})}{F_f(r_{ij})} + \Big(\frac{1}{m_t}+\frac{1}{m_d}\Big)\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=4}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_t}\sum_{\substack{i,j=4\\ i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} \\ & + \frac{2}{m_d}\sum_{i=1}^{3}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} + \frac{2}{m_t}\sum_{i=4}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})}\Bigg]. \end{aligned} \tag{4.12}$$

U klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_3)_4$ jezgre četiri atoma D$\downarrow$ moraju se preraspodijeliti u tri različita nuklearna spinska stanja. U tom se slučaju dvama atomima D$\downarrow$ jezgre moraju nalaziti u istom spinskom stanju pa je za antisimetrični dio probne valne funkcije

odabran oblik $\Psi_A = x_1 - x_2$. Probna valna funkcija klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_3)_4$ dana je sa:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = (x_1 - x_2) \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{4.13}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i, j < 5$, $F \equiv F_m$ za $i < 5$ i $j > 4$, a $F \equiv F_b$ za $i, j > 4$.

Kinetički dio lokalne energije E_{Lkin} u kojem koristimo gore navedenu notaciju dan je izrazom:

$$\begin{aligned} E_{Lkin} \;=\; & -\frac{\hbar^2}{2}\Bigg[\frac{2}{m_d}\sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{4}\frac{\Delta_{ij}F_f(r_{ij})}{F_f(r_{ij})} + \Big(\frac{1}{m_t}+\frac{1}{m_d}\Big)\sum_{i=1}^{4}\sum_{j=5}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_t}\sum_{\substack{i,j=5\\ i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})} \\ & + \frac{2}{m_d}\sum_{i=1}^{4}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} + \frac{2}{m_t}\sum_{i=5}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\ k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})} \\ & + \frac{2}{m_d}\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=3}^{N}\frac{(-1)^{i+1}}{(x_1-x_2)}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)_x\Bigg]. \end{aligned} \tag{4.14}$$

U klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_3)_5$ jezgre pet atoma D$\downarrow$ moraju se preraspodijeliti u tri različita nuklearna spinska stanja. U tom slučaju biramo da se dvije jezgre atoma D$\downarrow$ nalaze u prvom nuklearnom spinskom stanju, dvije u drugom, a jedna u trećem nuklearnom spinskom stanju. Stoga je za antisimetrični dio probne valne funkcije odabran oblik $\Psi_A = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4})$. Na taj je način osigurano da se jezgre atoma D$\downarrow$ ne nalaze u istom stanju. Probna valna funkcija klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_n(\mathrm{D}\downarrow_3)_5$ dana je sa:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = (\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2})(\mathbf{r_3} - \mathbf{r_4}) \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{4.15}$$

pri čemu je $F \equiv F_f$ za $i, j < 6$, $F \equiv F_m$ za $i < 6$ i $j > 5$, a $F \equiv F_b$ za $i, j > 5$.

Kinetički dio lokalne energije E_{Lkin} u kojem koristimo gore navedenu notaciju dan je izrazom:

$$E_{Lkin} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2}\Bigg[\frac{2}{m_d}\sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{5}\frac{\Delta_{ij}F_f(r_{ij})}{F_f(r_{ij})} + \Big(\frac{1}{m_t}+\frac{1}{m_d}\Big)\sum_{i=1}^{5}\sum_{j=6}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_m(r_{ij})}{F_m(r_{ij})} + \frac{2}{m_t}\sum_{\substack{i,j=6\\ i<j}}^{N}\frac{\Delta_{ij}F_b(r_{ij})}{F_b(r_{ij})}$$

$$+\frac{2}{m_d}\sum_{i=1}^{5}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})}+\frac{2}{m_t}\sum_{i=6}^{N}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N-1}\sum_{\substack{k=j+1\\k\neq i}}^{N}\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})\nabla_{ik}F(r_{ik})}{F(r_{ij})F(r_{ik})}$$

$$\left.\frac{2}{m_d}\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N}\left(\sum_{i=1}^{2}\frac{(-1)^{i+1}(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}{(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)+\sum_{i=3}^{4}\frac{(-1)^{i+1}(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})}{(\mathbf{r_1}-\mathbf{r_2})(\mathbf{r_3}-\mathbf{r_4})}\left(\frac{\nabla_{ij}F(r_{ij})}{F(r_{ij})}\right)\right)\right]. \tag{4.16}$$

4.2 Metoda rada

Probne valne funkcije svih proučavanih klastera prvo se optimiziraju VMC metodom, a nakon provedene optimizacije provode se DMC proračuni. Egzaktna energija osnovnog stanja dobivena je DMC proračunima za klastere građene samo od atoma bozonske prirode. Aproksimacije fiksnih i otpuštenih čvorova primjenjene su za klastere koji uz atome bozonske prirode sadrže i atome fermionske prirode.

Za razliku od malih miješanih klastera helija, u kojima je uvođenje aproksimacije otpuštenih čvorova uzrokovalo dodatno snižavanje energije osnovnog stanja, u slučaju miješanih klastera sp vodika aproksimacija otpuštenih čvorova nije doprinjela dodatnom snižavanju energije osnovnog stanja.

Svugdje gdje je bilo moguće provjeren je utjecaj *backflow* korelacija na energiju osnovnog stanja klastera, no uočeno je da uvođenje *backflow* korelacija u opis modela klastera nije imalo utjecaja na energiju osnovnog stanja proučavanih klastera.

4.2.1 Potencijali interakcije

Međudjelovanje atoma sp vodika i njegovih izotopa opisano je tripletnim potencijalom $b^3\Sigma_u^+$ kojeg su precizno izračunali Kolos i Wolniewicz (KW) 1965. godine [65], budući da je zbog jednostavnosti atoma vodika moguće izračunati egzaktno potencijal interakcije. Još precizniji proračun potencijala Jamieson, Dalgarno i Wolniewicz (JDW) publicirali su 2000. godine [66], a navedeni je potencijal uključivao i vrijednosti potencijala interakcije za veće međusobne udaljenosti među atomima. Na Crt.4.1 prikazani

su rezultati proračuna KW i JDW. U nedavnim proračunima beskonačnog sustava H↓ pokazano je VMC metodom da su energije po čestice pri svim proučenim gustoćama niže kada se računaju s JDW potencijalom interakcije, od energija po čestici koje se dobiju u proračunima s KW potencijalom interakcije [32].

Crtež 4.1: Potencijali H↓-H↓ interakcije (u K).

Važno je napomenuti da zbog različite mase atoma H↓, D↓ i T↓ na malim udaljnostima postoje male razlike između H↓-H↓, D↓-D↓ i T↓-T↓ potencijala interakcije. Adijabatske korekcije koje ovise o masi atoma izračunali su Kolos i Rychlewski [67], a u proračunima energija po čestica beskonačnih sustava H↓ i T↓ provjerili smo da uključivanje adijabatskih korekcija u model ne utječe na iznos energije po čestici promatranih sustava.

Na istom su crtežu prikazani Morse i Silvera potencijali interakcije kojima se također modelira interakcija između atoma H↓. Navedeni su potencijali dobiveni tako što se različitim analitičkim funkcijama pokušavaju što preciznije reproducirati KW rezultati. Morse potencijal koristili su Etters *et al.* pri simuliranju beskonačnih sustava sp vodika i njegovih izotopa [29], a analitički oblik funkcije kojim su Silvera i Gold-

man reproducirali rezultate KW proračuna oblikom je sličan izrazu kojim se modelira međudjelovanje između atoma helija [68].

U našim je proračunima korišten potencijal interakcije koji je na Crt.4.1 označen kao interpolacija JDW rezultata. Prikazana linija dobivena je tako što su rezultati JDW proračuna interpolirani kubičnom *spline* metodom, a zatim je interpolirana linija spojena precizno s rezultatom za potencijal interakcije atoma H↓ na velikim udaljenostima, kojeg su izračunali Yan *et al.* [69]. Analitički izraz za dugodosežni privlačni potencijal, kojeg su Yan *et al.* odredili, ima oblika $-\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}}$.

Čiste i miješane klastere sp vodika proučili smo naslanjajući se na JDW rezultate, kako bismo dobivene rezultate mogli usporediti s postojećim rezultatima koje su publicirali Blume *et al.* [7]. Uz to je proračun za neke čiste klastere proveden i sa Silvera potencijalom interakcije, kako bi se procijenio utjecaj interakcijskog potencijala na energije osnovnog stanja klastera.

Tekućina sp tricija također je proučena naslanjajući se na JDW rezultate, kako bismo dobivene rezultate mogli usporediti s rezultatima dobivenim u simulacijama velikih čistih klastera T↓. Kako bi se rezultati mogli usporediti s prethodno publiciranim rezultatima za tekućinu sp tricija koje su publicirali Etters *et al.* [29], za neke smo gustoće tekućine T↓ proračun proveli i s Morse potencijalom interakcije.

4.2.2 Numerički proračun

U ovom odjeljku navodimo parametre relevantne za provođenje VMC i DMC proračuna. Osim optimiziranih varijacijskih parametara probne valne funkcije, iznosimo podatke o veličini populacijskog ansambla koji je korišten u proračunima te navodimo vrijednosti imaginarnih vremenskih pomaka $\Delta\tau$ za koje su proračuni provedeni.

Kronološki su prvo proučeni mali čisti klasteri $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, $N \leq 10$. Najbolja gornja granica energije osnovnog stanja je za trimer, tetramer i pentamer sp tricija dobivena probnom valnom funkcijom definiranom relacijom (4.4). Optimizacijski parametar α poprima vrijednosti od 3.9 Å do 4.0 Å, γ poprima vrijednosti od 4.0 do 3.7, a s

od 0.0012 Å^{-1} do 0.001 Å^{-1}, od trimera do pentamera. Za opisivanje većih klastera najprikladniji odabir funkcije kojom se modelira sustav klastera je funkcija oblika (4.5). Optimizacijski parametar b poprima vrijednosti od 3.55 Å do 3.60 Å, a s od 0.065 Å^{-1} do 0.05 Å^{-1}, za $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ u kojima je $6 \leq N \leq 10$.

Osim malih čistih klastera, proučeni su i mali miješani klasteri $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{H}\downarrow$ i $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{D}\downarrow$, za $2 \leq N \leq 9$. Korištena je funkcija (4.5) za opisivanje korelacija među bozonima, $F_b(r_{ij})$, a ista je funkcija korištena i za opisivanje korelacija između atoma različitih masa, $F_m(r_{ij})$. U valnim funkcijama, kojima se modeliraju $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{H}\downarrow$ i $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{D}\downarrow$ klasteri, optimizacijski parametri koji opisuju korelacije između T↓ atoma nisu se znatno promijenili u odnosu na vrijednosti koje poprimaju u čistim $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ klasterima. Tako se parametar b mijenja povećanjem broja atoma u klasteru od 3.5 Å do 3.62 Å, odnosno parametar s se mijenja od 0.07 Å^{-1} do 0.05 Å^{-1}. Optimizacijski parametar b_m koji opisuje T↓-D↓ ili T↓-H↓ korelacije znatno se ne razlikuje od vrijednosti koje poprima u slučaju T↓-T↓ korelacija, tj. iznosi oko 3.60 Å. Suprotno tome, parametar s_m miješanih T↓-D↓ članova iznosi oko 0.01 Å^{-1}, odnosno 0.003 Å^{-1} u T↓-H↓ članovima.

U malim miješanim klasterima koji osim atoma T↓ sadrže i nekoliko atoma sp deuterija, tj. u klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_N(\mathrm{D}\downarrow)_M$, za $2 \leq N \leq 8$ i $2 \leq M \leq 5$, koristimo oblik funkcije (4.5) za opisivanje korelacija među atomima. Parametar b iznosi oko 3.60 Å bez obzira na vrstu korelacija koje opisuje, dok parametar s iznosi oko 0.06 Å^{-1} za korelacije među bozonima, s_m=0.009 Å^{-1} za korelacije među atomima različite mase i s_f=0.003 Å^{-1} za korelacije među fermionima.

Veći čisti $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ te miješani $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{D}\downarrow$ i $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{H}\downarrow$ klasteri, za $20 \leq N \leq 60$, modelirani su također korištenjem funkcije (4.5). Optimizacijom probne valne funkcije čistih klastera određeni su parametri b i s, pri čemu parametar b poprima vrijednosti od 3.574 Å do 3.605 Å, a parametar s od 0.0328 Å^{-1} do 0.0073 Å^{-1}, s porastom broja atoma N u klasteru. Za klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{D}\downarrow$ optimizacijski parametri poprimaju vrijednosti: b=3.55-3.62 Å, s=0.025-0.008 Å^{-1}, b_m=3.4-3.6 Å i s_m=0.0095-0.0064 Å^{-1}. U klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_N\mathrm{H}\downarrow$ optimalni parametri su: b=3.52-3.72 Å, s=0.03-0.007 Å^{-1}, b_m=3.25-3.58 Å i s_m=0.008-0.0004 Å^{-1}.

U velikim čistim klasterima, tj. u klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ u kojima je $80 \leq N \leq 320$ korištena je valna funkcija oblika (4.7) za modeliranje sustava. Optimizacijski parametri b i s probne valne funkcije (4.7) određeni VMC postupkom poprimaju vrijednosti od 3.574 Å do 3.605 Å, odnosno od 0.000162 Å^{-2} do 0.0000145 Å^{-2}.

Pritom je važno napomenuti kako se tijekom optimizacije varijacijskih parametara obiju valnih funkcije definiranih parametrima b i s, (4.5) i (4.7), parametar b gotovo i ne mijenja povećanjem broja atoma u klasteru, dok se parametar s kontinuirano smanjuje povećanjem broja atoma u klasteru.

Za neke je male miješane klastere sp vodika provjerena ovisnost rezultata o broju korištenih šetača. DMC proračun za te klastere proveden je sa 1000 i 2000 šetača. Pokazano je da su dobiveni rezultati jednaki do na statističku pogrešku. U skladu s tim zaključeno je kako je dovoljno koristiti 1000 šetača u proračunima pa su svi DMC proračuni provedeni sa 1000 šetača. Prethodna iskustva u radu s malim miješanim klasterima helija pokazala su također da je dovoljno koristiti 1000 šetača kako bi se izbjegla ovisnost rezultata o veličini korištenoga populacijskog ansambla.

U računalnom kodu je inkorporirana kvadratna ovisnost o imaginarnom vremenskom pomaku $\Delta\tau$. Provedeni su proračuni za vrijednosti imaginarnih pomaka od $0.3{\cdot}10^{-6}$ mK^{-1} do $1.5{\cdot}10^{-6}$ mK^{-1}, nakon čega je energija osnovnog stanja klastera određena ekstrapolacijom za $\Delta\tau \to 0$.

4.3 Rezultati

4.3.1 Mali čisti klasteri T↓

Energije osnovnog stanja malih čistih T↓ klastera koji su građeni od maksimalno 10 atoma navedene su u Tab.4.1. Usporedba naših rezultata s rezultatima drugih autora prikazana je na Crt.4.2. Dobiveni rezultati u dobrom su slaganju s rezultatima navedenim u [7], a mala razlika između iznosa energija osnovnog stanja proučavanih klastera posljedica je različitog opisa interakcije među atomima u klasteru. Naime, u proraču-

nima koristimo samo dvočestične interakcije, dok su autori u [7] koristili i tročestične Axilrod-Teller [70] interakcije u definiciji Hamiltonijana.

Crtež 4.2: Energije osnovnog stanja malih čistih klastera sp tricija (krugovi) uspoređene s rezultatima danim u [7] (križići). Greške dobivene u DMC proračunu manje su od veličine simbola.

Potvrđeno je da je trimer sp tricija najmanji stabilni klaster sp tricija s energijom osnovnog stanja od -4.8(2) mK. Blume i njezini suradnici navode -4.2(7) mK za energiju osnovnog stanja $(T\downarrow)_3$ [7]. Navedeni klaster predstavlja primjer *halo* stanja [10, 11], a uz to je i Borromenovo stanje budući da dimer $T\downarrow$ ne postoji [7, 28]. Energiju osnovnog stanja od -4.8(2) mK dobili smo kada smo korelacije među atomima u trimeru modelirali s valnom funkcijom oblika (4.4). U proračunima provedenim s valnom funkcijom oblika (4.3) za energiju osnovnog stanja dobivamo -4.5(6) mK, a u proračunima s valnom funkcijom oblika (4.5) dobivamo -4.3(4) mK za energiju osnovnog stanja. Očigledno su sva tri rezultata do na statističku pogrešku jednaka, ali VMC metodom s valnom funkcijom oblika (4.4) dobivamo najnižu energiju. Ujedno DMC proračun s istom funkcijom daje najbolji rezultat s najmanjom statističkom pogreškom; odlučeno je stoga taj rezul-

tat navoditi za energiju osnovnog stanja klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_3$. Prethodno navedeni proračuni provedeni su za sve oblike valnih funkcija sa JDW potencijalom interakcije.

Kako bi se provjerilo kako korištenje određenog potencijala interakcije u simulaciji utječe na proračun iznosa energije osnovnog stanja klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_3$, proveli smo proračun i sa Silvera potencijalom interakcije, te smo dobili energiju osnovnog stanja od -1.9(4) mK. Rezultati dobiveni s različitim potencijalima interakcije razlikuju se oko 40%, no neovisno o tome koji je potencijal interakcije korišten, fizikalni zaključak se kvalitativno nije promijenio. Proračun proveden sa Silvera potencijalom potvrdio je Borromenovu prirodu osnovnog stanja klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_3$.

Značajan utjecaj potencijala interakcije na energiju osnovnog stanja trimera sp tricija može se objasniti velikim poništavanjem kinetičke i potencijalne energije osnovnog stanja klastera. Potencijalna energija klastera E_p računa se čistim estimatorom, a kinetička energija klastera E_k zatim se određuje kao razlika energije osnovnog stanja i potencijalne energije, tj. $E_k = E - E_p$. Tako je u proračunu sa JDW potencijalom interakcije dobijeno $E_p = -355(9)$ mK i $E_k = 350(9)$ mK, a u proračunu sa Silvera potencijalom interakcije $E_p = -400(5)$ mK i $E_k = 398(5)$ mK.

Slična je usporedba napravljena i za tetramer sp tricija. Proračun u kojem je korišten Silvera potencijal interakcije dao je za energiju osnovnog stanja -107(2) mK, dok je sa JDW potencijalom interakcije izračunato -126(2) mK. Različito poništavanje kinetičke i potencijalne energije osnovnog stanja klastera u proračunima sa Silvera i JDW potencijalom ima za posljedicu oko 15% rezultatske razlike u energiji osnovnog stanja klastera.

Očigledno je razlika u rezultatima dobivenim s različitim potencijalima interakcije mnogo manja u slučaju tetramera. Radi usporedbe, proračuni sa Silvera potencijalom provedeni su za još neke veće klastere, a primijećeno je da se razlika između rezultata dobivenih s dvama različitim potencijalima interakcije smanjuje u postotku povećanjem broja atoma N u klasteru.

N	$(T\downarrow)_N$	$(T\downarrow)_N H\downarrow$	$(T\downarrow)_N D\downarrow$
2	-	-	-
3	-4.8 (0.2)	*-4.7(0.7)*	-12.2(0.9)
4	-126(2)	*-126(1)*	-182(3)
5	-398(1)	*-398(2)*	-510(4)
6	-810(2)	*-807(3)*	-972(4)
7	-1348(4)	*-1339(6)*	-1552(4)
8	-1991(5)	*-1982(7)*	-2237(6)
9	-2727(7)	*-2720(9)*	-3013(7)
10	-3553(8)	-	-

Tablica 4.1: Energije osnovnog stanja malih čistih T↓ klastera te malih miješanih klastera koji osim T↓ atoma sadrže i jedan H↓ ili D↓ atom (u mK). Energije osnovnog stanja klastera koji su na granici stabilnosti napisane su kurzivom.

4.3.2 Miješani klasteri T↓ atoma i jednog atoma D↓ ili H↓

Proučeni su posebno mali miješani klasteri sp vodika koji osim atoma sp tricija sadrže i jedan atom sp deuterija ili sp vodika. U Tab.4.1 navedene su također energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ i $(T\downarrow)_N D\downarrow$.

Usporedbom energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$ i klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$, za isti N, vidljivo je da je energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ do na statističku pogrešku jednaka ili viša od energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$. Takav odnos energija osnovnog stanja upućuje na graničnu stabilnost klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$, odnosno na njihovu moguću nestabilnost.

Budući da energijska analiza upućuje na moguću nestabilnost miješanih $(T\downarrow)_N H\downarrow$ klastera, iznosi prosječnih međusobnih udaljenosti atoma u tim klasterima posebno su ispitani. Uočeno je da se atom H↓ uvijek nalazi jako udaljen od preostalog dijela klastera. Kao primjer navodimo usporedbu udaljenosti među atomima u klasterima

$(T\downarrow)_3$ i $(T\downarrow)_3H\downarrow$. Prosječna udaljenost između $T\downarrow$ atoma u trimeru iznosi oko 34 Å, a u klasteru $(T\downarrow)_3H\downarrow$ ta udaljenost iznosi 30 Å. Za razliku od udaljenosti između $T\downarrow$ atoma, prosječna udaljenost između $T\downarrow$-$H\downarrow$ atoma u klasteru $(T\downarrow)_3H\downarrow$ iznosi 117 Å. U klasteru $(T\downarrow)_3H\downarrow$ atom $H\downarrow$ veoma je udaljen od ostatka sustava, a energija osnovnog stanja tog klastera je do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_3$.

Naravno, zbog konačnog trajanja simulacije nemoguće je sa sigurnošću ustvrditi udaljava li se atom $H\downarrow$ od preostalog dijela klastera ili se samo pomiče unutar nekoga intervala udaljenosti. Naime, tijekom sukcesivnih etapa simulacije moguće je primijetiti pomicanje atoma $H\downarrow$ te njegova prosječna udaljenost od centra mase poprima vrijednosti od 59-71 Å. Suprotno tome, atomi $T\downarrow$ gotovo se ne pomiču za vrijeme trajanja simulacije u odnosu na centar mase te borave na prosječnoj udaljenosti od 22 Å. Beskonačno dugom simulacijom bilo bi moguće sa sigurnošću ustvrditi udaljava li se zaista atom $H\downarrow$ od preostalih triju atoma $T\downarrow$ ili pak boravi jako udaljen od preostalog dijela sustava, pomičući se unutar nekog intervala udaljenosti. Iz navedenog slijedi zaključak o graničnoj stabilnosti ili mogućoj nestabilnosti klastera $(T\downarrow)_3H\downarrow$. Slično ponašanje uočeno je i kod drugih malih klastera s jednim atomom $H\downarrow$, što upućuje na njihovu graničnu stabilnost.

Energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_ND\downarrow$ uvijek su niže od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$, za isti N, što ih svrstava u skupinu stabilnih klastera. Utvrđeno je da dva atoma $T\downarrow$ ne vežu jedan atom $D\downarrow$ u klaster, odnosno da su najmanje tri $T\downarrow$ atoma potrebna kako bi s jednim $D\downarrow$ atomom formirala najmanji miješani klaster sp vodika. Navedeni je rezultat bio očekivan budući da je klaster $(T\downarrow)_3$ već vrlo slabo vezan, a zamjena jednog $T\downarrow$ atoma s jednim $D\downarrow$ atomom smanjuje masu klastera, što vodi povećanju kinetičke energije klastera.

Stabilnost klastera $(T\downarrow)_ND\downarrow$ očituje se i iz iznosa prosječnih međusobnih udaljenosti atoma u klasteru. Kao primjer navodimo iznose prosječnih udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_3D\downarrow$. Prosječna udaljenost među atomima $T\downarrow$ u navedenom klasteru iznosi oko 20 Å, a prosječna udaljenost između atoma $T\downarrow$-$D\downarrow$ iznosi oko 27 Å. Iznos prosječne udaljenosti među atomima $T\downarrow$-$D\downarrow$ u klasteru $(T\downarrow)_3D\downarrow$ znatno je manji od 117 Å, koliko iznosi prosječna udaljenost među atomima $T\downarrow$-$H\downarrow$ u klasteru $(T\downarrow)_3H\downarrow$.

Analiza iznosa prosječnih udaljenosti među atomima u klasterima $(T\downarrow)_3D\downarrow$ i $(T\downarrow)_3H\downarrow$ upućuje na veću kompaktnost klastera $(T\downarrow)_3D\downarrow$, odnosno na njegovu stabilnost. Slično ponašanje uočeno je kod svih klastera koji uz atome T↓ sadrže i jedan atom D↓, što navodi na zaključak o njihovoj stabilnosti.

Crtež 4.3: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasterima $(T\downarrow)_3$, $(T\downarrow)_3D\downarrow$ te $(T\downarrow)_3H\downarrow$.

Funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasterima $(T\downarrow)_3$, $(T\downarrow)_3D\downarrow$ te $(T\downarrow)_3H\downarrow$ prikazane su na Crt.4.3. Evidentno je puno veća vjerojatnost da međusobna udaljenost T↓-D↓ atoma u klasteru $(T\downarrow)_3D\downarrow$ bude manja nego međusobna udaljenost T↓-H↓ atoma u klasteru $(T\downarrow)_3H\downarrow$. Uz to dodavanje jednog D↓ atoma utječe na istodobno približavanje T↓ atoma, budući je maksimum funkcije raspodjele T↓-T↓ udaljenosti u klasteru $(T\downarrow)_3D\downarrow$ viši, nego u klasteru $(T\downarrow)_3$. Difuznost klastera $(T\downarrow)_3H\downarrow$ očituje se i iz prikazanih funkcija rapodjele.

Budući da ni za $N = 9$ nije sa sigurnošću utvrđena stabilnost klastera $(T\downarrow)_NH\downarrow$, proučeni su i veći miješani klasteri. Promatrani su neki od klastera koji su građeni od maksimalno 60 atoma T↓, kako čisti, tako i oni koji uz atome T↓ sadrže i jedan atom

D↓ ili H↓. Energije osnovnog stanja tih klastera navedene su u Tab.4.2.

Kao i u slučaju malih čistih klastera koji su građeni od maksimalno 10 T↓ atoma, dobivene energije osnovnog stanja čistih klastera $(T\downarrow)_{20,30,40}$ u dobrom su slaganju s rezultatima koje su dobili Blume *et al.* [7].

N	$(T\downarrow)_N$	$(T\downarrow)_N H\downarrow$	$(T\downarrow)_N D\downarrow$
20	-15.16(0.01)	*-15.12(0.02)*	-15.77(0.02)
30	-30.61(0.02)	*-30.61(0.01)*	-31.36(0.02)
40	-48.25(0.02)	*-48.18(0.04)*	-49.18(0.04)
50	-67.44(0.04)	*-67.33(0.05)*	-68.48(0.05)
60	-87.81(0.05)	*-87.79(0.06)*	-88.95(0.10)

Tablica 4.2: Energije osnovnog stanja (u K) čistih klastera T↓ te miješanih klastera koji osim atoma T↓ sadrže i jedan atom H↓ ili D↓. Energije osnovnog stanja klastera koji su na granici stabilnosti napisane su kurzivom.

Bez obzira na znatno veći broj masivnijih T↓ atoma u klasteru, u svim slučajevima su energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ do na statističku pogrešku jednake ili više od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$. Energijska analiza upućuje na graničnu stabilnost ili moguću nestabilnost navedenih klastera. Suprotno tome, u svim je slučajevima energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N D\downarrow$ niža od energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$, za isti N, što upućuje na zaključak o stabilnosti danih klastera.

Iz dobivenih rezultata za energije osnovnog stanja klastera moguće je izračunati kemijski potencijal, definiran kao razlika energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N D\downarrow$ ($(T\downarrow)_N H\downarrow$) i energije osnovnog stanja čistog klastera $(T\downarrow)_N$, za isti N. Na Crt.4.4 prikazan je kemijski potencijal klastera koji sadrže po jedan atom D↓ ili H↓. Evidentno je kemijski potencijal klastera $(T\downarrow)_N D\downarrow$ uvijek negativan i po apsolutnoj vrijednosti iznos mu se povećava s povećanjem broja atoma u klasteru. Takvo ponašanje upućuje na to da veći broj T↓ atoma u klasteru jače veže D↓ atom u klaster. Istodobno, kemijski potencijal

klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ poprima male pozitivne iznose ili je do na statističku pogrešku jednak nuli, neovisno o broju T↓ atoma u klasteru. Nenegativni kemijski potencijali klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ također upućuju na nestabilnost danih klastera.

Crtež 4.4: Kemijski potencijal (u K) klastera $(T\downarrow)_N D\downarrow$ (puni krugovi) i klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$ (prazni krugovi).

Struktura svih većih klastera određena je čistim estimatorima, a kao primjer u Tab.4.3 navodimo iznose prosječnih udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60} H\downarrow$. Navedene udaljenosti izračunate su nakon što se sustav energijski stabilizirao, a sukcesivne etape računalne simulacije sadržavale su jednak broj koraka.

Detaljnom analizom međusobnih udaljenosti atoma u klasteru $(T\downarrow)_{60} H\downarrow$ moguće je uočiti da tijekom simulacije udaljenost između T↓ atoma ostaje gotovo nepromijenjena, dok se s druge strane međusobna udaljenost T↓-H↓ atoma povećava. Porast iznosa međusobnih udaljenosti atoma T↓-H↓ ukazuje na to da atom H↓ moguće napušta preostali dio klastera. No, kao i u slučaju analize provedene za klaster $(T\downarrow)_3 H\downarrow$, zbog konačnog trajanja simulacije nemoguće je sa sigurnošću ustvrditi napušta li atom H↓ preostali dio klastera ili ne. Beskonačno dugom simulacijom bilo bi moguće sa sig-

urnošću ustvrditi udaljava li se zaista atom H↓ od preostalih 60 T↓ atoma ili pak boravi jako udaljen od preostalog dijela sustava, pomičući se neprestano unutar nekog intervala udaljenosti.

Tijek simulacije	$< r_{TT} >$	$< r_{TH} >$
1. etapa	14.6(1)	50(10)
2. etapa	14.6(1)	59(16)
3. etapa	14.6(1)	54(12)
4. etapa	14.6(1)	70(15)

Tablica 4.3: Prosječne udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$ (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

Crtež 4.5: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$.

Funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$, prikazane na Crt.4.5, pokazuju koliko pomicanje atoma H↓ unutar klastera $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$ povećava

veličinu klastera, a samim time pridonosi povećanju difuznosti navedenog klastera. Prosječna udaljenost među atomima T↓ iznosi 14.6 Å, a prosječna udaljenost među atomima T↓-H↓ iznosi 58.3 Å.

Na Crt.4.6 prikazane su funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$. Moguće je uočiti da klaster $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$ nije toliko difuzan kao klaster $(T\downarrow)_{60}H\downarrow$, što se očituje i iz iznosa prosječnih udaljenosti među atomima. Prosječna udaljenost između T↓ atoma u klasteru $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$ iznosi 14.6 Å, odnosno 17.5 Å između T↓-D↓ atoma.

Crtež 4.6: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$.

U klasterima koji sadrže po jedan D↓ atom uočeno je da atom D↓ formira nešto poput Andreevljeva stanja na površini klastera. Naime, moguće je uočiti da se povećanjem broja atoma T↓ u klasteru atom D↓ pomiče sve više prema površini klastera. Ovaj je efekt eksplicitno vidljiv kada se prikaže raspodjela atoma u odnosu na centar mase klastera. Na Crt.4.7 raspodjele atoma u odnosu na centar mase klastera prikazane su za klastere $(T\downarrow)_{20}D\downarrow$, $(T\downarrow)_{40}D\downarrow$ te $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$. Kod klastera $(T\downarrow)_{20}D\downarrow$ još uvijek postoji nezanemariva vjerojatnost pronalaženja atoma D↓ u centru mase klastera, a kod klastera

$(T\downarrow)_{40}D\downarrow$ i $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$ vjerojatnost boravka atoma $D\downarrow$ u blizini centra mase klastera jako je mala.

Crtež 4.7: Raspodjela atoma u odnosu na centar mase u klasterima $(T\downarrow)_{20}D\downarrow$, $(T\downarrow)_{40}D\downarrow$ te $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$. Gornje krivulje prikazuju položaj atoma $T\downarrow$ u odnosu na centar mase klastera, a donje krivulje prikazuju položaj atoma $D\downarrow$ u odnosu na centar mase klastera.

Korištenjem izračunatih distribucije određene su prosječne udaljenosti atoma $D\downarrow$ od centra mase klastera. Navedene udaljenosti iznose redom 11.7 Å, 13.4 Å i 14.5 Å u klasterima $(T\downarrow)_{20}D\downarrow$, $(T\downarrow)_{40}D\downarrow$ i $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$, a neodređenosti poznavanja danih udaljenosti Δr_{cm} iznose redom 3.4 Å, 3.0 Å i 2.7 Å. Možemo kazati da se u klasteru $(T\downarrow)_{60}D\downarrow$ atom $D\downarrow$ praktično nikada ne nalazi u blizini centra mase klastera, budući da prosječna udaljenost atoma $D\downarrow$ od centra mase iznosi oko 14.5 Å, a neodređenost poznavanja dane udaljenosti Δr_{cm} iznosi 2.7 Å. Također, povećanje udaljenosti $D\downarrow$ atoma od centra mase klastera i istodobno smanjenje neodređenosti u poznavanju dane udaljenosti, s porastom broja $T\downarrow$ atoma u klasteru, upućuje na tendenciju boravljenja atoma $D\downarrow$ na površini klastera.

4.3.3 Miješani klasteri T↓ atoma i nekoliko atoma D↓ ili H↓

Ispitane su i granice stabilnosti klastera $(T\downarrow)_N(H\downarrow)_M$, takvih da je $N + M \leq 10$ i $M \geq 2$, ali nijedan stabilan klaster takve vrste nije pronađen. Naime, energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(H\downarrow)_M$ znatno su više od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N H\downarrow$, za isti N, te zbog toga klastere $(T\downarrow)_N(H\downarrow)_M$ smatramo nestabilnima.

Energije osnovnog stanja malih klastera koji su građeni od atoma T↓ i nekoliko D↓ atoma izračunate su također u ovom radu. Proračun je posebno proveden za slučaj u kojem su jezgre atoma D↓ raspoređene u dva različita nuklearna spinska stanja ($D\downarrow_2$), kao i za slučaj u kojem su jezgre atoma D↓ rapoređene u tri različita nuklearna spinska stanja ($D\downarrow_3$). U Tab.4.4 navedene su energije osnovnog stanja miješanih klastera koji osim atoma T↓ sadrže i 2-5 atoma D↓.

N	$(D\downarrow_2)_2$	$(D\downarrow_2)_3$	$(D\downarrow_2)_4$	$(D\downarrow_3)_3$	$(D\downarrow_3)_4$	$(D\downarrow_3)_5$
3	-31(3)	*-27(3)*	*-21(2)*	-56(2)	*-58(5)*	*-46(6)*
4	-256(3)	*-253(4)*	*-241(3)*	-336(3)	*-327(6)*	*-313(6)*
5	-629(4)	*-633(6)*	*-610(6)*	-769(4)	*-755(7)*	*-732(6)*
6	-1139(3)	*-1145(9)*	*-1135(5)*	-1322(5)	*-1326(10)*	
7	-1763(10)	*-1747(15)*		-1989(7)		
8	-2492(12)	-2554(15)		-2755(8)		

Tablica 4.4: Energije osnovnog stanja malih miješanih klastera (u mK) građenih od atoma T↓ i nekoliko atoma D↓. Energije osnovnog stanja klastera koji su na granici stabilnosti napisane su kurzivom.

Navedeni rezultati pokazuju da su enegije osnovnog stanja $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_2$ klastera (Tab.4.4) znatno niže od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N D\downarrow$ (Tab.4.1). Dodatni atom D↓ pojačao je vezanje među atomima, što znači da su $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_2$ klasteri stabilni. Proučeni su i klasteri koji imaju po tri D↓ atoma raspoređena u dvama različitim nuklearnim spinskim stanjima, tj. klasteri $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$. Energije osnovnog stanja tih

klastera navedene su u Tab.4.4. Vidljivo je odmah da su navedene energije za sve klastere $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$, $N \leq 7$, do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_2$. Jedino je energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$ niža od energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_2$.

Kako bi se utvrdilo koji su od navedenih klastera stabilni, osim energijske analize provodi se i analiza strukture svih navedenih klastera. Promatra se posebno položaj svakog D$\downarrow$ atoma u odnosu na centar mase klastera, kao i prosječna udaljenost svakog D$\downarrow$ atoma od preostalog dijela klastera građenog od T$\downarrow$ atoma.

Primijećeno je kod klastera $(T\downarrow)_{2,3,4,5}(D\downarrow_2)_3$ da jedan od tri D$\downarrow$ atoma zbog svoje fermionske prirode pokazuje tendenciju udaljavanja od ostatka sustava. Zbog toga smatramo da su navedeni klasteri na granici stabilnosti ili su moguće nestabilni. Suprotno tome, kod klastera $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_3$ slično ponašanje nije uočeno, iako je njihova energija osnovnog stanja do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_2$ klastera. Budući da nije uočeno da neki od D$\downarrow$ atoma ima tendenciju napuštanja ostatka sustava, smatramo da su klasteri $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_3$ stabilni. Za klaster $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$ strukturnom je analizom potvrđena stabilnost koja proizlazi i iz energijske analize.

Različita strukturna obilježja karakteriziraju klastere koje se navodi kao nestabilne (Crt.4.8) i klastere koje se navodi kao stabilne (Crt.4.9). Na navedenim crtežima prikazane su funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti D$\downarrow$ atoma u $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ i $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ klasterima te raspodjela D$\downarrow$ atoma u odnosu na centar mase u istim klasterima. Vidljivo je iz prikazanih raspodjela u odnosu na centar mase klastera da postoji velika vjerojatnost boravka D$\downarrow$ atoma u blizini centra mase $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ klastera, kao i u klasteru $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$, ali funkcije raspodjele D$\downarrow$ atoma u odnosu na centar mase $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ klastera poprimaju maksimalne vrijednosti na većim udaljenostima od centra mase, dok kod klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ takvo ponašanje nije uočeno.

Iz prikazanih distribucijskih profila gustoće izračunata je prosječna vrijednost udaljenosti atoma D$\downarrow$ od centra mase klastera. U klasteru $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ dobiven je iznos 32 Å, s neodređenošću Δr od 57 Å, a u klasteru $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ iznos 23 Å, s neodređenošću Δr od 17 Å. Znatno manji iznos prosječne udaljenosti atoma D$\downarrow$ od centra mase klastera

$(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$, kao i manja neodređenost u poznavanju dane veličine, upućuju na njegovu kompaktnost, a samim time i stabilnost.

Crtež 4.8: *Lijevo:* Funkcije raspodjele atoma D↓ u odnosu na centar mase klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$. *Desno:* Funkcije raspodjele udaljenosti među atomima D↓.

Crtež 4.9: *Lijevo:* Funkcije raspodjele atoma D↓ u odnosu na centar mase klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$. *Desno:* Funkcije raspodjele udaljenosti među atomima D↓.

Istodobno, jedna od funkcija raspodjele međusobnih udaljenosti dvaju atoma D↓ u klasteru $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ ima maksimum na udaljenosti većoj od 50 Å. Budući da je antisimetrični dio ukupne probne valne funkcije dan izrazom $\Psi_A = x_1 - x_2$, gdje su x_1 i

x_2 Kartezijeve koordinate položaja 'prvog' i 'drugog' atoma D$\downarrow$ u klasteru, jasno je da uočeni maksimum na udaljenosti većoj od 50 Å pripada funkciji udaljenosti 1D$\downarrow$-2D$\downarrow$ atoma. Naime, 'prvi' i 'drugi' atom D$\downarrow$ nalaze se u istom α spinskom stanju pa je jasno da će ih kvantna sila gurati što dalje jednog od drugog, kako ne bi bili u istom kvantnom stanju. Postojanje drugog maksimuma na udaljenosti većoj od 50 Å kod preostalih dviju funkcija međusobnih udaljenosti atoma D$\downarrow$ također pokazuje da i te udaljenosti poprimaju velike iznose te samim time ukazuju na povećanje difuznosti klastera.

Suprotno tome, maksimumi svih funkcija raspodjele dvaju atoma D$\downarrow$ u $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ klasteru nalaze se na udaljenostima manjim od 50 Å, a postojanje drugih maksimuma nije uočeno ni za jednu od prikazanih raspodjela. Budući da je antisimetrični dio ukupne probne valne funkcije isto dan izrazom $\Psi_A = x_1 - x_2$, jasno je da su 'prvi' i 'drugi' atom D$\downarrow$ međusobno najviše udaljeni. Iznos te udaljenosti očigledno je znatno manji u odnosu na iznos iste udaljenosti u klasteru $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$, što upućuje na kompaktnost klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ i njegovu moguću stabilnost.

Funkcije raspodjele međusobnih udaljenosti koristimo za proračun prosječnih udaljenosti među atomima. Kao primjer u Tab.4.5 navodimo iznose prosječnih udaljenosti između atoma D$\downarrow$ u klasteru $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ koji smatramo granično stabilnim ili moguće nestabilnim, a u Tab.4.6 za klaster $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ koji smatramo stabilnim. Navedene udaljenosti izračunate su u sukcesivnim etapama računalne simulacije nakon što se sustav energijski stabilizirao.

U prvom stupcu Tab.4.5 navedeni iznosi prosječnih udaljenosti među atomima 1D$\downarrow$-2D$\downarrow$ upućuju na to da se ta dva atoma tijekom čitave simulacije nalaze na relativno velikom međusobnom rastojanju. Uočeno je ponašanje očekivano budući da se ta dva atoma nalaze u istom α spinskom stanju. U skladu s tim, 'treći' D$\downarrow$ atom, koji je u β spinskom stanju, trebao bi se nalaziti otprilike jednako udaljen od 1D$\downarrow$ i 2D$\downarrow$ atoma. Iz danih podataka možemo uočiti da se na početku simulacije atomi 1D$\downarrow$ i 3D$\downarrow$ nalaze na prosječnoj udaljenosti od oko 21 Å, a na kraju simulacije njihova međusobna udaljenost iznosi oko 100 Å. Suprotno tome, udaljenost atoma 2D$\downarrow$ i 3D$\downarrow$ na početku simulacije iznosi oko 68 Å, dok su na kraju simulacije međusobno udaljeni oko 20 Å. Možemo

Tijek simulacije	$< r_{1D\downarrow-2D\downarrow} >$	$< r_{1D\downarrow-3D\downarrow} >$	$< r_{2D\downarrow-3D\downarrow} >$	$< r_{D\downarrow-D\downarrow} >$
1. etapa	72 (5)	21 (1)	68 (5)	54 (3)
2. etapa	66 (5)	27 (2)	56 (5)	50 (3)
3. etapa	71 (5)	50 (5)	39 (4)	54 (3)
4. etapa	80 (7)	77 (7)	21 (1)	59 (4)
5. etapa	81 (9)	78 (8)	21 (1)	60 (5)
6. etapa	102 (10)	100 (9)	20 (1)	74 (6)
Čitava simulacija	79 (7)	59 (5)	38 (3)	59 (4)

Tablica 4.5: Prosječne udaljenosti među atomima D↓ u klasteru $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

kazati da je 3D↓ atom nekada bliže atomu 1D↓, a nekada atomu 2D↓. Statistički gledano, očekivano je da za svaki od D↓ atoma u α spinskom stanju vjerojatnost boravka u blizini D↓ koji je u β spinskom stanju bude 50 %, budući da nema nekoga fizikalnog razloga da atom D↓ koji je u β spinskom stanju preferira više blizinu jednog od D↓ atoma u α spinskom stanju.

Pomicanje D↓ atoma ukazuje na to da tijekom trajanja simulacije nije uspostavljeno ravnotežno stanje u kojem bi se 3D↓ atom nalazio podjednako udaljen od 1D↓ i 2D↓ atoma. Također, vidljivo je iz podataka za međusobnu udaljenost atoma D↓ navedenih u posljednjem stupcu Tab.4.5 kako se navedena udaljenost povećava za vrijeme trajanja simulacije, što nas upućuje na zaključak o mogućoj nestabilnosti $(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$ klastera.

Zaključak o nestabilnosti navedenog klastera povlači zaključak o nestabilnosti svih klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$ za $N < 5$.

Rezultati navedeni u prvom stupcu Tab.4.6 potvrđuju da se 1D↓ i 2D↓ atomi nalaze na najvećim međusobnim udaljenostima, oko 43 Å, dok je udaljenost između 1D↓-3D↓ atoma te 2D↓-3D↓ slična te iznosi oko 31 Å i 28 Å. Možemo kazati da je u klasteru $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ uspostavljeno ravnotežno stanje budući da se 'treći' D↓ atom, koji je u β

Tijek simulacije	$< r_{1D\downarrow-2D\downarrow} >$	$< r_{1D\downarrow-3D\downarrow} >$	$< r_{2D\downarrow-3D\downarrow} >$	$< r_{D\downarrow-D\downarrow} >$
1. etapa	47 (3)	41 (3)	21 (1)	36 (2)
2. etapa	42 (3)	23 (2)	35 (3)	33 (2)
3. etapa	40 (3)	24 (2)	32 (3)	32 (2)
4. etapa	46 (4)	31 (3)	31 (3)	36 (2)
5. etapa	44 (3)	38 (3)	22 (1)	35 (2)
6. etapa	37 (2)	27 (2)	26 (2)	30 (1)
Čitava simulacija	43 (3)	31 (3)	28 (2)	34 (2)

Tablica 4.6: Prosječne udaljenosti među atomima D$\downarrow$ u klasteru $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

spinskom stanju, nalazi otprilike jednako udaljen od 1D$\downarrow$ i 2D$\downarrow$ atoma. Također, pogleda li se posljednji stupac u Tab.4.6 jasno je da se udaljenost među atomima D$\downarrow$ u danom klasteru ne povećava, što nas vodi do zaključka o stabilnosti $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$ klastera.

Slično ponašanje uočeno je i za prosječne udaljenosti među atomima D$\downarrow$ u klasteru $(T\downarrow)_7(D\downarrow_2)_3$, što također upućuje na zaključak o njegovoj mogućoj stabilnosti. Iako su energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_3$ do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_2$, analiza strukture $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_3$ klastera upućuje na njihovo moguće postojanje.

Važno je naglasiti kako su u našim proračunima atomi 1D$\downarrow$ i 2D$\downarrow$ uvijek najviše međusobno udaljeni zbog čvorne površine koja je definirana funkcijom $\Psi_A = x_1 - x_2$. Kvalitativno jednak zaključak bismo dobili u proračunima sa čvornim površinama definiranim funkcijama $\Psi_A = x_1 - x_3$ i $\Psi_A = x_2 - x_3$, budući da bi u tom slučaju samo drugačije imenovali atome koji zaposjedaju α i β spinska stanja.

U Tab.4.7 navedene su prosječne vrijednosti svih međusobnih udaljenosti atoma u $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$ klasterima, za $3 \leq N \leq 8$. U svim su navedenim klasterima prosječne udaljenosti među atomima T$\downarrow$-T$\downarrow$ po iznosu uvijek najmanje, a prosječne udaljenosti

Klaster	$< r_{T\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{T\downarrow-D\downarrow} >$	$< r_{D\downarrow-D\downarrow} >$
$(T\downarrow)_3(D\downarrow_2)_3$	16.6 (1)	62 (2)	98 (3)
$(T\downarrow)_4(D\downarrow_2)_3$	12.3 (1)	39 (1)	61 (2)
$(T\downarrow)_5(D\downarrow_2)_3$	11.2 (1)	34 (1)	54 (2)
$(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$	10.7 (1)	23 (1)	34 (2)
$(T\downarrow)_7(D\downarrow_2)_3$	10.6 (1)	19 (1)	26 (1)
$(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$	10.5 (1)	16 (1)	22 (1)

Tablica 4.7: Prosječne udaljenosti među atomima u klasterima sa tri atoma D↓ u dvama različitim nuklearnim spinskim stanjima (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

među atomima D↓-D↓ uvijek su po iznosu najveće. Dobiveni rezultati upućuju na to da jezgru klastera sačinjavaju masivniji atomi T↓, dok je atomima D↓ energijski povoljnije boraviti na većim udaljenostima od centra mase klastera.

Na Crt.4.10 kao primjer prikazane su $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$. Očigledno funkcija raspodjele udaljenosti između atoma T↓ ima maksimum za manji r, dok funkcija raspodjele udaljenosti između atoma D↓ ima maksimum za veći r, što potkrepljuje zaključke koji proizlaze iz rezultata u Tab.4.7.

Proučeni su i klasteri $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_4$, za $3 \leq N \leq 6$, koji su osim atoma T↓ građeni i od četiriju atoma D↓ u dvama različitim nuklearnim spinskim stanjima. Energije osnovnog stanja tih klastera više su ili su do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_2$, za $3 \leq N \leq 5$, te $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$. Usporedba iznosa energija osnovnog stanja navedenih klastera upućuje na to da dodatni atom D↓ nije pojačao vezanje, odnosno na nestabilnost klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_4$.

Budući da energijska analiza upućuje na moguću nestabilnost $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_4$ klastera, za $3 \leq N \leq 6$, određena je i struktura tih klastera. Kao primjer navodimo neke rezultate

Crtež 4.10: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među atomima u klasteru $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$.

strukturne analize klastera koji sadrži šest T↓ atoma, za koji postoji najveća vjerojatnost stabilnosti. Detaljnom strukturnom analizom klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_4$ uočeno je da prosječna udaljenost među atomima D↓ iznosi oko 40 Å na početku simulacije, ali se polako povećava tijekom simulacije. Povećavanje prosječne udaljenosti među atomima D↓ upućuje na moguću nestabilnost klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_4$. Naravno, zbog konačnog vremenskog trajanja simulacija ne možemo dani klaster sa sigurnošću proglasiti nestabilnim.

Zaključak o mogućoj nestabilnosti $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_4$ klastera povlači zaključak o nestabilnosti svih klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_4$, za $3 \leq N \leq 5$.

Osim klastera kojima se tri atoma D↓ nalaze u dvama različitim nuklearnim spinskim stanjima ($D\downarrow_2$), proučeni su i klasteri kojima se tri atoma D↓ nalaze u trima nuklearnim spinskim stanjima ($D\downarrow_3$). Vidljivo je iz rezultata u Tab.4.4 da su energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_3$ uvijek niže od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$, za isti N. Usporedbom energija osnovnog stanja danih klastera može se uočiti nedvojbeno jače vezanje u klasterima $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_3$, u odnosu na vezanje u

$(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$ klasterima. Dobiveno jače vezanje posljedica je različitih antisimetričnih dijelova probnih valnih funkcija koje su korištene pri opisivanju danih klastera, budući da u danim klasterima atomi D$\downarrow$ ne zaposjedaju jednak broj različitih nuklearnih spinskih stanja. Naime, probna valna funkcija koja opisuje klastere $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_3$ nema čvorova, dok probna valna funkcija klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$ ima čvorove.

Energijska analiza upućuje na stabilnost klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_3$, za $N \geq 3$, a strukturna analiza danih klastera potvrdila je zaključak o stabilnosti koji je proizašao iz energijske analize.

Suprotno tome, energijskom i strukturnom analizom klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_3$ zaključeno je da je šest atoma T$\downarrow$ potrebno za formiranje stabilnog klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_2)_3$. Iz danih rezultata možemo zaključiti da prisustvo čvorova u antisimetričnom dijelu probne valne funkcije nameće potrebu većeg broja T$\downarrow$ atoma pri formiranju stabilnog klastera.

Crt.4.11, na kojem prikazujemo distribucije atoma u odnosu na centre mase klastera, demonstrira različitu jačinu vezanja u stabilnim klasterima $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$ i $(T\downarrow)_8(D\downarrow_3)_3$. Vidljivo je iz prikazanog da su svi atomi u klasteru $(T\downarrow)_8(D\downarrow_3)_3$ bliži centru mase klastera, iz čega proizlazi veća kompaktnost klastera, što konačno rezultira nižom energijom osnovnog stanja.

U klasterima koji sadrže nekoliko D$\downarrow$ atoma uočeno je također da i tih nekoliko D$\downarrow$ atoma u klasteru formira nešto poput Andreevljeva stanja. Primijećeno je da u klasterima koji imaju jednak broj atoma D$\downarrow$ s povećanjem broja atoma T$\downarrow$ u klasteru dolazi do pomicanja atoma D$\downarrow$ prema površini klastera. U tim je klasterima uočena tendencija udaljavanja atoma D$\downarrow$ od centra mase, kao posljedica većeg broja atoma T$\downarrow$ u klasteru. Za ilustraciju, Crt.4.12 prikazuje funkcije raspodjele atoma u odnosu na centar mase u stabilnim $(T\downarrow)_{3,6,8}(D\downarrow_3)_3$ klasterima. Iz prikazanog uočavamo tendenciju formiranja površinskog Andreevljeva stanja atoma D$\downarrow$ u danim klasterima. Naime, s povećanjem broja atoma T$\downarrow$ u klasteru vidljiv je pomak maksimuma funkcija raspodjele atoma D$\downarrow$ u odnosu na centar mase prema većim udaljenostima.

Ispitane su i granice stabilnosti klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_4$, za $3 \leq N \leq 6$, a energije osnovnog stanja danih klastera navedene su u Tab.4.4. Izračunate energije osnovnog

Crtež 4.11: Raspodjela atoma u odnosu na centar mase u klasterima $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$ i $(T\downarrow)_8(D\downarrow_3)_3$. Gornje krivulje prikazuju položaj T↓ atoma, a donje krivulje prikazuju položaj D↓ atoma u odnosu na centar mase danih klastera.

stanja tih klastera više su ili do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja stabilnih klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_3$, za isti N. Energijska analiza upućuje na graničnu stabilnost ili moguću nestabilnost $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_4$ klastera pa je i strukturna analiza danih klastera provedena s ciljem utvrđivanja granice stabilnosti. Promatra se položaj svakog atoma D↓ u odnosu na jezgru klastera koju grade T↓ atomi.

Uočena su različita strukturna obilježja stabilnih i nestabilnih klastera, a kao primjer navodimo rezultate analize provedene za $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$ klaster (Tab.4.8) te za $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$ klaster (Tab.4.9).

U Tab.4.8 navedeni su iznosi prosječnih T↓-D↓ udaljenosti, za četiri D↓ atoma klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$. Sve udaljenosti navedene u Tab.4.8 izračunate su za sukcesivne dijelove računalne simulacije, koja je provedena nakon što se sustav energijski stabilizirao. Prosječna udaljenost između T↓ atoma klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$ iznosi oko 11 Å.

Usporedba iznosa prosječne T↓-T↓ udaljenosti (11 Å) s iznosima prosječnih udal-

Crtež 4.12: Raspodjela atoma u odnosu na centar mase u klasterima $(T\downarrow)_{3,6,8}(D\downarrow_3)_3$. Gornje krivulje prikazuju položaj T↓ atoma u odnosu na centar mase klastera, a donje krivulje prikazuju položaj D↓ atoma u odnosu na centar mase klastera.

Tijek simulacije	$< r_{1D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{2D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{3D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{4D\downarrow-T\downarrow} >$
1. etapa	75 (8)	16.8 (7)	15.4 (5)	15.8 (5)
2. etapa	64 (6)	20 (2)	15.6 (5)	16.4 (7)
3. etapa	92 (10)	16.6 (8)	16.4 (5)	16.7 (6)
4. etapa	101 (18)	16.1 (6)	16.9 (9)	15.7 (5)
5. etapa	97 (21)	16.9 (6)	15.9 (6)	15.9 (6)
Čitava simulacija	86 (13)	17.3 (9)	16.1 (6)	16.1 (6)

Tablica 4.8: Vrijednosti prosječnih udaljenosti između D↓-T↓ atoma u $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$ klasteru (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

jenosti navedenih u Tab.4.8 upućuje na to da se tri od ukupno četiri D↓ atoma nalaze relativno blizu jezgre klastera, dok se jedan atom D↓ nalazi jako udaljen od svih T↓

atoma. Prosječna udaljenost 'prvog' D↓ atoma od jezgre klastera iznosi oko 86 Å. Također je vidljivo da se tijekom simulacije taj isti atom D↓ moguće udaljava od jezgre klastera jer se povećava njegova udaljenost od atoma T↓. Strukturna analiza upućuje na moguću nestabilnost klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$. Naravno, opet zbog konačnoga vremenskog trajanja simulacije nije moguće sa sigurnošću utvrditi napušta li zaista jedan D↓ atom preostali dio sustava ili se pomiče unutar nekog intervala udaljenosti.

U našim je proračunima atom 1D↓ najviše udaljen od T↓ atoma tj. jezgre sustava, što je posljedica odabira čvorne površine definirane funkcijom $\Psi_A = x_1 - x_2$. Moglo se dogoditi u proračunu da se atom 2D↓ nalazi jako udaljen od jezgre sustava, budući da se atomi 1D↓ i 2D↓ mogu s jednakom vjerojatnošću nalaziti u istom nuklearnom spinskom stanju. Budući da bi se dobio kvalitativno isti rezultat, dobiveni rezultat u tom slučaju ne bi suštinski promijenio zaključak o mogućoj nestabilnosti klastera. Slična diskusija bi vrijedila i da je u proračunu dobiveno da se 3D↓ ili 4D↓ atom nalazi na najvećoj udaljenosti od jezgre sustava.

Zaključkom o mogućoj nestabilnosti klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$, nameće se isti zaključak za klastere $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_4$, za $N \leq 4$.

U Tab.4.9 navedeni su iznosi prosječnih T↓-D↓ udaljenosti, za sve D↓ atome klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$. Prosječna udaljenost između T↓ atoma u danom klasteru iznosi oko 11 Å, a iz podataka navedenih u Tab.4.9 vidljivo je da maksimalna prosječna udaljenost atoma D↓ od jezgre klastera iznosi 21 Å. U svim etapama računalne simulacije nije uočena tendencija rasta T↓-D↓ udaljenosti pa možemo kazati kako strukturna analiza upućuje na stabilnost klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$, iako je energija osnovnog stanja danog klastera do na statističku pogrešku jednaka energiji osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_3$.

Položaji atoma D↓ u odnosu na centar mase klastera $(T\downarrow)_{5,6}(D\downarrow_3)_4$ predočeni su na Crt.4.13. Maksimumi funkcija gustoće vjerojatnosti pronalaženja D↓ atoma u blizini centra mase znatno su veći u slučaju $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$ klastera, a za dva D↓ atoma $\rho \geq 0.001$ $Å^{-3}$. Istodobno je za sve D↓ atome u $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$ klasteru $\rho \leq 0.0008$ $Å^{-3}$. Moguće je također iz prikazanog uočiti pomicanje maksimuma funkcija raspodjele prema većim udaljenostima od centra mase u klasteru $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$, za preostala dva D↓ atoma. Pom-

Tijek simulacije	$< r_{1D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{2D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{3D\downarrow-T\downarrow} >$	$< r_{4D\downarrow-T\downarrow} >$
1. etapa	18 (2)	22 (3)	13.7 (4)	14.1 (5)
2. etapa	18 (2)	19 (2)	13.9 (5)	14.5 (5)
3. etapa	19 (2)	25 (4)	13.9 (4)	13.8 (4)
4. etapa	16 (1)	20 (2)	13.4 (3)	14.6 (5)
5. etapa	17 (1)	20 (2)	13.9 (4)	14.1 (4)
Čitava simulacija	18 (2)	21 (3)	13.8 (4)	14.2 (5)

Tablica 4.9: Vrijednosti prosječnih udaljenosti između D↓-T↓ atoma u $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$ klasteru (u Å). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

icanje maksimuma funkcija raspodjele posljedica je tendencije atoma 1D↓ i 2D↓ koji se nalaze u istom nuklearnom spinskom stanju da budu što je moguće više međusobno udaljeni, a istodobno podjednako udaljeni od jezgre sustava, što nije uočeno u slučaju klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$. Očigledno je da navedeni prikaz upućuje na znatno veću kompaktnost klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$.

Crtež 4.13: *Lijevo:* Raspodjela atoma D↓ u odnosu na centar mase klastera $(T\downarrow)_5(D\downarrow_3)_4$. *Desno:* Raspodjela atoma D↓ u odnosu na centar mase klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$.

Energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_5$ za $3 \leq N \leq 5$ više su ili do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_4$, za isti N. Analiza strukture proučenih $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_5$ klastera nije rezultirala nekim pokazateljem koji bi upućivao na njihovu moguću stabilnost. Zaključujemo kako nestabilnost klastera koji sadrže pet atoma D$\downarrow$ u trima različitim nuklearnim spinskim stanjima proizlazi iz energijske i strukturne analize.

Iako klastere $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_5$ za $3 \leq N \leq 5$ nismo proučili MC metodom, očekivano je da bi zbog većeg broja čvorova antisimetričnog dijela probne valne funkcije energije osnovnog stanja tih klastera bile više od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_5$. Zaključak o mogućoj nestabilnost klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_3)_5$, koji proizlazi iz energijske i strukturne analize danih klastera, upućuje na zaključak o nestabilnosti klastera $(T\downarrow)_N(D\downarrow_2)_5$, za $N \leq 5$.

4.3.4 Veliki čisti klasteri T$\downarrow$

Osim malih čistih klastera T$\downarrow$, proučeni su i veliki čisti klasteri građeni maksimalno od 320 atoma T$\downarrow$. Poticaj za proučavanje velikih čistih klastera T$\downarrow$ bila su prethodna istraživanja Blume *et al.* [7] i Pandharipande *et al.* [56]. U navedenom radu Blume je sa svojim suradnicima po prvi put DMC metodom istraživala čiste klastere T$\downarrow$ građene maksimalno od 40 atoma T$\downarrow$ i usporedila ih je s čistim klasterima ^{4}He. Pandharipande i njegovi suradnici su u spomenutom članku pomoću VMC rezultata za energije po čestici velikih čistih klastera ^{4}He i ^{3}He odredili energije po čestici pri ravnotežnim gustoćama tekućina ^{4}He i ^{3}He, napetosti površina i jedinične radijuse istih tekućina.

Cilj nam je bio proširiti prethodna istraživanja čistih klastera T$\downarrow$ kako bismo mogli pomoću dobivenih rezultata odrediti energiju po čestici pri ravnotežnoj gustoći T$\downarrow$ tekućine, napetost površine i jedinični radijus tekućine. Dobivenu energiju po čestici i jediničini radijus htjeli smo usporediti s rezultatima dobivenim u proračunima T$\downarrow$ tekućine, kao i s energijom po čestici i jediničnim radijusom ravnotežne ^{4}He tekućine.

U Tab.4.10 navedene su energije osnovnog stanja proučenih čistih $(T\downarrow)_N$ klastera,

za $20 \leq N \leq 320$. Rezultati dobiveni u proračunima ovog rada za klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_{20,30,40}$ u dobrom su slaganju s rezultatima navedenim u [7]. U istoj tablici navodimo i energije po čestici klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, za $20 \leq N \leq 320$. Energija po čestici je u literaturi definirana kao energija osnovnog stanja klastera podijeljena s brojem atoma koji grade dani klaster [56, 71, 72].

N	E($(\mathrm{T}\downarrow)_N$)	E($(\mathrm{T}\downarrow)_N$)/N	$R_{cm}(N)$	s_t
20	-15.16 (0.01)	-0.758 (0.004)	8.4 (0.4)	7.4(0.3)
30	-30.61 (0.02)	-1.020 (0.005)	9.1 (0.4)	7.6(0.3)
40	-48.25 (0.02)	-1.206 (0.004)	9.8 (0.5)	8.0(0.3)
50	-67.44 (0.04)	-1.350 (0.005)	10.3 (0.5)	8.0(0.3)
60	-87.81 (0.05)	-1.464 (0.004)	10.9 (0.5)	8.4(0.3)
80	-130.80 (0.04)	-1.635 (0.004)	11.8 (0.9)	8.6(0.3)
90	-153.40 (0.04)	-1.704 (0.004)	12.2 (0.9)	8.8(0.3)
100	-176.34 (0.07)	-1.763 (0.006)	12.6 (0.9)	9.0(0.3)
120	-223.30 (0.09)	-1.861 (0.006)	13.3 (0.9)	9.4(0.3)
140	-272.00 (0.09)	-1.943 (0.005)	13.9 (0.9)	9.8(0.3)
160	-321.45 (0.12)	-2.009 (0.006)	14.5 (0.9)	10.6(0.3)
180	-370.70 (0.32)	-2.059 (0.014)	15.1 (0.9)	11.0(0.3)
200	-418.90 (0.20)	-2.095 (0.008)	15.7 (0.9)	11.2(0.3)
220	-473.80 (0.25)	-2.154 (0.009)	16.0 (1.0)	11.6(0.3)
240	-522.90 (0.40)	-2.179 (0.014)	16.6 (1.0)	12.2(0.3)
280	-626.30 (0.23)	-2.237 (0.006)	17.4 (1.1)	13.4(0.3)
320	-731.50 (0.33)	-2.286 (0.008)	18.2 (1.1)	13.0(0.3)

Tablica 4.10: Energije osnovnog stanja i energije po čestici (u K), te radijusi i debljine površina (u Å) promatranih velikih čistih klastera T↓. Statistička pogreška navedena je u zagradama.

Energije po čestici i strukturne karakteristike ^4He_N klastera i $(T\downarrow)_N$ klastera, za $N \leq 40$, usporedili su po prvi put Blume *et al.* u radu [7], a usporedbom je uočeno znatno slabije vezanje u klasterima $(T\downarrow)_N$. Distribucijski profili klastera ukazali su na veću prosječnu udaljenost među atomima u klasterima $(T\downarrow)_N$, u odnosu na međusobne udaljenosti atoma u ^4He_N klasterima, te je zaključeno da su klasteri $(T\downarrow)_N$ difuzniji od ^4He_N klastera.

Našim proračunima proširena je usporedba između ^4He_N i $(T\downarrow)_N$ klastera na klastere građene od više od 40 atoma. Za neke $N \geq 40$ moguće je usporediti energije po čestici ^4He_N i $(T\downarrow)_N$ klastera. Energija po čestici u najvećem proučenom T↓ klasteru građenom od 320 atoma iznosi -2.286(8) K (Tab.4.10), a energija po čestici u klasteru $^4He_{112}$ navedena u radu [72] iznosi -3.726(4) K, odnosno -3.780(3) K navedeno u radu [21]. Iz danih rezultata vidljiva je mnogo viša energija po čestici u klasteru $(T\downarrow)_{320}$, iako je navedeni klaster građen od gotovo trostruko više atoma nego što ih ima u klasteru $^4He_{112}$. Na osnovu provedene usporedbe moguće je i za relativno velike čiste klastere zaključiti mnogo slabije vezanje u klasterima $(T\downarrow)_N$, u usporedbi s vezanjem u klasterima ^4He_N, što je bilo i očekivano.

Zaključak o odnosima jačina vezanja koji proizlazi iz usporedbe energija po čestici klastera ^4He_N i $(T\downarrow)_N$, za $N \geq 40$, ne ovise o tome uzimamo li za iznos energije po čestici klastera ^4He_N rezultat China i Krotschecka [72] ili Barnetta i Whaley [21], koji su energije po čestici klastera ^4He_N odredili DMC metodom.

Korištenjem izračunatih rezultata za energije po čestici relativno velikih čistih klastera, energija po čestici pri ravnotežnoj gustoći tekućine može se odrediti korištenjem relacije 'tekućina-kapljica'. Kao interpolacijsku funkciju energija po čestici proučavanih klastera, navedenu su relaciju 'tekućina-kapljica' koristili Pandharipande *et al.* u radu [56] te Chin i Krotscheck u radu [72], a spomenuta je relacija dana sa

$$E(N)/N = E_v + xE_p + x^2E_k. \tag{4.17}$$

U danom je izrazu $E(N)/N$ pokrata za energiju po čestici klastera građenog od N istovrsnih atoma, $x = N^{-1/3}$ varijabla interpolacijske funkcije $E(N)/N$, a E_v, E_p i E_k

predstavljaju redom volumni, površinski i krivuljni parametar interpolacije.

Energije po čestici T↓ klastera koje su navedene u Tab.4.10 i funkcija koja je dobivena za precizno određene interpolacijske parametre relacije (4.17), prikazane su na Crt.4.14. Provedena je interpolacija izvršena sa svim vrijednostima energija po čestici iz Tab.4.10, odnosno za sve klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, $20 \leq N \leq 320$, a parametri dobiveni interpolacijom su: E_v= -3.66(3) K, E_p= 10.2(2) K i E_k= -6.1(4) K.

Crtež 4.14: Ekstrapolacija energije po čestici tekućine T↓ iz podataka za energije po čestici u klasterima $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, za $20 \leq N \leq 320$. Energije po čestici prikazane su kao funkcija varijable $N^{-1/3}$.

Veličina E_v u izrazu (4.17) predstavlja energiju po čestici pri ravnotežnoj gustoći tekućine, a do na statističku pogrešku bi veličina E_v trebala po iznosu biti jednaka energiji po čestici klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_\infty$. Naime, kada bi računalno bilo moguće DMC metodom odrediti energiju osnovnog stanja klastera koji je građen od 'beskonačno' istovrsnih atoma, energija po čestici tog klastera bila bi jednaka po iznosu energiji po čestici tekućine pri ravnotežnoj gustoći.

Važno je naglasiti kako u interpolaciju rezultata iz Tab.4.10 nije uključen rezul-

tat za energiju po čestici T↓ tekućine ($e_0 = -3.656(4)$ K), dobiven DMC simulacijom T↓ tekućine. Nadalje, parametri E_v, E_p i E_k dobiveni navedenom interpolacijom ostaju nepromijenjeni čak i kada se u interpolaciju rezultata iz Tab.4.10 uvrsti rezultat za energiju po čestici T↓ tekućine. Rezultate dobivene simulacijom T↓ tekućine MC metodom navodimo u Poglavlju 5.

Također je važno primijetiti kako je proračun DMC metodom proveden za relativno velike čiste T↓ klastere. Najveći broj atoma koji je korišten u DMC proračunima (320) predstavlja gotovo granicu primjenjivosti DMC metode, s obzirom na velike zahtjeve na računalne resurse potrebne za provođenje navedenih simulacija. Kao rezultat ispitivanja granica DMC metode određen je 'najmanji' klaster koji je potrebno uključiti u interpolaciju kako bi rezultat za energiju po čestici tekućine bio ekstrapoliran ispravno. Naime, uključivanjem DMC rezultata za klastere koji sadrže $N = 20-280$ dobiven je parametar E_v= -3.69(3) K, što je do na statističku pogrešku jednako rezultatu E_v= -3.66(3) K, koji je dobiven interpolacijom DMC rezultata za $N = 20 - 320$. Iz navedenog proizlazi zaključak kako je $(\mathrm{T}\downarrow)_{280}$ 'najmanji' klaster potreban za ispravno određivanje energije po čestici tekućine T↓. Uključivanje u interpolaciju samo DMC rezultata za energiju po čestici klastera manjih od klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_{280}$ uvijek rezultira određivanjem niže energije po čestici tekućine, od iznosa dobivenog u simulaciji tekućine T↓. Primjerice, interpolacijom rezultata za $N = 20-120$ dobiven je E_v= -3.85(2) K, što je oko 5% niža energija po čestici u odnosu na rezultat dobiven simulacijom T↓ tekućine ($e_0 = -3.656(4)$ K).

Energiju po čestici tekućine pokušali smo ekstrapolirati i s linearnom interpolacijskom funkcijom, $E(N)/N = E_v + xE_p$, no velika statistička pogreška pri određivanju E_v i E_p parametara interpolacije navela nas je na zaključak o nužnosti uvođenja kvadratnog člana u interpolacijsku funkciju (4.17). Ekstrapolacija energije po čestici tekućine navedenom linearnom funkcijom za $N = 20 - 320$ dala je E_v= -3.26(3) K, što je oko 11% viša energija po čestici, u odnosu na rezultat dobiven simulacijom T↓ tekućine.

Slične zaključke o osjetljivosti interpolacije o veličini klastera naveli su autori u radu [72], u kojem su DMC rezultati energija po čestici klastera $^4\mathrm{He}_N$ interpolirani.

Naime, u navedenom radu linearnom je interpolacijom dobivena energija po čestici ^{4}He tekućine -6.80 K. Dobiveni rezultat je oko 5% viši od -7.15 K, koliko je dobiveno u eksperimentu za energiju po čestici u ^{4}He tekućini [56]. Kvadratnom je interpolacijom u radu [72] za energiju po čestici u tekućini ^{4}He dobiven rezultat -7.4754 K. Kako su i sami autori primijetili, njihov proračun daje oko 5% nižu energiju po čestici u odnosu na eksperimentalno dobiven rezultat -7.15 K. Razlika u odnosu na eksperimentalno dobiven rezultat posljedica je ekstrapolacije koja je provedena s rezultatima za klastere građene maksimalno od 112 atoma ^{4}He. Precizniji rezultat bio bi dobiven ekstrapolacijom u kojoj bi bili uključeni rezultati za energije po čestici mnogo većih ^{4}He klastera.

Precizniji rezultat za energiju po čestici u tekućini ^{4}He izračunat je DMC simulacijama tekućine [45]. Korištenjem dvaju različitih potencijala interakcije Boronat je u spomenutom radu, pomoću jednadžbe stanja tekućine, odredio -7.277 K i -7.103 K za energiju po čestici ravnotežne ^{4}He tekućine. Navedeni rezultat predstavlja jako dobro teorijsko predviđanje intervala unutar kojeg se nalazi eksperimentalno dobiven rezultat za energiju po čestici ^{4}He tekućine.

Usporedbom publiciranih rezultata za energiju po čestici ravnotežne ^{4}He tekućine s energijom po čestici ravnotežne T$\downarrow$ tekućine određene u ovom radu, E_v= -3.66(3) K, možemo zaključiti da je energija po čestici ravnotežne tekućine sp tricija znatno viša od energije po čestici ravnotežne ^{4}He tekućine.

Uz energije su u Tab.4.10 navedene i vrijednosti radijusa klastera $R_{cm}(N)$, kao i debljine površina klastera s_t. Radijus klastera definira se pomoću prosječne vrijednosti kvadrata udaljenosti atoma od centra mase klastera:

$$R_{cm}(N) = \sqrt{\langle r^2(N) \rangle}, \tag{4.18}$$

pri čemu smo prosječne vrijednosti računali korištenjem čistih estimatora.

Prethodna teorijska istraživanja klastera $^4\mathrm{He}_N$ pokazala su da se za $N \geq 10$ radijus klastera povećava s povećanjem broja atoma u klasteru aproksimativno kao funkcija varijable $x = N^{1/3}$ [56]. Kako u istom radu nije eksplicitno navedeno o kakvom se tipu polinomijalne ovisnosti radi, izračunate radijuse T$\downarrow$ klastera pokušali smo interpolirati

s nekoliko različitih funkcija varijable $x = N^{1/3}$, za $20 \leq N \leq 320$. Najbolja kvaliteta interpolacije dobivena je za funkcije:

$$g_1(x) = a + bx \tag{4.19}$$

i

$$g_2(x) = cx + \frac{d}{x}, \tag{4.20}$$

gdje su interpolacijom dobiveni parametri $a = 1.85(12)$Å, $b = 2.34(3)$Å, $c = 2.55(1)$Å i $d = 3.73(12)$Å. Na Crt.4.15 prikazani su radijusi klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ kao funkcija varijable $N^{1/3}$ te interpolacijske funkcije $g_1(x)$ i $g_2(x)$. Vidljivo je iz prikazanog kako radijusi klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, za $20 \leq N \leq 320$, rastu kao funkcija od $N^{1/3}$, što je uočeno i kod klastera ${}^4\mathrm{He}_N$ [56].

Crtež 4.15: Radijusi klastera (u Å) prikazani kao funkcija $N^{1/3}$, za $20 \leq N \leq 320$ te funkcije $g_1(x)$ i $g_2(x)$ pomoću kojih je izvršena interpolacija radijusa klastera.

Osim što služe kao mjera pomoću koje možemo procijeniti dimenziju klastera, radijusi klastera R_{cm} izračunati u simulacijama koriste se i za određivanje jediničnih

radijusa klastera $r_0(N)$. Relacija koja povezuje dane radijuse, a korištena je u prethodnim istraživanjima klastera ^4He_N [56, 71, 72], dana je sa:

$$r_0(N) = \left[\frac{5}{3}\langle r^2(N)\rangle\right]^{1/2} N^{-1/3}. \tag{4.21}$$

Fizikalno se veličina $r_0(N)$ može interpretirati kao radijus kugle koja predstavlja prostor koji jedan T↓ atom zauzima kada se klaster nalazi u osnovnom stanju, odnosno u slučaju beskonačno velikog klastera govorimo o jediničnom radijusu tekućine. Pri ravnotežnoj gustoći tekućine jedan T↓ atom 'obitava' u prostoru koji se može aproksimirati kuglom čiji radijus nazivamo jediničnim radijusom tekućine. U radu [56] autori su jedinične radijuse klastera ^4He_N interpolirali polinomijalnom funkcijom varijable $x = N^{-1/3}$. Jedinični radijus r_0 tekućine ^{4}He u istom radu [56] određen je ekstrapolacijom $r_0(N)$ za $N \to \infty$. Za razliku od autora u [56], u ovom smo radu jedinični radijus T↓ tekućine odredili iz definicije jediničnog radijusa klastera (4.21), pri čemu smo koristili parametre dobivene ekstrapolacijom radijusa klastera za $N \to \infty$ pomoću funkcija (4.19) i (4.20). Opravadanje za takav postupak prozlazi iz činjenice da u simulacijama direktno računamo radijuse klastera R_{cm}, a ne jedinične radijuse klastera $r_0(N)$.

Korištenjem parametara a i b dobiven je jedinični radijus T↓ tekućine $r_0 = 3.02(4)$ Å, a korištenjem parametara c i d dobiven je rezultat $r_0 = 3.29(1)$ Å. Očigledno dobiveni rezultat za jedinični radijus tekućine T↓ ovisi o odabiru funkcije koja je korištena kao interpolacijska funkcija radijusa klastera R_{cm}.

Kako je kvaliteta interpolacije radijusa klastera podjednako dobra u oba slučaja, za funkciju $g_1(x)$ i funkciju $g_2(x)$, nemoguće je ustvrditi koji je od dvaju dobivenih rezultata za r_0 bolji, odnosno, precizniji. Stoga jedino možemo zaključiti kako jedinični radijus tekućine leži unutar intervala vrijednosti 3.02(4) Å i 3.29(1) Å.

Navedeni ekstrapolirani jedinični radijusi tekućina ^{4}He i ^{3}He u [56] iznose redom 2.21(4) Å i 2.5(1) Å, što je u jako dobrom slaganju s eksperimentalno dobivenim vrijednostima. Znatno veći jedinični radijus tekućine T↓ u odnosu na jedinične radijuse tekućina ^{4}He i ^{3}He ukazuje na to da jedan T↓ atom pri ravnotežnoj gustoći tekućine

zauzima više prostora od prostora koji zauzima jedan atom ^{4}He ili jedan atom ^{3}He pri ravnotežnim gustoćama pripadnih tekućina. Na ovaj smo način uspjeli indirektno usporediti dimenzije atoma koji grade klastere helija i spin-polariziranog tricija, iako smo u provedenim simulacijama atome koji grade promatrane klastere aproksimirali materijalnim točkama.

Zoran prikaz strukturnih karakteristika proučenih velikih T↓ klastera dan je na Crt.4.16 i Crt.4.17. Kako bi se uklonila eventualna ovisnost distribucijskih profila proučenih klastera o obliku probne valne funkcije koja je u DMC proračunima korištena, svi distribucijski profili određeni su čistim estimatorima [49].

Na Crt.4.16 prikazane su distribucijske funkcije koje predstavljaju međusobne udaljenosti atoma T↓ u nekim od proučenih klastera. Evidentno je kako se s povećanjem broja atoma u klasteru smanjuju iznosi maksimuma prikazanih distribucijskih funkcija. Istodobno se vrijednosti distribucijskih funkcija na većim udaljenostima povećavaju. Uočeno ponašanje vodi na zaključak o porastu dimenzija klastera, koji je posljedica povećanja broja atoma u klasteru.

Crtež 4.16: $P(r)$ funkcije raspodjele udaljenosti među T↓ atomima za neke od proučenih klastera.

Iz prikaza raspodjele atoma u odnosu na centar mase, Crt.4.17, vidljivo je kako s porastom broja atoma u klasteru raste i veličina klastera. Na istom je crtežu prikazana statistička pogreška za neke male udaljenosti u klasteru $(\mathrm{T}\downarrow)_{280}$, a za veće udaljenosti nije imalo smisla prikazivati statističku pogrešku budući da je ona relativno malog iznosa. Analogno ponašanje uočeno je i kod svih drugih klastera, ali je zbog preglednosti crteža statistička pogreška prikazana samo za jedan od proučenih klastera.

Osim toga, distribucijski profili raspodjele atoma u odnosu na centar mase klastera, za $N \geq 90$, ukazuju na to da je iznos centralne gustoće klastera, $\rho_c{=}\rho(r = 0)$, do na statističku pogrešku jednak iznosu ravnotežne gustoće tekućine $\rho_0 = 0.007466(7)$ Å^{-3}, dobivene iz jednadžbe stanja T$\downarrow$ tekućine (Poglavlje 5).

Distribucijski profili koji opisuju položaj atoma u klasteru u odnosu na centar mase klastera koriste se za određivanje debljine površine klastera s_t. Razlika udaljenosti za koje centralna gustoća klastera $\rho_c{=}\rho(r = 0)$ opadne sa 90% na 10% svoje vrijednosti definira se kao debljina površine klastera [71]. U Tab.4.10 navedene su procijenjene vrijednosti za s_t proučenih klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$.

Budući da izračunata centralna gustoća klastera ima veliku statističku pogrešku, precizniji način određivanja centralne gustoće može se postići interpolacijom distribucijskih profila gustoće pomoću neke funkcije. Zbog toga smo izračunate distribucijske profile gustoće pokušali interpolirati pomoću funkcije koja je korištena u radu [73]:

$$\rho(r) = \frac{\rho_0}{(1 + e^{\beta(r-r_0)})^{\delta}}, \tag{4.22}$$

gdje su ρ_0, β, r_0 i δ interpolacijski parametri, a r je udaljenost od centra mase klastera. Za klastere građene maksimalno od 10 T$\downarrow$ atoma dana funkcija dobro interpolira distribucijske profile gustoće na malim udaljenostima od centra mase klastera, ali za veće klastere interpolacija s istom funkcijom ne reproducira na malim udaljenostima od centra mase klastera realno vrijednosti gustoće koje su dobivene u proračunima. Za određivanje debljine površine klastera neminovno je što preciznije odrediti centralnu gustoću klastera. Zbog toga smo odlučili za sve klastere $(\mathrm{T}\downarrow)_N$, $20 \leq N \leq 320$, interpolirati konstantnom funkcijom vrijednosti distribucijskih profila gustoće na malim udaljenos-

Crtež 4.17: Raspodjela atoma T↓ u odnosu na centar mase u nekim od proučenih klastera. Prikazana je statistička pogreška za neke male udaljenosti od centra mase u klasteru $(T\downarrow)_{280}$.

tima od centra mase klastera. Navedena interpolacija provedena je do neke vrijednosti r_1, pri čemu smo vrijednost r_1 povećavali od 2 Å do 4 Å, kako se broj atoma u klasteru povećavao.

Računanjem debljine površine klastera može se procijeniti koliki je 'centralni dio' klastera, a koliki dio klastera otpada na površinu klastera. Za ilustraciju, u klasteru $(T\downarrow)_{20}$ centralna gustoća ρ_c na udaljenosti 4.2 Å od centra mase opadne na 90% vrijednosti, odnosno na udaljenosti 11.6 Å na 10% svoje vrijednosti pa možemo kazati da u klasteru $(T\downarrow)_{20}$ debljina površine 7.4 Å iznosi znatno više od 'centralnog dijela' klastera (4.2 Å). No, s povećanjem broja atoma u klasteru odnos između 'centralnog dijela' klastera i debljine površine klastera se mijenja. Tako u klasteru $(T\downarrow)_{320}$ centralna gustoća ρ_c na udaljenosti 13 Å od centra mase klastera opadne na 90% vrijednosti, odnosno na udaljenosti 26 Å na 10% svoje vrijednosti te debljina površine klastera iznosi otprilike koliko i 'centralni dio' klastera.

Procijenjene vrijednosti debljine površine klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ uspoređene su s objavljenim rezultatima za debljinu površina $^4\mathrm{He}_N$ klastera. Budući da su Pandharipande *et al.* površinu klastera procjenjivali pomoću profila gustoće dobivenih VMC metodom, njihovi rezultati objavljeni u [56] nisu egzaktni jer ovise o izboru probne valne funkcije koja je korištena u simulacijama. U istom je članku na primjeru klastera $^4\mathrm{He}_{20}$ pokazano kako se centralne gustoće izračunate VMC metodom s različitim probnim valnim funkcijama mogu razlikovati i do $\pm 40\%$, za promjenu E/N od samo 4%. Može se pretpostaviti da su Pandharipande *et al.* pri procjeni debljine površine $^4\mathrm{He}_N$ klastera za centralnu gustoću klastera uzeli rezultat dobiven probnom valnom funkcijom koji je u dobrom slaganju s eksperimentalno dobivenim rezultatom. U radu [56] predvidjeli su da debljina površine $^4\mathrm{He}_N$ klastera iznosi $\sim$7 Å, za $N \geq 112$.

Iz podataka u Tab.4.10 vidljivo je kako je debljina površine klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ veća od 9 Å , za $N > 100$. Usporedbom dviju navedenih debljina površina klastera možemo zaključiti kako je debljina površine $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ klastera veća od debljine površine $^4\mathrm{He}_N$ klastera, za $N > 100$. Dobiveni zaključak može se interpretirati kao direktna posljedica slabijeg privlačnoga dijela potencijala međudjelovanja T↓-T↓ atoma.

Iako su u radu [72] crtežom prikazani distribucijski profili gustoća klastera $^4\mathrm{He}_{20}$, $^4\mathrm{He}_{40}$, $^4\mathrm{He}_{70}$ i $^4\mathrm{He}_{112}$ izračunati DMC metodom, eksplicitna procjena debljine površine klastera nije navedena. Sama bi procjena znatno ovisila o vrijednostima centralne gustoće koja ima veliku statističku pogrešku na malim udaljenostima od centra mase. Stoga iz danih crteža nije moguće precizno procijeniti debljinu površine navedenih klastera. Za ispravnu procjenu centralne gustoće trebalo bi distribucijske profile gustoće interpolirati nekom funkcijom, kao što je učinjeno pri procjeni debljina površine klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$.

Eksplicitne vrijednosti za debljinu površine klastera $^4\mathrm{He}_{20}$, $^4\mathrm{He}_{40}$ i $^4\mathrm{He}_{240}$ izračunate teorijom funkcionala gustoće naveli su Stringari *et al.* u radu [71]. Za dane klastere vrijednosti s_t iznose redom 8.8 Å, 9.0 Å i 9.3 Å. Predviđene vrijednosti za debljinu površine klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_{20}$, $(\mathrm{T}\downarrow)_{40}$ i $(\mathrm{T}\downarrow)_{240}$ iznose redom 7.4 Å, 8.0 Å i 12.2 Å (Tab.4.10). Dane debljine površina upućuju na deblje površine $^4\mathrm{He}_N$ klastera za $N = 20, 40$, u usporedbi s debljinama površina $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ klastera, za isti N, odnosno na manju debljinu

površine klastera $^4He_{240}$ u usporedbi s debljinom površine klastera $(T\downarrow)_{240}$.

Rezultati za debljinu površine klastera koje su Stringari *et al.* dobili metodom funkcionala gustoće ukazuju na to da debljina površine klastera ^4He_N nije linearna funkcija broja atoma u klasteru. Suprotno tome, rezultati za s_t navedeni u Tab.4.10 za klastere $(T\downarrow)_N$ mogli bi se interpolirati nekom linearnom funkcijom broja atoma u klasteru.

Zbog relativno velikih međusobnih udaljenosti među atomima u klasterima $(T\downarrow)_N$ nije bilo moguće dobiti vrijednost debljine površine klastera kojoj bi se asimptotski približavali iznosi od s_t za velike N. Predviđanje saturacijske vrijednosti za s_t bilo bi moguće kada bi se proveli DMC proračuni s puno većim brojem atoma u klasterima, ali uz današnje računalne resurse proračuni provedeni za $N = 320$ atoma već predstavljaju granicu primjenjivosti DMC metode.

Poglavlje 5

Tekućina spin-polariziranog tricija

Tekućina sp tricija proučava se po prvi put difuzijskom MC metodom u ovom radu. Simuliranje tekućine kao beskonačnog sustava provodimo pomoću konačnog broja atoma, naravno, uz korištenje periodičnih rubnih uvjeta [51]. Egzaktne vrijednosti energije po čestici računamo za različite gustoće tekućine, a dobivene rezultate koristimo za određivanje jednadžbe stanja T↓ tekućine. Iz jednadžbe stanja, dobivene interpolacijom izračunatih energija po čestici, određujemo ravnotežnu gustoću i spinodalnu gustoću tekućine. Dobivene rezultate uspoređujemo s prethodno objavljenim rezultatima dobivenim u VMC proračunima T↓ tekućine [29] te s rezultatima dobivenim primjenom Brueckner–Bethe–Goldstone formalizma na T↓ tekućinu [36]. Uz to, dobivene gustoće uspoređujemo s ravnotežnom i spinodalnom gustoćom tekućine ^{4}He [45]. Lokalnu strukturu tekućine određujemo računajući funkcije raspodjele parova čestica te računanjem statičkog strukturnog faktora. Na taj način procjenjujemo međusobne udaljenosti na kojima se atomi u promatranoj tekućini nalaze. Strukturne karakteristike T↓ tekućine uspoređujemo sa strukturnim karakteristikama ^{4}He tekućine.

Hamiltonijan sustava od N atoma kojima se tekućina T↓ simulira dan je sa:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i + \sum_{\substack{i,j=1\\ i<j}}^{N} V(r_{ij}), \tag{5.1}$$

gdje je m masa atoma T↓, kinetička energija nultog gibanja svakog atoma definirana je

operatorom $\frac{-\hbar^2}{2m_i}\Delta_i$, a $V(r_{ij})$ potencijal je koji opisuje međudjelovanje atoma.

5.1 Metoda rada

Nakon optimizacije probne valne funkcije VMC metodom, provedeni su DMC proračuni kojima su određene egzaktne energije po čestici pri različitim gustoćama tekućine. Osim optimizacije, VMC metodom je određen najmanji broj atoma s kojim je nužno simulirati tekućinu DMC metodom.

5.1.1 Odabir probne valne funkcije

Probna valna funkcija koja opisuje promatrani sustav konstruira se kao produkt dvočestičnih korelacija:

$$\Psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{i<j=1}^{N} F(r_{ij}), \tag{5.2}$$

pri čemu je $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ pokrata za šetača u MC metodi, a N je konačan broj atoma pomoću kojeg simuliramo tekućinu.

Za opisivanje dvočestičnih korelacija koristimo funkciju $F(r_{ij})$ koju su u radu [29] koristili Etters *et al.*, u jednom od prvih VMC proračuna beskonačnih sustava H↓, D↓ i T↓,

$$F(r_{ij}) = \exp[-b_1 \exp(-b_2 r_{ij})], \tag{5.3}$$

gdje su b_1 i b_2 varijacijski parametri koji optimiziraju probnu valnu funkciju.

Navedena funkcija je rješenje Schrödingerove jednadžbe za slučaj kada se potencijal interakcije modelira pomoću Morse potencijala. Upravo je takav oblik funkcije korišten u varijacijskim MC proračunima izotopa sp vodika [29, 31]. Ista je funkcija korištena i u DMC proračunima H↓ [32].

5.1.2 Numerički proračun

Za sve proučavane gustoće T↓ tekućine probna valna funkcija optimizirana je VMC metodom. Optimizacija je provedena sa 10 šetača. Najniže gornje granice energija po čestici dobivene su kada varijacijski parametar b_1 poprima vrijednosti od 110 do 180 te kada varijacijski parametar b_2 poprima vrijednosti od 1.28 Å^{-1} do 1.35 Å^{-1}. Uočeno je pritom da se vrijednost parametra b_1 povećava s porastom gustoće, dok se parametar b_2 s porastom gustoće tekućine značajno ne mijenja.

N	E/N (s korekcijom repa)	E/N (bez korekcije repa)	Korekcija repa
32	-1.83 (2)	0.660	-2.490
64	-1.23 (2)	-0.027	-1.203
96	-1.16 (2)	-0.374	-0.787
128	-1.14 (2)	-0.546	-0.590
150	-1.12 (3)	-0.619	-0.503
180	-1.11 (2)	-0.695	-0.419
210	-1.11 (2)	-0.750	-0.360
250	-1.10 (2)	-0.798	-0.302
300	-1.09 (2)	-0.832	-0.252
400	-1.10 (2)	-0.912	-0.189

Tablica 5.1: Energije po čestici (u K) dobivene VMC metodom za različite brojeve atoma s kojima je simulirana tekućina T↓ pri gustoći 0.01 Å^{-3}.

U Tab.5.1 navedene su energije po čestici dobivene u VMC proračunima T↓ tekućine, za različite brojeve atoma s kojima je tekućina simulirana pri gustoći 0.01 Å^{-3}. Za svaku gustoću za koju se simulira tekućina potrebno je VMC metodom utvrditi minimalan broj atoma koji je nužno koristiti u simulaciji kako bi se isključila ovisnost rezultata o broju atoma s kojim simuliramo tekućinu. Najmanji potreban broj atoma koji se VMC pos-

tupkom odredi koristi se i u DMC proračunima, a određujemo ga na isti način na koji se minimalni broj potrebnih atoma određivao u simulacijama ^{4}He tekućine [45]. Za ilustraciju postupka navodimo rezultate dobivene u proračunima gustoće 0.01 Å^{-3}.

Vidljivo je iz Tab.5.1 da su dobivene energije po čestici do na statističku pogrešku jednake za $N \geq 150$, odnosno možemo kazati da za $N \geq 150$ ne postoji ovisnost VMC rezultata za energiju po čestici o broju atoma koji je u simulaciji korišten. Možemo zaključiti da je dovoljno koristiti 150 atoma u proračunima. Slično, veći je dio DMC proračuna plina H$\downarrow$ u radu [32] proveden sa 128 atoma.

Proračune za tekućinu T$\downarrow$ proveli smo sa 150 i 250 atoma. Simulacija tekućine provedena je sa 250 atoma budući da smo paralelno s tekućinom simulirali i kruto stanje T$\downarrow$ sustava, kako bismo odredili gustoću faznog prijelaza. Kako je BCC kristalna rešetka simulirana sa 250 atoma, FCC kristalna rešetka sa 256 atoma, a HCP kristalna rešetka sa 180 atoma odlučeno je tekućinu simulirati sa 250 atoma jer se u tom slučaju broj atoma za dvije kristalne rešetke gotovo poklapa s brojem atoma s kojima se tekućina simulira.

Crtež 5.1: Energije po čestice (u K) u ovisnosti o broju šetača, za proračun sa 150 atoma (lijevo) te za proračun sa 250 atoma (desno).

Na Crt.5.1 prikazane su energije po čestici dobivene u proračunima sa 150 i 250 atoma za različiti broj šetača. Kako bismo provjerili ovisnost rezultata o broju šetača

koji se koristi u simulaciji tekućine, proveli smo DMC proračune za gustoću tekućine 0.01 Å^{-3} sa 400, 800, 1200, 1600 i 2000 šetača sa 150 atoma. Slični su proračuni provedeni i sa 250 atoma, no kako se saturacija rezultata nije jasno vidjela, napravili smo proračune i sa 3000 i 4000 šetača.

Dobiveni rezultati pokazuju da su u proračunima sa 150 atoma energije po čestici do na statističku pogrešku jednake kada se tekućina simulira sa 1200, 1600 i 2000 šetača. Analogno, iz proračuna provedenih sa 250 atoma slijedi da su energije po čestici do na statističku pogrešku jednake za simulacije u kojima je broj šetača 2000, 3000 i 4000.

Stoga je jednadžbu stanja tekućine T↓ odlučeno odrediti interpolacijom DMC rezultata za energije po čestici dobivenim u proračunima sa 250 atoma i 2000 šetača. Na taj je način eliminirana eventualna ovisnost rezultata o broju atoma i šetača kojima se tekućina simulira.

5.2 Rezultati

Rezultati proračuna tekućine T↓ za neke od promatranih gustoća navedeni su u Tab.5.2. Energije po čestici E/N navedene u Tab.5.2 predstavljaju zbroj energije po čestici dobivene u DMC proračunima i korekcije koja predstavlja doprinos od dijela valne funkcije koji se proteže izvan konačnoga simulacijskog prostora, tj. kocke duljine brida L. Kinetičke energije po čestice navedene u Tab.5.2 računamo kao razliku energije po čestici E/N i potencijalne energije po čestici izračunate čistim estimatorima. Na taj je način izbjegnuta eventualna ovisnost rezultata o probnoj valnoj funkciji koja se u proračunima koristi.

Tekućina T↓ proučena je u ovom radu DMC metodom na intervalu gustoća od otprilike 0.001 Å^{-3} do 0.02 Å^{-3}. Za donju smo granicu proučavanog intervala uzeli gustoću 0.001 Å^{-3}, što je manja gustoća od gustoće $\rho_0 = 0.00463$ Å^{-3} koju su Etters *et al.* predvidjeli kao ravnotežnu gustoću T↓ tekućine. Nama je cilj bio DMC metodom odrediti spinodalnu gustoću tekućine koja se u literaturi definira kao gustoća pri kojoj brzina zvuka iščezava. Kako je spinodalna gustoća uvijek manja od ravnotežne gustoće

ρ (Å^{-3})	E/N (K)	T/N (K)	P (bar)	c (m/s)
0.006	-3.427(2)	5.578(17)	-1.43(2)	71(3)
0.0074	-3.664(6)	7.778(18)	-0.12(1)	189(3)
0.009	-3.320(7)	10.84(3)	5.11(6)	318(3)
0.01	-2.675(8)	13.06(4)	11.6(1)	402(4)
0.0125	0.86(2)	19.28(6)	45.2(4)	630(5)
0.016	12.26(6)	30.33(10)	161(2)	992(8)

Tablica 5.2: Rezultati proračuna tekućine T↓ za neke od promatranih gustoća: energija po čestici (E/N), kinetička energija po čestici (T/N), tlak (P) te brzina zvuka (c). Statistička pogreška navedena je u zagradama.

tekućine, proučavali smo tekućinu T↓ i na manjim gustoćama od gustoće koju su Etters *et al.* naveli kao ravnotežnu gustoću. Gornja granica proučavanog intervala gustoća utvrđena je oslanjajući se na prethodna iskustva u simuliranju plina H↓.

Dobiveni rezultati ukazuju na negativne ukupne energije po čestici za gustoće manje od gustoće 0.012 Å^{-3} i negativne potencijalne energije po čestici na cijelom intervalu proučenih gustoća. Energije po čestici za neke proučene gustoće tekućine T↓ prikazane su na Crt.5.2 punim krugovima. Na istom je crtežu prikazana i funkcija kojom su rezultati energija po čestici interpolirani.

S nekoliko funkcija koje su korištene za određivanje jednadžbe stanja tekućine ^{4}He pokušali smo odrediti jednadžbu stanja tekućine T↓ interpolacijom izračunatih rezultata za energije po čestici na cijelom proučavanom intervalu gustoća. Iz probnih interpolacija moglo se predvidjeti da bi spinodalna gustoća mogla iznosti otprilike oko 0.006 Å^{-3}. Zbog toga smo isključili manje gustoće u interpolaciji, budući da se kvaliteta interpolacije značajno popravljala isključivanjem manjih gustoća. Isključivanje gustoća manjih od spinodalne gustoće iz interpolacije ne mijenja sadržajno fizikalne zaključke.

Naime, korisno je naglasiti da se za gustoće manje od ravnotežne gustoće simulira

Crtež 5.2: Energije po čestice tekućine T↓ (puni krugovi) u ovisnosti o gustoći tekućine ρ. Isprekidanom je linijom prikazana funkcija dana relacijom (5.4) kojom su energije po čestici interpolirane.

tekućina negativnog tlaka, odnosno 'rastegnuta' tekućina. Spinodalna gustoća je najmanja gustoća pri kojoj tekućina može postojati, budući da se pri gustoćama manjim od spinodalne gustoće u tekućini formiraju 'mjehurići' zraka (*bubbles*) [74]. Činjenica da DMC metoda u području gustoća manjih od spinodalne gustoće ne simulira realno tekućinu mogla se uočiti i iz izračunatih energija. Energije nisu fluktuirale oko srednje vrijednosti, nego su postojale snažne korelacije među sukcesivno izračunatim energijama.

Funkcija prikazana na Crt.5.2 predstavlja najbolju interpolacijsku funkciju koju smo dobili na intervalu gustoća od 0.006 Å^{-3} do 0.02 Å^{-3}. Najkvalitetnija interpolacija dobivenih rezultata predstavlja jednadžbu stanja tekućine T↓, a dobivena je za polinomijalni oblik funkcije $e \equiv E/N$:

$$e(\rho) = e_0 + B\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)^2 + C\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)^3, \tag{5.4}$$

gdje je ravnotežna gustoća tekućine T↓ definirana parametrom ρ_0, a energija po čestici

ravnotežne tekućine parametrom e_0. Interpolacijom su dobiveni sljedeći parametri: $e_0 = -3.656(4)$ K, $B = 6.86(7)$ K , $C = 4.70(5)$ K i $\rho_0 = 0.007466(7)$ Å^{-3}.

Ravnotežna gustoća $\rho_0 = 0.007466(7)$ Å^{-3} izražena u jedinicama σ^{-3} (σ=3.67 Å) iznosi $\rho_0 = 0.369\ \sigma^{-3}$, što je gotovo jednako iznosu ravnotežne gustoće ^{4}He tekućine, $\rho_0 = 0.365\ \sigma^{-3}$ (σ=2.556 Å). Relevantno je usporediti ravnotežne gustoće pomoću jedinice σ^{-3} budući da je σ veličina koja definira udaljenost za koju potencijal međudjelovanja iščezava, odnosno prelazi iz odbojnog u privlačni.

Energija po čestici $e_0 = -3.656(4)$ K ravnotežne T↓ tekućine znatno je viša od energije po čestici ravnotežne ^{4}He tekućine. U radu [45] navedene su ravnotežne vrijednosti energija po čestici $e_0 = -7.277$ K i $e_0 = -7.103$ K, za simulacije provedene s dvama različitim potencijalima interakcije. Usporedba energija po čestici upućuje na znatno jače vezanje atoma u tekućini ^{4}He.

Određena jednadžba stanja tekućine T↓ poslužila je za određivanje tlaka i brzine zvuka. Kao i u proračunima H↓ [32], tlak tekućine kao funkciju gustoće tekućine određujemo korištenjem relacije:

$$P(\rho) = \rho^2 \left(\frac{\partial e}{\partial \rho} \right), \tag{5.5}$$

a brzinu zvuka korištenjem relacije:

$$c^2(\rho) = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right). \tag{5.6}$$

Za neke od proučenih gustoća u Tab.5.2 navodimo izračunate vrijednosti tlaka P i brzine zvuka c, a funkcije $P(\rho)$ i $c(\rho)$, dobivene pomoću jednadžbe stanja T↓ tekućine (5.4), prikazane su na Crt.5.3.

Korištenjem relacija (5.5) i (5.6) te definicije spinodalne gustoće, kao gustoće pri kojoj brzina zvuka iščezava, određena je spinodalna gustoća T↓ tekućine. Pri gustoći tekućine $\rho_s = 0.0056$ Å^{-3} ($\rho_s = 0.277\ \sigma^{-3}$) i tlaku P_s=-1.48 bar brzina zvuka iščezava. Spinodalna gustoća ^{4}He tekućine nešto je manja i iznosi $\rho_s = 0.264\ \sigma^{-3}$, a spinodalni tlak P_s=-9.4 bar [45] po iznosu je veći od spinodalnog tlaka T↓ tekućine. Na Crt.5.4 prikazana je brzina zvuka c u tekućini T↓ kao funkcija tlaka p. Iz prikazanog je vidljivo da je pri spinodalnom tlaku P_s=-1.48 bar brzina zvuka c=0 m/s.

Crtež 5.3: Tlak i brzina zvuka u tekućini T↓ prikazani kao funkcije gustoće ρ.

Crtež 5.4: Brzina zvuka c prikazana kao funkcija tlaka P u tekućini T↓.

Prethodna istraživanja T↓ tekućine bila su provedena VMC metodom s Morse potencijalom interakcije [29]. U navedenom je radu gustoća $\rho_0 = 0.00463$ Å^{-3} navedena kao

ravnotežna gustoća, a autori su pri toj ravnotežnoj gustoći izračunali energiju po čestici -0.75(2) K. U nedavnim je istraživanjima tekućine T↓ primjenom BBG formalizma [36] izračunata energija po čestici -0.759 K pri gustoći 0.00463 Å^{-3}.

Radi usporedbe s navedenim rezultatima proračune smo proveli s Morse i JDW potencijalom interakcije za gustoću $\rho = 0.005$ Å^{-3}. Energija po čestici izračunata s Morse potencijalom VMC metodom iznosi -0.74(1) K, što je u dobrom slaganju s prethodno publiciranim rezultatima [29, 36]. Proračunom s JDW potencijalom interakcije već je na varijacijskoj razini dobivena znatno niža energija po čestici, -2.66(1) K. Dodatno spuštanje energije po čestici dobiveno je DMC metodom pa energija po čestici za gustoću 0.005 Å^{-3} za Morse potencijal iznosi -0.98(1) K, odnosno -2.90(1) K za JDW potencijal.

Usporedbom rezultata za energiju po čestici za gustoću 0.005 Å^{-3} moguće je uočiti veliki utjecaj korištenog interakcijskog potencijala na iznos izračunate energije po čestici. Sličan zaključak proizašao je i iz proračuna za druge gustoće. Očigledno bi velika razlika u rezultatima energija po čestici značajno utjecala na određivanje jednadžbe stanja, a samim time i na proračun tlaka i brzine zvuka u T↓ tekućini. Spinodalna gustoća koja proizlazi iz VMC proračuna ovog rada iznosi 0.0049 Å^{-3}, a ravnotežna gustoća koja proizlazi iz proračuna ovog rada jest 0.006645 Å^{-3}. Iz danih rezultata možemo zaključiti da je ravnotežna gustoća $\rho_0 = 0.00463$ Å^{-3} koju su Etters *et al.* [29] procijenili VMC metodom (Morse potencijal) manja od spinodalne gustoće $\rho_s = 0.0049$ Å^{-3} koja proizlazi iz VMC proračuna ovog rada (JDW potencijal). Nameće se zaključak kako opis tekućine nedvojbeno ovisi o interakcijskom potencijalu koji se koristi u simulaciji tekućine.

Napetost površine tekućine u literaturi se definira kao energija po jediničnoj površini [74]. U radu [56] napetosti površina tekućina ^{4}He i ^{3}He određene su korištenjem relacije

$$t = \frac{E_p}{4\pi r_0^2}, \tag{5.7}$$

gdje je E_p parametar dobiven interpolacijom energija po čestici velikih čistih T↓ klastera (4.17), a r_0 jedinični radijus tekućine.

U prethodnom poglavlju su interpolacijom radijusa klastera s dvije različite funkcije i korištenjem definicije r_0 ekstrapolirani jedinični radijusi tekućine iznosa 3.02(4) Å i

3.29(1) Å. Na taj smo način odredili interval vrijednosti unutar kojeg bi se trebao nalaziti r_0, budući da nije bilo moguće nekim dodatnim kriterijom ustvrditi koji je od ekstrapoliranih rezultata bolji.

Kako bismo izračunali napetost površine tekućine t, jedinični radijus tekućine smo odredili korištenjem relacije

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 \rho_0 = 1, \tag{5.8}$$

koja povezuje ravnotežnu gustoću tekućine ρ_0 i jedinični radijus tekućine r_0 [56].

Ravnotežna gustoća ρ_0 određena iz (5.4) jednadžbe stanja tekućine T↓ upotrebljena je za određivanje r_0 pa je korištenjem relacije (5.8) izračunat jedinični radijus tekućine 3.18(1) Å. Dobiveni je rezultat u izvrsnom slaganju s rezultatima dobivenim ekstrapolacijom radijusa klastera za $(\mathrm{T}{\downarrow})_\infty$ i korištenjem definicije jediničnog radijusa tekućine.

Ekstrapolacijom rezultata za energiju po čestici u klasterima $(\mathrm{T}{\downarrow})_N$ pomoću funkcije (4.17) za parametar E_p dobiven je iznos 10.2(2) K. Veličina E_p poslužila je za izračun napetosti površine T↓ tekućine, t, a dobiven je iznos 0.08 KÅ^{-2}. Eksperimentom su utvrđene napetosti površina tekućina ^{4}He i ^{3}He te one redom iznose 0.27 KÅ^{-2} i 0.11 KÅ^{-2}. Očigledno je napetost površine tekućine T↓ manja od napetosti površina tekućina ^{4}He i ^{3}He. Izračunati iznos od 0.08 KÅ^{-2} za napetost površine tekućine T↓ potvrđuje veliku difuznost sustava, koja je posljedica slaboga privlačnog potencijala interakcije.

Uvid u strukturu tekućine moguće je dobiti računanjem funkcije raspodjele parova čestica $g(r)$ te računanjem statičkog strukturnog faktora $S(k)$. Računanje funkcije raspodjele parova čestica inkorporirali smo u algoritmu naslanjajući se na prethodna teorijska istraživanja beskonačnog sustava H↓ [32], gdje je funkcija $g(r)$ za promatranu gustoću ρ definirana kao u radu [45]:

$$g(r_{12}) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int |\Psi_0(\mathbf{r_1}, \ldots, \mathbf{r_N})|^2 \, d\mathbf{r_3} \ldots d\mathbf{r_N}}{\int |\Psi_0(\mathbf{r_1}, \ldots, \mathbf{r_N})|^2 \, d\mathbf{r_1} \ldots d\mathbf{r_N}}, \tag{5.9}$$

a funkcija $S(k)$ kao Fourierova transformacija funkcije $g(r)$ [45]. Čistim estimatorima odredili smo strukturu tekućine T↓.

Na Crt.5.5 prikazane su funkcije raspodjele parova čestica u tekućini T↓ za gustoće 0.006 $Å^{-3}$, 0.0074 $Å^{-3}$, 0.01 $Å^{-3}$, 0.016 $Å^{-3}$ i 0.02 $Å^{-3}$.

Crtež 5.5: Funkcije raspodjele parova čestica $g(r)$ u tekućini T↓ pri različitim gustoćama.

Crtež 5.6: Statički strukturni faktor $S(k)$ u tekućini T↓ pri različitim gustoćama.

Izračunate funkcije raspodjele parova čestice slične su onima koje su dobivene u istraživanjima ^{4}He. Naime, iz prikazanog je vidljivo da se s povećanjem gustoće tekućine T$\downarrow$ broj maksimuma funkcije povećava na istom području te da maksimumi funkcija postaju veći po iznosu. Također možemo uočiti da i za najmanju prikazanu gustoću tekućine T$\downarrow$, 0.006 Å^{-3}, postoji velika vjerojatnost da se najbliži atomi nalaze na međusobnoj udaljenosti manjoj od 6 Å.

Očekivano ponašanje dobiveno je i za statički strukturni faktora $S(k)$. Na Crt.5.6 prikazan je statički strukturni faktor u tekućini T$\downarrow$ za gustoće 0.006 Å^{-3}, 0.0074 Å^{-3}, 0.01 Å^{-3}, 0.016 Å^{-3} i 0.02 Å^{-3}. S povećanjem gustoće tekućine iznos glavnog maksimuma se povećava i pomiče udesno, u područje većih količina gibanja $\hbar k$. Istodobno, u području malih količina gibanja tj. za $k \to 0$ statički strukturni faktor teži graničnoj vrijednosti $\frac{\hbar k}{2mc}$.

Poglavlje 6

Zaključak

Metodom varijacijskog i difuzijskog Monte Carla proučeni su u ovom radu mali miješani klasteri helija $^3\mathrm{He}_n{}^4\mathrm{He}_m$, za $N \leq 8$, gdje je $N = n + m$ ukupan broj atoma u klasteru. Izračunate su energije osnovnog stanja danih klastera i određena je njihova struktura. U svim slučajevima u kojima je to bilo moguće primijenjena je i aproksimacija otpuštenih čvorova, što predstavlja napredak u odnosu na sve dosadašnje DMC proračune malih miješanih klastera helija. Naime, dobivene energije osnovnog stanja time su egzaktno određene do na statističku pogrešku. Energije osnovnog stanja gotovo svih proučenih klastera, kao i zaključci o njihovoj stabilnosti, u dobrom su slaganju s rezultatima drugih autora [23, 25]. Jedino za klaster $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$ proračuni ovoga rada upućuju na stabilnost, dok proračuni Guardiole i Navarra upućuju na njegovu nestabilnost. U eksperimentu je za klaster $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$ dobiven 'nejasan' signal [27].

Dodatni proračuni provedeni za provjeru zaključka o stabilnosti klastera $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$ pokazali su da stabilnost danog klastera ne ovisi o veličini populacijskog ansambla koji je korišten u proračunima, ni o obliku čvorne površine koja je korištena u simulacijama, ni o tome jesu li u proračunima uključene *backflow* korelacije među fermionima ili nisu, kao ni o tome je li vremenska propagacija bila linearna ili kvadratna funkcija imaginarnog vremenskog pomaka $\Delta\tau$. Proračuni provedeni s trima različitim potencijalima interakcije potvrdili su također zaključak o stabilnosti klastera $^3\mathrm{He}_4{}^4\mathrm{He}_3$.

U svim malim miješanim klasterima $^3\mathrm{He}_n{}^4\mathrm{He}_m$ pokazalo se energijski povoljnije

da atomi ^{3}He borave na većim udaljenostima od centra mase klastera, dok atomi ^{4}He preferiraju boraviti bliže centru mase klastera.

Osim malih miješanih klastera helija, u ovom su radu proučeni i čisti klasteri sp tricija. Energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_N$, $N \leq 10$, izračunate u ovom radu DMC metodom, u dobrom su slaganju s prethodno publiciranim rezultatima. Potvrdili smo također da je trimer $(T\downarrow)_3$ najmanji klaster sp tricija [7, 36], s energijom osnovnog stanja -4.8(2) mK te kao takav predstavlja Borromeanovo stanje.

Mali miješani klasteri sp tricija i sp vodika te sp tricija i sp deuterija u ovom su radu prvi put proučeni. Određene su energije osnovnog stanja i struktura malih miješani klastera $(T\downarrow)_n(H\downarrow)_m$ te $(T\downarrow)_n(D\downarrow)_m$, za $N \leq 10$ ($N = n+m$). Pokazano je da tri atoma $T\downarrow$ vežu jedan $D\downarrow$ atom u stabilan klasterski sustav, odnosno da su klasteri $(T\downarrow)_nD\downarrow$ stabilni za $n \geq 3$. Suprotno tome, rezultati proizašli iz proračuna ukazuju na to da se stabilnost klastera $(T\downarrow)_nH\downarrow$, za $3 \leq n \leq 9$, ne može sigurno utvrditi za vrijeme konačnog trajanja simulacija.

Energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_n(H\downarrow)_2$ više su od energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_nH\downarrow$, za isti n, iz čega je proizašao zaključak o nestabilnosti klastera $(T\downarrow)_n(H\downarrow)_2$. Daljnje povećavanje broja atoma $H\downarrow$ u klasterima nije doprinosilo snižavanju energije osnovnog stanja te je zaključena nestabilnost svih proučenih $(T\downarrow)_n(H\downarrow)_m$ klastera.

Proučeni su i klasteri koji su građeni od nekoliko atoma $D\downarrow$, pri čemu su posebno proučeni klasteri u kojima jezgre atoma $D\downarrow$ zauzimaju dva moguća nuklearna spinska stanja ($D\downarrow_2$) te klasteri u kojima atomi $D\downarrow$ zauzimaju tri nuklearna spinska stanja ($D\downarrow_3$). Energijskom i strukturnom analizom utvrđena je stabilnost klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow_2)_2$, za $3 \leq n \leq 8$. Među proučenim klasterima $(T\downarrow)_n(D\downarrow_2)_3$ energijska analiza upućuje na nestabilnost klastera za $3 \leq n \leq 5$, a za klaster $(T\downarrow)_8(D\downarrow_2)_3$ energijskom je analizom utvrđena stabilnost. Stabilnost klastera $(T\downarrow)_{6,7}(D\downarrow_2)_3$ nije bila očigledna nakon provedene energijske analize, ali strukturna analiza tih klastera upućuje na njihovu moguću stabilnost. Nestabilnost klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow_2)_4$, za $3 \leq n \leq 6$, proizašla je iz energijske i strukturne analize.

Stabilnost klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow_3)_3$, za $3 \leq n \leq 8$, potvrđena je kako energijskom tako i strukturnom analizom. Usporedbom energija osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow_2)_3$ i $(T\downarrow)_n(D\downarrow_3)_3$, za isti n, utvrđeno je jače vezanje u klasterima u kojima atomi $D\downarrow$ borave u trima različitim nuklearnim spinskim stanjima. Među klasterima $(T\downarrow)_n(D\downarrow_3)_4$, za $3 \leq n \leq 6$, energijskom je analizom utvrđena nestabilnost za $3 \leq n \leq 5$, dok strukturna analiza klastera $(T\downarrow)_6(D\downarrow_3)_4$ upućuje na njegovu moguću stabilnost. Nestabilnost klastera $(T\downarrow)_n(D\downarrow_3)_5$, za $3 \leq n \leq 5$, utvrđena je energijskom i strukturnom analizom.

U svim je miješanim klasterima utvrđeno da je atomima $D\downarrow$ i $H\downarrow$ energijski povoljnije boraviti na većim udaljenostima od centra mase klastera, dok je masivnijim atomima $T\downarrow$ povoljnije boraviti bliže centru mase klastera.

Posebno su proučeni klasteri $(T\downarrow)_n$, $(T\downarrow)_nD\downarrow$ i $(T\downarrow)_nH\downarrow$, za $n = 20, 30, 40, 50, 60$, kako bi se utvrdio najmanji broj $T\downarrow$ atoma potreban za formiranje stabilnog klastera $(T\downarrow)_nH\downarrow$. Pokazano je simulacijama da su energije osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_nH\downarrow$ do na statističku pogrešku jednake energijama osnovnog stanja klastera $(T\downarrow)_n$, za isti n, ili su nešto više, što upućuje na graničnu stabilnost, odnosno moguću nestabilnost klastera $(T\downarrow)_nH\downarrow$. Uz to je strukturnom analizom pokazano da se atom $H\downarrow$ nalazi jako udaljen od preostalog dijela sustava, a uočeno je da se tijekom simulacije prosječna udaljenost između atoma $T\downarrow$ i $H\downarrow$ povećava te izgleda kao da se atom $H\downarrow$ udaljava od preostalog dijela sustava. No, zbog konačnoga vremenskog trajanja simulacije nije moguće sigurno ustvrditi napušta li atom $H\downarrow$ sustav ili boravi na jako velikoj udaljenosti od ostatka sustava, pomičući se unutar nekog intervala udaljenosti.

Proračunima ovog rada po prvi su put proučeni čisti klasteri $(T\downarrow)_N$, za $50 \leq N \leq 320$. Energije osnovnog stanja i strukturne karakteristike izračunate su DMC metdom, a u svim slučajevima u kojima je to bilo moguće dobiveni su rezultati uspoređeni s rezultatima dobivenim u istraživanjima klastera ^4He_N [21, 71, 72]. Zaključak o slabijem vezanju u klasterima $(T\downarrow)_N$ i njihovoj mnogo difuznijoj strukturi, u usporedbi s klasterima ^4He_N, proširen je i na klastere $(T\downarrow)_N$ koji su građeni od više od 40 atoma. Distribucijski profili raspodjele atoma $T\downarrow$ u odnosu na centar mase klastera, izračunati čistim estimatorima, upotrebljeni su za procjenu debljine površine klastera

Proračun energija po čestici osnovnog stanja velikih čistih klastera napravljen je kako bi se pomoću relacije 'tekućina-kapljica' mogla izračunati energija po čestici ravnotežne tekućine T↓. Kao u radu [56], izračunate su energije po čestici interpolirane kvadratnom funkcijom varijable $x = N^{-1/3}$ te je ekstrapolacijom za $N \to \infty$ određena energija po čestici e_0= -3.66(3) K, koja predstavlja energiju po čestici pri ravnotežnoj gustoći T↓ tekućine. Dobiveni rezultat uspoređen je s energijom po čestici tekućine ^{4}He koja je dobivena ekstrapolacijom energija po čestici klastera $^4\mathrm{He}_N$ za $N \to \infty$ [56, 72] ili simulacijom ^{4}He tekućine [45]. Usporedba upućuje na znatno višu energiju po čestici pri ravnotežnoj gustoći tekućine T↓, u odnosu na iznos e_0 u ^{4}He tekućini, a samim time na znatno slabije vezanje atoma u tekućini sp tricija. Izračunata je i napetost površine tekućine T↓, a dobiveni rezultat 0.08 K$\mathrm{\AA}^{-2}$ manji je od napetosti površina tekućina ^{4}He i ^{3}He.

Izračunati radijusi klastera velikih čistih klastera $(\mathrm{T}\downarrow)_N$ poslužili su za procjenu jediničnog radijusa T↓ tekućine. Dobiveni rezultati interpolirani su funkcijama varijable $x = N^{-1/3}$ te je ekstrapolacijom za $N \to \infty$ utvrđen interval unutar kojeg se nalazi vrijednost jediničnog radijusa tekućine T↓. Predviđeno je da bi jedinični radijus T↓ tekućine trebao poprimati vrijednost iz intervala 3.02(4) Å i 3.29(1) Å. Usporedbom s jediničnim radijusom ^{4}He tekućine koji iznosi 2.21(4) Å, jasno je da atom T↓ pri ravnotežnoj gustoći tekućine T↓ zauzima više prostora nego atom ^{4}He pri ravnotežnoj gustoći tekućine ^{4}He.

Tekućina sp tricija po prvi je put simulirana metodom DMC unutar istraživanja ovoga rada pri čemu se koristio JDW potencijal interakcije. Interpolacijom izračunatih energija po čestici pri različitim gustoćama tekućine određena je jednadžba stanja tekućine.

Energija po čestici pri ravnotežnoj gustoći tekućine koja je određena iz jednadžbe stanja znatno je niža od rezultata koji je prethodno dobiven VMC metodom s Morse potencijalom interakcije [29]. Također, ravnotežna gustoća $\rho_0 = 0.007466(7)$ $\mathrm{\AA}^{-3}$ dobivena u našim proračunima znatno je veća od gustoće koju su Etters i suradnici dobili u VMC proračunima. Usporedbom dobivenog rezultata s ravnotežnom gustoćom i energijom

po čestici za ravnotežnu gustoću u tekućini ^{4}He, zaključeno je da se tekućine nalaze u stanju ravnoteže pri gotovo istim gustoćama izraženima u σ^{-3}; za T$\downarrow$ je $\rho_0 = 0.369\ \sigma^{-3}$, a za ^{4}He je $\rho_0 = 0.365\ \sigma^{-3}$.

Energija po čestici koja je dobivena simulacijom tekućine T$\downarrow$ pri ravnotežnoj gustoći $e_0 = -3.656(4)$ K, u dobrom je slaganju s rezultatom $e_0 = -3.66(3)$ K dobivenim ekstrapolacijom energija po čestici klastera za slučaj 'beskonačno velikog' T$\downarrow$ klastera.

Analizom rezultata pokazano je da utjecaj korištene metode kojom se proučava tekućina T$\downarrow$ nije zanemariv, čak i ako su proračuni provedeni s istim potencijalom interakcije (JDW). Naime, spinodalna gustoća ρ_s određena iz jednadžbe stanja tekućine T$\downarrow$ koja se dobije interpolacijom DMC rezultata za energije po čestici iznosi 0.0056 Å^{-3}, odnosno 0.0049 Å^{-3} ako se odredi iz jednadžbe stanja tekućine T$\downarrow$ koja se dobije interpolacijom VMC rezultata za energije po čestici.

Usporedbom rezultata spinodalne gustoće 0.0049 Å^{-3}, koja je u proračunima ovog rada dobivena VMC metodom s JDW potencijalom interakcije, s ravnotežnom gustoćom 0.00463 Å^{-3} koju su Etters i njegovi suradnoci izračunali VMC metodom za Morse potencijal interakcije, zaključeno je da potencijal interakcije koji je korišten u proračunima određuje opis tekućine koja se simulira. Naime, ravnotežna gustoća koja je određena Morse potencijalom interakcije manja je od spinodalne gustoće koja je određena JDW potencijalom interakcije.

Daljnjim planiranim istraživanjima namjeravamo proučiti sustave sp deuterija. Planira se određivanje energija osnovnog stanja klastera $(\mathrm{D}\downarrow)_N$, za slučaj $(\mathrm{D}\downarrow_2)_N$ i $(\mathrm{D}\downarrow_3)_N$, te određivanje najmanjega broja atoma N za koji su klasteri $(\mathrm{D}\downarrow_2)_N$ i $(\mathrm{D}\downarrow_3)_N$ stabilni. Uz to namjeravamo metodom DMC odrediti jednadžbu stanja beskonačnog D$\downarrow$ sustava. Kako su u eksperimentalnim postavkama relavantne konačne temperature, planiramo provesti proračune tekućine sp tricija na konačnim temperaturama metodom *Path Integral Monte Carlo*.

Dodatak A

Fermionska korelacijska funkcija

Korelacije među atomima ^{3}He u pročavanim malim miješanim klasterima helija modelirane su pomoću funkcije F_f koja je definirana relacijom (3.4), a konstruira se pomoću sljedećih šest funkcija:

$$
\begin{aligned}
f_1(r) &= a_1 \exp[-(\frac{a_2}{r})^{a_3}] \ , & r \in [r_1, r_2] \\
f_2(r) &= b_1(\ln(r - b_2))^{b_3} \ , & r \in [r_2, r_3] \\
f_3(r) &= c_1 \exp[-(\frac{|r_4 - r|}{c_2})^{c_3}] \ , & r \in [r_3, r_4 + \delta] \\
f_4(r) &= d_1 \exp[-(\frac{r - r_4}{d_2})^{d_3}] \ , & r \in [r_4 + \delta, r_5] \\
f_5(r) &= e_1 \exp[-(\frac{r - r_4}{e_2})^{e_3}] \ , & r \in [r_5, r_6] \\
f_6(r) &= g_1 \exp(-sr) \ , & r \in [r_6, \infty].
\end{aligned}
$$

U navedenim su funkcijama veličine a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3, d_1, d_2, d_3, e_1, e_2, e_3, g_1 i s varijacijski parametri. Svi varijacijski parametri nisu međusobno nezavisni pa je moguće umjesto sa 17 navedenih parametra, funkciju F_f optimizirati sa 11 varijacijskih parametara, ako se uzme u obzir činjenica da funkcija F_f i njena prva derivacija moraju biti neprekidne funkcije.

Optimalni varijacijski parametri funkcije F_f koji su korišteni u proračunima ovoga rada navedeni su u Poglavlju 3 u odjeljku Numerički proračun, u kojem su iznešeni numerički detalji važni za proučavanje malih miješanih klastera helija MC metodom.

Literatura

[1] M.Barranco, R. Guardiola, S.Hernandez, R. Mayol, J. Navarro, M. Pi, J. Low Temp. Phys. **142**, 1 (2006).

[2] F. Luo, G. McBane, G. Kim, C. F. Giese, J. Chem. Phys. **98**, 3564 (1993).

[3] F. Luo, C. F. Giese, W. R. Gentry, J. Chem. Phys. **104**, 1151 (1996).

[4] W. Schöllkopf, J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **104**, 1155 (1996).

[5] W. Schöllkopf, J. P. Toennies, Science **266**, 1345 (1994).

[6] J. P. Toennies, A. F. Vilesov, K. B. Whaley, Physics Today **54**, 31 (2001).

[7] D. Blume, B. D. Esry, C. H. Greene, N. N. Klausen, G. J. Hanna, Phys. Rev. Lett. **89**, 163402 (2002).

[8] D. G. Fried *et. al*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3811 (1998).

[9] W. C. Stwaley, L. H. Nosanow, Phys. Rev. Lett. **36**, 910 (1976).

[10] A. S. Jensen, K. Riisager, D. V. Fedorov, E. Garrido, Rev. Mod. Phys. **76**, 215 (2004).

[11] D. V. Fedorov, A. S. Jensen, K. Rüsager, Phys. Rev. C **49**, 201 (1994); **50**, 2372 (1994).

[12] R. Guardiola, M. Portesi, J. Navarro, Phys. Rev. B **60**, 6288 (1999).

[13] E. Nielsen, D.V. Fedorov, A.S. Jensen, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 4085 (1998).

[14] T. González-Lezana, J.Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, P.Villarreal, Phys. Rev. Lett. **82**, 1648 (1999).

[15] L. W. Bruch, J. Chem. Phys. **110**, 2410 (1999).

[16] D. Blume, Chris H. Greene, J. Chem. Phys. **112**, 8053 (2000); D. Blume, Chris H. Greene, B. D. Esry, J. Chem. Phys. **113**, 2145 (2000).

[17] V. Roudnev, S. Yakovlev, Chem. Phys. Lett. **328**, 97 (2000).

[18] A.K. Motovilov, W. Sandhas, S.A. Sofianos, E. A. Kolganova, Eur. Phys. J. D **13**, 33 (2001).

[19] D. Bressanini, M. Zavaglia, M. Mella, G. Morosi, J. Chem. Phys. **112**, 717 (2000).

[20] L. Vranješ, *Dimeri, trimeri i tetrameri helija u dvodimenzionalnom i kvazi-dvodimenzionalnom prostoru*, doktorska disertacija. (Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, 2002.)

[21] B. Whaley, International Reviews in Physical Chemistry **13**, 41 (1994).

[22] E. Sola, J. Casulleras, J. Boronat, Phys. Rev. B **73**, 092515 (2006).

[23] R. Guardiola, J. Navarro, Phys. Rev. A **68**, 055201 (2003).

[24] D. Bressanini and G. Morosi, Phys. Rev. Lett. **90**, 133401 (2003).

[25] D. Bressanini, G. Morosi, Few-Body Systems **34**, 131 (2004).

[26] S. Fantoni, J. Navarro, A. Zuker J. Chem. Phys. **123**, 054503 (2005).

[27] A. Kalinin, 0. Kornilov, W. Schölkopf, J. P. Toennies, Phys. Rev. Lett. **95**, 113402 (2005).

[28] M. Salci, Sergey B. Levin and Nils Elander, Phys. Rev. A **69**, 044501(2004).

[29] R. D. Etters, J. V. Dugan, Jr., R. W. Palmer, J. Chem. Phys. **62**, 313 (1975).

[30] L. J. Lantto, R. M. Nieminen, J. Low. Temp. Phys. **37**, 1 (1979).

[31] P. Entel, J. Anlauf, Z. Phys. B **42**, 191 (1981).

[32] L. Vranješ Markić, J. Boronat, J. Casulleras, Phys. Rev. B **75**, 064506 (2007).

[33] R. M. Panoff, J. W. Clark, Phys. Rev. B **36** 5527 (1987).

[34] M. F. Flynn, J. W. Clark, E. Krotscheck, R. A. Smith, R. M. Panoff, Phys. Rev. B **32**, 2945 (1985).

[35] B. Skjetne and E. Østgaard, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 8017 (1999).

[36] B. R. Joudeh, M. K. Al-Sugheir, H. B. Ghassib, Physica B **388**, 237 (2007).

[37] I. Bešlić, L. Vranješ Markić, S. Kilić, J. Low Temp. Phys. **143**, 257 (2006).

[38] I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, J. Chem. Phys. **128**, 064302 (2008).

[39] I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, Journal of Physics: Conference Series, **150**, 032010 (2009).

[40] I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, Phys. Rev. B **80**, 134506 (2009).

[41] I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, J. Chem. Phys. **131**, 244506 (2009).

[42] B. L. Hammond, W. A. Lester, P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific, Singapore, 1994.

[43] E. Sola i Badia, *Study of Helium droplets using Quantum Monte Carlo techniques*, doktorska disertacija. (Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2006.)

[44] N. Metropolis, A. W. Rosembluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. W. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

[45] J. Boronat 'Monte Carlo simulations at zero temperature: Helium in one, two and three dimensions', Series on Advances in Quantum Many-Body Theory-Vol. 4, *Microscopic approaches to quantum liquids in confined geometries*, Chapter 2 (World Scientific 2004).

[46] D. M. Ceperley, M. H. Kalos *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, ed. K. Binder (Springer, Berlin, 1979).

[47] S. A. Chin, Phys. Rev. B **42**, 6991 (1990).

[48] K. S. Liu, M. H. Kalos, G. V. Chester, Phys. Rev. A **10**, 303 (1974).

[49] J. Casulleras, J. Boronat, Phys. Rev. B **52**, 3654 (1995).

[50] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[51] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, (Oxford University Press Inc., New York 1993)

[52] G. D. Mahan, *Many-Particles Physics*, poglavlje X. (Plenum Press, New York, 1990.)

[53] S. Nakaichi-Maeda, T. K. Lim, Y. Akaishi, J. Chem. Phys. **77**, 5581 (1982).

[54] L. W. Bruch, J. Chem. Phys. **72**, 5511 (1980).

[55] R. P. Feynman, M. Cohen, Phys. Rev. **102**, 1189 (1956).

[56] V. R. Pandharipande, S. C. Pieper, R. B. Wiringa, Phys. Rev. B **34**, 4571 (1986).

[57] P. A. Whitlock, D. M. Ceperley, G. V. Chester, M. H. Kalos, Phys. Rev. B **19**, 5598 (1979).

[58] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, G. T. McConville, J. Chem. Phys. **70**, 4330 (1979).

[59] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt, C. C. K. Wong, Mol. Phys. **61**, 1487 (1987).

[60] K. T. Tang, J. P. Toennies, and C. L. Yiu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1546 (1995).

[61] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **106**, 5109 (1997).

[62] A.F. Andreev, Zh.Eksp. Teor. Fiz. **50**, 1415 (1966). [Sov. Phys.- JETP **23**, 939 (1966).]

[63] J. H. Freed, J. Chem. Phys. **72**, 1414 (1980).

[64] E. Sola, J. Casulleras, J. Boronat, Phys. Rev. B **76**, 052507 (2007).

[65] W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965); Chem. Phys. Lett. **24**, 457 (1974).

[66] M. J. Jamieson, A. Dalgarno, L. Wolniewicz, Phys. Rev. A **61**, 042705 (2000).

[67] W. Kolos, J. Rychlewski, J. Mol. Spectrosc. **143**, 237 (1990).

[68] I. F. Silvera, V. V. Goldman, Phys. Rev. Lett. **45**, 915 (1980).

[69] Zong-Chao Yan, James F. Babb, A. Dalgarno, G. W. F. Drake, Phys. Rev A**54**, 2824 (1996).

[70] T. I. Sachse, K. T. Tang, J. P. Toennies, Chem. Phys. Lett. **317**, 346 (2000).

[71] S. Stringari, J. Treiner, J. Chem. Physics **87**, 5021 (1987).

[72] S. A. Chin, E. Krotscheck, Phys. Rev. B **45**, 852 (1992).

[73] J. M. Marín, J. Boronat, J. Casulleras, Phys. Rev. B **71**, 144518 (2005).

[74] S. Balibar, J. Low Temp. Phys. **129**, 363 (2002).

Životopis

Rođena sam 1. prosinca 1978. godine u Splitu, gdje sam završila osnovnu školu i klasičnu gimnaziju. Pohađala sam paralelno osnovnu i srednju glazbenu školu "Josip Hatze" u kojoj sam učila svirati klavir. Na Fakultetu prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja upisala sam 16. srpnja 1997. godine studij matematike i fizike nastavničkog smjera. Diplomski rad "Metoda molekularne dinamike i neke primjene", koji sam radila pod vodstvom prof. dr. sc. Srećka Kilića, obranila sam dana 16. srpnja 2002. godine. U listopadu te iste godine sam započela raditi kao znanstveni novak na projektu "Atomi i molekule u reduciranim prostorima", na kojem je glavni istraživač bio prof. dr. sc. Srećko Kilić. U veljači 2003. godine upisala sam poslijediplomski studij, smjer Atomska i molekularna fizika i astrofizika. Za vrijeme poslijediplomskog studija stekla sam uvjete za prebačaj s poslijediplomskog magistarskog na poslijediplomski doktorski studij. Od siječnja 2007. godine zaposlena sam na projektu "Istraživanje višečestičnih sustava Monte Carlo simulacijama", na kojem je glavni istraživač moja mentorica prof. dr. sc. Leandra Vranješ Markić. U sklopu suradnje s prof. dr. sc. Jordijem Boronatom s Universitat Politècnica de Catalunya iz Barcelone provela sam tri mjeseca na kraćem stručnom usavršavanju u Barceloni.

Popis radova

1. I. Bešlić, L. Vranješ Markić, S. Kilić, J. Low Temp. Phys. **143**, 257 (2006).
2. I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, J. Chem. Phys. **128**, 064302 (2008).
3. I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, Journal of Physics:
Conference Series, **150**, 032010 (2009).
4. I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, Phys. Rev. B **80**, 134506 (2009).
5. I. Bešlić, L. Vranješ Markić, J. Boronat, J. Chem. Phys. **131**, 244506 (2009).