

Optimització de gradient en VQMC: cas de l'àtom d'hidrogen

Josep Planelles

February 20, 2020

En aquests apunts exemplifiquem, en el cas de l'àtom d'hidrogen, l'aplicació d'un algoritme tipus Newton per optimitzar els paràmetres variacionals de la funció d'ona (un únic paràmetre en el cas de l'hidrogen).

Recordem que si una funció $f(x)$ té un mínim en la posició x_s , la seua derivada, que anomenem¹ $g(x)$ presenta un zero, i.e., $g(x_s) = 0$. Per tant, trobar el mínim 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:

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

Si la funció escalar $f(x)$ té diverses variables, l'equació anterior cal escriure-la en la forma:

$$|x_s\rangle \approx |x_0\rangle - H^{-1}|g\rangle \quad (2)$$

on $|x\rangle$ és el vector de posició en l'espai de variables, $|g\rangle$ és el gradient de la funció –vector de primeres derivades de la funció $f(x)$ – calculat en el punt $|x_0\rangle$, i H^{-1} és la inversa de la matriu de derivades segones calculades en aquest mateix punt.

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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_m} &= \frac{2}{\int \Psi^2 d\tau} \int \Psi^2 \left(\frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} \right) \left(\frac{\frac{\partial \Psi}{\partial c_m}}{\Psi} \right) d\tau - \frac{2}{(\int \Psi^2 d\tau)^2} \int \Psi^2 \left(\frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} \right) d\tau \int \Psi^2 \left(\frac{\frac{\partial \Psi}{\partial c_m}}{\Psi} \right) d\tau \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{a=1}^N \left\{ (E_L \times \Psi'_{\ln,m})_a - E \times (\Psi'_{\ln,m})_a \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

on $\Psi'_{\ln,m} = \frac{\frac{\partial \Psi}{\partial c_m}}{\Psi}$.

¹ $g(x) = f'(x)$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 E}{\partial c_m \partial c_n} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2}{N} \sum_{a=1}^N \left\{ (E_L \times \Psi''_{\ln,m,n})_a - E \times (\Psi''_{\ln,m,n})_a \right. \\
&\quad + 2 \left[(E_L \times \Psi'_{\ln,m} \times \Psi'_{\ln,n})_a - E \times (\Psi'_{\ln,m} \times \Psi'_{\ln,n})_a \right] \\
&\quad \left. - \left(\Psi'_{\ln,m} \times \frac{\partial E}{\partial c_n} \right)_a - \left(\Psi'_{\ln,n} \times \frac{\partial E}{\partial c_m} \right)_a + (\Psi'_{\ln,m} \times E'_{L,n})_a \right\} \quad (4)
\end{aligned}$$

on $\Psi''_{\ln,m,n} = \frac{\partial^2 \ln \Psi}{\partial c_m \partial c_n}$ and $E'_{L,n} = \frac{\partial E_L}{\partial c_n}$.

En el cas de l'àtom d'hidrogen $\Psi = e^{-\alpha r}$. En lloc d'una llista amb m paràmetres hi ha un únic paràmetre α .

Per tant:

$$\Psi'_{\ln,m} \rightarrow \Psi'_{\ln,\alpha} = \frac{1}{e^{-\alpha r}} \frac{\partial e^{-\alpha r}}{\partial \alpha} = -r \quad (5)$$

$$\Psi''_{\ln,m,n} \rightarrow \Psi''_{\ln,\alpha,\alpha} = \frac{\partial^2 \ln e^{-\alpha r}}{\partial \alpha^2} = 0 \quad (6)$$

L'energia local de l'hidrogen amb aquesta funció variacional resulta:

$$E_L^{(\alpha)}(r) = \frac{1}{\Psi} \hat{\mathcal{H}} \Psi = -\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{2} \left(\alpha - \frac{2}{r} \right).$$

Per tant,

$$\frac{\partial E_L}{\partial \alpha} = -\alpha + \frac{1}{r} \quad (7)$$

Finalment, reescrivim les eqs. (3) i (4) de manera compacta:

$$E'_\alpha = 2 [\langle E_L \Psi' \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi' \rangle] \quad (8)$$

$$E''_{\alpha,\beta} = 2 \left[\langle E_L \Psi''_{\alpha,\beta} \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi''_{\alpha,\beta} \rangle + 2 [\langle E_L \Psi'_\alpha \Psi'_\beta \rangle - \langle E_L \rangle \langle \Psi'_\alpha \Psi'_\beta \rangle] - \langle \Psi'_\alpha \rangle E'_\beta - \langle \Psi'_\beta \rangle E'_\alpha + \langle \Psi'_\beta \rangle \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} \right] \quad (9)$$

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

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

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

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

per l'hermiticitat de l'operador Hamiltonià.

Particularitzem les equacions (amb el canvi de notació $(E_L)_i \equiv E_i^L$) al cas de l'àtom d'hidrogen:

$$\begin{aligned} E'_\alpha &= \langle E_i^L(-r_i) \rangle - \langle E_i^L \rangle \langle (-r_i) \rangle \\ &= -\langle E_i^L r_i \rangle + \langle E_i^L \rangle \langle r_i \rangle \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} E''_\alpha &= 0 + 2 [\langle E_i^L r_i^2 \rangle - \langle E_i^L \rangle \langle r_i^2 \rangle] + 2 \langle r_i \rangle E'_\alpha + \alpha \langle r_i \rangle - 1 \\ &= 2(\langle E_i^L r_i^2 \rangle - \langle E_i^L \rangle \langle r_i^2 \rangle) + \langle r_i \rangle (2E'_\alpha + \alpha) - 1 \end{aligned}$$

Si emprem la forma simètrica del darrer terme, la segon derivada queda:

$$E''_\alpha = 2(\langle E_i^L r_i^2 \rangle - \langle E_i^L \rangle \langle r_i^2 \rangle) + \langle r_i \rangle \left(2E'_\alpha + \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle \right) - 1 \quad (11)$$

En resum, per programar el Newton en la rutina *walk.f90*, a més de guardar la mitjana de les energies locals, guardarem la mitjana de les posicions r_i , de la inversa $1/r_i$, del quadrat r_i^2 i dels productes de les energies locals per les posicions $(E_L)_i r_i$ i pel quadrat de les posicions $(E_L)_i r_i^2$. Amb les dues eq. (10) (o la versió simetritzada del darrer terme, eq. (11)) calcularem la derivada primera E'_α i segon E''_α , de manera que a partir d'un α_0 trobem un millor $\alpha = \alpha_0 - E'_\alpha/E''_\alpha$. Afegim la routine *newton.90* en fitxer apart.

References

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