Optimització de gradient en VQMC: cas de l'excitó confinat

Josep Planelles

March 25, 2020

1 Introducció

Si una funció $f(x)$ té un mínim en la posició x_s, la seua derivada, que anomenen $g(x)$ presenta un zero, i.e., $g(x_s) = 0$. Per tant, trobar el mímim de la funció $f(x)$ equival a trobar el zero de la seua derivada. Si desenvolupen $g(x)$ en sèrie Taylor fins el terme lineal tenim: $g(x) \approx g(x_0) + (x - x_0)g'(x_0)$. En $x = x_s$ la derivada es fa zero, de manera que $0 \approx g(x_0) + (x_s - x_0)g'(x_0) \rightarrow x_s \approx x_0 - \frac{g(x_0)}{g'(x_0)}$, que en termes de la funció $f(x)$ queda:

$$x_s \approx x_0 - \frac{f'(x_0)}{f"(x_0)} \tag{1}$$

En el cas de VQMC cal calcular primeres i segones derivades de l'energia variacional. Ometem els detalls d'aquest càlcul que podem trobar en [1] i afegim ací el resultat final en un notació convenient (anomenem Ψ' a la derivada logarítmica de Ψ i.e., $\Psi'_{\ln,m} = \frac{\frac{\partial \Psi}{\partial c_m}}{\Psi}$):

$$E'_\alpha = 2\left[\langle E_L \Psi' \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi' \rangle\right] \tag{2}$$

$$E''_{\alpha,\beta} = 2\left[\langle E_L \Psi''_{\alpha,\beta} \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi''_{\alpha,\beta} \rangle + 2\left[\langle E_L \Psi'_\alpha \Psi'_\beta \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi'_\alpha \Psi'_\beta \rangle\right] - \langle \Psi'_\alpha \rangle E'_\beta - \langle \Psi'_\beta \rangle E'_\alpha + \langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle\right] \tag{3}$$

La darrera fórmula presenta un últim terme que sembla asimètric: $2\,\langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle$. Aquest terme se simetritza en la forma:[1]

$$2\,\langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle \rightarrow \langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle - \langle \Psi'_\beta \rangle \langle \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle + \langle \Psi'_\alpha \frac{\partial E_L}{\partial \beta} \rangle - \langle \Psi'_\alpha \rangle \langle \frac{\partial E_L}{\partial \beta} \rangle$$

[1]Podem justificar-ho a partir que cal que $E''_{\alpha,\beta} = E''_{\beta,\alpha}$. Açò justificaria fer l'assignació $2\,\langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle \rightarrow \langle \Psi'_\beta \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle + \langle \Psi'_\alpha \frac{\partial E_L}{\partial \beta} \rangle$. Tanmateix, $\langle \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle$ i $\langle \frac{\partial E_L}{\partial \beta} \rangle$ han de ser zero. En efecte,

$$\langle \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \rangle \equiv \int \Psi^2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} d\tau = \int \Psi^2 \left[\frac{1}{\Psi}\,\hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} - \frac{\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha}}{\Psi^2}\,\hat{H}\Psi d\tau\right] = \int \Psi \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} d\tau - \int \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \hat{H} \Psi = \int \Psi \hat{H} \Psi'_\alpha d\tau - \int \Psi'_\alpha \hat{H} \Psi = 0$$

per l'hermiticitat de l'operador Hamiltonià.

2 El cas de l'excitó confinat

Particularitzem les equacions al cas de l'excitó confinat. La funció d'ona no normalitzada de l'excitó confinat és:

$$\Psi(x_e, y_e, z_e, x_h, y_h, z_h) = \cos kx_e \cos kx_h \cos ky_e \cos ky_h \cos \bar{k}z_e \cos \bar{k}z_h e^{-ar_{eh}} \tag{4}$$

amb $r_{eh} = \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2}$. Per tant, les derivades logarítmiques de la funció d'ona són:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \Psi}{da} &= -r_{eh} \\ \frac{d^2 \ln \Psi}{da^2} &= 0 \end{aligned} \tag{5}$$

L'energia cinètica local la calculem tenint en compte la següent identitat

$$\begin{aligned} (E_c)_i &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{d^2\Psi}{dx_i^2} \\ T_i &\equiv \frac{1}{2} (-\frac{\hbar^2}{2m_i}) \frac{d^2 \ln \Psi}{dx_i^2} \\ F_i &\equiv (\frac{\hbar^2}{2m_i})^{1/2} \frac{d \ln \Psi}{dx_i} \\ \\ (E_c)_i &= 2T_i - F_i^2 \end{aligned} \tag{6}$$

Podem calcular fàcilment les distintes contribucions a l'energia cinètica local. Per exemple,

$$\begin{aligned} (T_e)_x &= \frac{a\,(y_e - y_h)^2 + \frac{k_x^2\, r_{eh}^3}{\cos^2 k_x xe}}{4m_{ep} r_{eh}^3} \\ \\ (F_e)_x &= -\frac{a\,(x_e - x_h) + k_x\, r_{eh}\, \tan k_x x_e}{r_{eh}\, \sqrt{2m_{ep}}} \end{aligned} \tag{7}$$

Després d'una poca àlgebra trobem que la derivada de l'energia local respecte el paràmetre a resulta ser:

$$\begin{aligned} \frac{dE_L}{da} &= \frac{1}{2\mu_p\, r_{eh}} - \frac{a}{\mu_p} - \frac{1}{r_{eh}} \Big[(x_e - x_h)\, k_x (\frac{\tan k_x x_e}{m_{ep}} - \frac{\tan k_x x_h}{m_{hp}}) \\ &+ (y_e - y_h)\, k_y (\frac{\tan k_y y_e}{m_{ep}} - \frac{\tan k_y y_h}{m_{hp}}) \Big] \end{aligned} \tag{8}$$

amb tot açò tenim que les primeres, E'_a i segones, E''_a, derivades són:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} E'_a &= \langle E^L(-r_{eh}) \rangle - \langle E^L \rangle \langle (-r_{eh}) \rangle \\ &= \langle E^L \rangle \langle r_{eh} \rangle - \langle E^L\, r_{eh} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} E''_a &= 0 + \langle E^L \rangle 0 + 2 \left[\langle E^L r_{eh}^2 \rangle - \langle E^L \rangle \langle r_{eh}^2 \rangle \right] + 2 \langle r_{eh} \rangle\, E'_a - \langle r_{eh} \frac{dE_L}{da} \rangle - \langle r_{eh} \rangle \langle \frac{dE_L}{da} \rangle \\ &= 2 \left[\langle E^L r_{eh}^2 \rangle - \langle E^L \rangle \langle r_{eh}^2 \rangle \right] + 2 \langle r_{eh} \rangle\, E'_a - \langle r_{eh} \frac{dE_L}{da} \rangle - \langle r_{eh} \rangle \langle \frac{dE_L}{da} \rangle \end{aligned}$$

Calcularem la derivada primera E'_α i segon E''_α, de manera que a partir d'un α_0 trobem un millor $\alpha = \alpha_0 - E'_\alpha / E''_\alpha$.

References

[1] Xi Lin, Hongkai Zhang, and Andrew M. Rappe, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 2650.