

# Optimització del gradient de la variància en VQMC: cas de l'àtom d'hidrogen

Josep Planelles

February 17, 2020

En aquests apunts exemplifiquem, en el cas de l'àtom d'hidrogen, l'aplicació d'un algoritme tipus Newton per minimitzar la variància i així optimitzar els paràmetres variacionals de la funció d'ona (un únic paràmetre en el cas de l'hidrogen). És una alternativa complementària a la minimització de l'energia desenvolupada en la secció anterior.

La variància  $V \equiv \sigma^2$  se defineix (amb  $E = \langle E_L \rangle$ ):

$$V = \frac{\int d\tau \Psi^2 (E_L - E)^2}{\int d\tau \Psi^2} = \langle (E_L - E)^2 \rangle \quad (1)$$

De manera anàloga a com trobarem l'expressió analítica de les derivades primeres i segones de l'energia en la secció anterior podem procedir per a la variància, donant lloc a expressions que són prou més complexes que aquelles trobades en el cas de la minimització de l'energia. Umrigar i Filippi [1] proposen calcular aproximacions simples a aquestes derivades ignorant els canvis que la variació del paràmetre produeix en la funció d'ona. És a dir, derivant únicament la fórmula de l'energia local i l'energia total, però no la funció d'ona:

$$V'_\alpha = \frac{\partial V}{\partial \alpha} = \langle 2(E_L - E) \left( \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} - \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right) \rangle = 2 \langle (E^L - E) (E'_\alpha{}^L - E'_\alpha) \rangle \quad (2)$$

En el càlcul de la segona derivada Umrigar i Filippi[1] rebutgen, a més, les segones derivades de l'energia local i l'energia total respecte del paràmetre:

$$V''_{\alpha,\beta} = 2 \langle (E'^L_\beta - E'_\beta) (E'^L_\alpha - E'_\alpha) \rangle \quad (3)$$

De la mateixa manera, els termes diagonals del Hessià resulten:

$$V''_{\alpha,\alpha} = 2 \langle (E'^L_\alpha - E'_\alpha)^2 \rangle \quad (4)$$

Cal mencionar que, *també* lluny del mínim, el Hessià ha de ser definit positiu (és a dir, la hiper-superfície que representa la variància en termes dels paràmetres com a variables, ha de ser convexa. De fet, nosaltres cerquem el punt més baix d'aquesta hiper-superfície). El Hessià aproximat definit en les eqs. (3) i (4) garanteix aquest

caràcter de definició positiva.

En la particularització de les equacions anteriors per al cas de l'hidrogen,  $\Psi = e^{-\alpha r}$ , tenim:

$$\begin{aligned}
 E_L^{(\alpha)} &= -\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{2} \left( \alpha - \frac{2}{r} \right) \\
 E_\alpha'^L = \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} &= -\alpha + \frac{1}{r} \\
 E_\alpha' &= -\langle E_i^L r_i \rangle + \langle E_i^L \rangle \langle r_i \rangle \\
 V_\alpha' &= 2 \langle \left( \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} - E_\alpha' \right) (E_L - E) \rangle \\
 V_{\alpha,\alpha}'' &= 2 \langle \left( \frac{\partial E_L}{\partial \alpha} - E_\alpha' \right)^2 \rangle
 \end{aligned}$$

Com en el procés iteratiu  $x_s \approx x_0 - \frac{V_\alpha'}{V_{\alpha,\alpha}''}$  considerem la ratio de la primera i segona derivada, ometem el factor 2 en aquestes fórmules, que detallades per al cas de l'hidrogen queden:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} V_\alpha' &= \langle \frac{E_L}{r} \rangle - \langle \frac{1}{r} \rangle E \\
 \frac{1}{2} V_{\alpha,\alpha}'' &= \alpha^2 + \langle \frac{1}{r^2} \rangle + er^2 - 2\alpha \langle \frac{1}{r} \rangle + 2\alpha er - 2er \langle \frac{1}{r} \rangle
 \end{aligned}$$

amb  $er = -\langle r E_L \rangle + \langle r \rangle E$ .

La programació d'aquestes formules dóna lloc a un codi quasi tan eficient com el que minimitza l'energia fent ús de derivades primeres i segones no aproximades. Incidentalment comentarem que l'aproximació de les primeres i segones derivades per diferències finites,  $f'(x) \approx [f(x + \Delta) - f(x - \Delta)] / (2\Delta)$ ,  $f''(x) \approx [f(x + \Delta) + f(x - \Delta) - 2f(x)] / \Delta^2$ , dóna lloc a un codi que funciona. Ara bé, la imprecisió que acompanya al càlcul estadístic fa que si fem molt petit el  $\Delta$  els error en les derivades se magnifiquen i el mètode deixa de funcionar. Per una altra banda, no podem afinar més en l'optimització dels paràmetres que el valor del  $\Delta$  usat en el càlcul aproximat de derivades. Tot plegat fa que l'aproximació de les primeres i segones derivades per diferències finites no siga una bona opció.

## References

- [1] C. J. Umrigar and C. Filippi, *Phys. Rev. Lett*, 94 (2005) 150201.