VQMC: cas de l'àtom d'heli:Optimització dels paràmetres minimitzant l'energia

Josep Planelles

February 21, 2020

L'hamiltonià de l'àtom d'heli és:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2}\nabla^2_{r_1} - \frac{1}{2}\nabla^2_{r_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{1}$$

Una bona funció variacional per a l'àtom d'heli podria ser:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-Zr_1}\, e^{-Zr_2}\, e^{\frac{\beta r_{12}}{1+\alpha\, r_{12}}} \tag{2}$$

L'energia local resulta doncs:

$$\begin{aligned} E_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad &= \quad -Z^2 + \frac{Z-2}{r_1} + \frac{Z-2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\left[1 - \frac{2\,\beta}{(1+\alpha r_{12})^2}\right] \\ & +\frac{2\alpha\beta}{(1+\alpha r_{12})^3} - \frac{\beta^2}{(1+\alpha r_{12})^4} + \frac{Z\beta}{(1+\alpha\, r_{12})^2}\,\frac{r_1+r_2}{r_{12}}\,\left(1 - \frac{\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2}{r_1 r_2}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

Per assegurar una funció d'ona de qualiat és important obligar a que la funció done compliment a les condicions de cúspide,[1] que representen el comportament de la funció d'ona exacta al punt de coalescència de dues partícules. Açò ho podem aconseguir fixant els paràmetres $Z = 2$ i $\beta = \frac{1}{2}$. D'aquesta manera, l'energia local és converteix en:

$$\begin{aligned} E_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad &= \quad -4 + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^2} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^3} \\ & -\frac{1}{4\,(1+\alpha r_{12})^4} + \frac{1}{(1+\alpha\, r_{12})^2}\,\frac{r_1+r_2}{r_{12}}\,\left(1 - \frac{\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2}{r_1 r_2}\right) \end{aligned} \tag{4}$$

No obstant això, i a manera d'exercici, mantindrem fix $Z = 2$ i permetrem canvis dels altres dos paràmetres per veure com funciona una routina tipus Newton per a trobar els paràmetres α i β que minimitzen l'energia. Amb aquesta finalitat necessitarem les fórmules de les derivades primeres de l'energia local i les derivades logarítmiques primeres i segons de la funció d'ona:

$$\Psi'_{\ln,\alpha} = \frac{\partial \ln\Psi}{\partial\alpha} = -\frac{\beta\, r_{12}^2}{(1+\alpha\, r_{12})^2} \tag{5}$$

$$\Psi'_{\ln,\beta} = \frac{r_{12}}{1+\alpha\, r_{12}} \tag{6}$$

$$\Psi''_{\ln,\alpha\alpha} = \frac{2\beta r_{12}^3}{(1+\alpha\, r_{12})^3} \tag{7}$$

$$\Psi''_{\ln,\beta\beta} = 0 \tag{8}$$

$$\Psi''_{\ln,\alpha\beta} = \Psi''_{\ln,\beta\alpha} = -\frac{r_{12}^2}{(1+\alpha\, r_{12})^2} \tag{9}$$

Les primeres derivades de l'energia local:

$$\frac{\partial E_L}{\partial \alpha} = \frac{2\beta\left(-3\alpha r_{12}(1+\alpha r_{12}) + 3(1+\alpha r_{12})^2 - Z(r_1+r_2)(1+\alpha r_{12})^2\left(1-\frac{\mathbf{r_1}\cdot\mathbf{r_2}}{r_1 r_2}\right) + 2\beta r_{12}\right)}{(1+\alpha r_{12})^5} \tag{10}$$

$$\frac{\partial E_L}{\partial \beta} = \frac{2\alpha(1+\alpha r_{12})r_{12} + Z(r_1+r_2)(1+\alpha r_{12})^2\left(1-\frac{\mathbf{r_1}\cdot\mathbf{r_2}}{r_1 r_2}\right) - 2(1+\alpha r_{12})^2 - 2\beta r_{12}}{r_{12}(1+\alpha r_{12})^4} \tag{11}$$

Amb aqueste fórmules hem de calcular:

$$E'_\alpha = 2\left[\langle (E_L)_i (\Psi'_\alpha)_i\rangle - \langle (E_L)_i\rangle \cdot \langle (\Psi'_\alpha)_i\rangle\right] \tag{12}$$

$$\begin{aligned} E''_{\alpha,\beta} = \; & 2\left\{\langle (E_L)_i(\Psi''_{\alpha,\beta})_i\rangle - \langle (E_L)_i\rangle\cdot\langle(\Psi''_{\alpha,\beta})_i\rangle + 2\left[\langle (E_L)_i(\Psi'_\alpha)_i(\Psi'_\beta)_i\rangle - \langle (E_L)_i\rangle\cdot\langle(\Psi'_\alpha)_i(\Psi'_\beta)_i\rangle\right]\right. \\ & \left. -\langle(\Psi'_\alpha)_i\rangle\, E'_\beta - \langle(\Psi'_\beta)_i\rangle\, E'_\alpha\right\} + \langle(\Psi'_\beta)_i(\frac{\partial E_L}{\partial\alpha})_i\rangle - \langle(\Psi'_\beta)_i\rangle\cdot\langle(\frac{\partial E_L}{\partial\alpha})_i\rangle \\ & +\langle(\Psi'_\alpha)_i(\frac{\partial E_L}{\partial\beta})_i\rangle - \langle(\Psi'_\alpha)_i\rangle\cdot\langle(\frac{\partial E_L}{\partial\beta})_i\rangle \end{aligned} \tag{13}$$

Per tant, les mitjanes a calcular són, per al càlcul d'energies i variàncies:

$$\overline{E} = \langle (E_L)_i\rangle \quad \overline{E^2} = \langle (E_L)_i^2\rangle \quad \rightarrow V = \overline{E^2} - \overline{E}^2 \tag{14}$$

i per a optimitzar els paràmetres minimitzant l'energia cal calcular a més:

$$\begin{array}{llll} \langle (E_L)_i(\Psi'_\alpha)_i\rangle & \langle (E_L)_i(\Psi'_\beta)_i\rangle & \langle (\Psi'_\alpha)_i\rangle & \langle (\Psi'_\beta)_i\rangle \\ \langle (E_L)_i(\Psi''_{\alpha,\beta})_i\rangle & \langle (\Psi''_{\alpha,\beta})_i\rangle & \langle (E_L)_i(\Psi'_\alpha)_i(\Psi'_\beta)_i\rangle & \langle (\Psi'_\alpha)_i(\Psi'_\beta)_i\rangle \\ \langle (\Psi'_\beta)_i(\frac{\partial E_L}{\partial\alpha})_i\rangle & \langle (\frac{\partial E_L}{\partial\alpha})_i\rangle & \langle (\Psi'_\alpha)_i(\frac{\partial E_L}{\partial\beta})_i\rangle & \langle (\frac{\partial E_L}{\partial\beta})_i\rangle \\ \langle (E_L)_i(\Psi''_{\alpha,\alpha})_i\rangle & \langle (\Psi''_{\alpha,\alpha})_i\rangle & \langle (E_L)_i(\Psi'_\alpha)_i^2\rangle & \langle (\Psi'_\alpha)_i^2\rangle \\ \langle (E_L)_i(\Psi''_{\beta,\beta})_i\rangle & \langle (\Psi''_{\beta,\beta})_i\rangle & \langle (E_L)_i(\Psi'_\beta)_i^2\rangle & \langle (\Psi'_\beta)_i^2\rangle \end{array} \tag{15}$$

Amb açò ja podem calcular E'_α, E'_β, $E''_{\alpha,\alpha}$, $E''_{\alpha,\beta}$ i $E''_{\alpha,\beta} = E''_{\beta,\alpha}$ i a partir d'aquests valors, el gradient és:

$$|g\rangle = \left|\begin{matrix} E'_\alpha \\ E'_\beta \end{matrix}\right\rangle \tag{16}$$

i el Hessià:

$$H = \begin{pmatrix} E''_{\alpha\alpha} & E''_{\alpha\beta} \\ E''_{\beta\alpha} & E''_{\beta\beta} \end{pmatrix} \tag{17}$$

de manera que partint d'un punt $|x_0\rangle = \begin{vmatrix} \alpha_0 \\ \beta_0 \end{matrix}\right\rangle$ de l'espai de paràmetres (*initial guess*) podem general el següent punt $|x_1\rangle = \left|\begin{matrix} \alpha_1 \\ \beta_1 \end{matrix}\right\rangle$ del procés iteratiu de minimització amb l'expressió:

$$|x_1\rangle = |x_0\rangle - H^{-1}|g\rangle, \tag{18}$$

procés que iterem fins la convergència desitjada.

References

[1] R. T. Pack and W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 556.