

# Méthodes Monte Carlo quantique pour la structure électronique

Michel Caffarel

Laboratoire de Physique Quantique et CNRS, Toulouse

# Monte Carlo quantique?

Monte Carlo quantique (quantum Monte Carlo, QMC) = nom générique pour un ensemble de méthodes stochastiques pour “résoudre” l'équation de Schrödinger

# Communauté QMC

Classification de la communauté QMC:

4 paramètres pertinents:

- Température:  $T = 0$  ou  $T \neq 0$
- Statistique des particules: F (Fermions), B (Bosons), Bz (Boltzmannons: particules discernables)
- Nature de l'espace de configuration: D (discret), C (continu)
- Nature du système: infini (solide ou liquide, limite thermo  $N \rightarrow \infty$  doit être prise), fini (molécules, agrégats).  
M(macro) ou m(micro)

⇒  $2 \times 3 \times 2 \times 2 = 24$  communautés potentielles...

# En fait, une dizaine de communautés...

## Physique:

(0,C,B,M), (T,C,B,M): Physique des liquides bosoniques  
 $\text{He}_4$ , superfluidité

(0,C,F,M),(T,C,B,M): Physique des liquides fermioniques  
 $\text{He}_3$  Diagramme des phases très riche

(0,D,F,M),(0,D,F,M): Physique théorique de la matière condensée  
Modèle de Hubbard, supracond. à haute  $T_c$

(0,C,F,M): Physique des solides Silicium solide

(0,C,F,m): Physique nucléaire Noyau de tritium

## Chimie:

(0,C,Bz,m): Spectro. ro-vibrationnelle Spectre de l'eau

(0,C,F,m): Struct. électronique des molécules  $\text{H}_2?$ , plutôt Li

# Attention!

Une multitude de méthodes QMC et d'acronymes variés:  
VMC, DMC, PDMC, GFMC, PIMC, projector MC, Worldline  
MC, etc....

On trouve de tout:

- Méthodes identiques avec des noms différents
- Méthodes différentes avec des noms identiques!

# Ici?

(0,C,F,m)!

QMC pour la structure électronique des molécules =  
Alternative aux méthodes électroniques de précision de la  
chimie calculatoire.

Mêmes objectifs que les méthodes DFT et méthodes cor-  
rélées post-HF (MPn, CI, MCSCF, CC,...)

# Bibliographie

## RÉFÉRENCES GÉNÉRALES:

- (1) B.L. Hammond, W.A. Lester, Jr., and P.J. Reynolds in *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, World Scientific Lecture and course notes in chemistry Vol.1 (1994).
- (2) W.M.C. Foulkes, L. Mitas, R.J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum Monte Carlo of Solids” *Rev.Mod.Phys.* **73** , 33 (2001)
- (3) M. Caffarel, R. Assaraf “A pedagogical introduction to quantum Monte Carlo”, *Mathematical models and methods for ab initio Quantum Chemistry in Lecture Notes in Chemistry*, eds. M. Defranceschi and C. Le Bris, Springer p.45 (2000).

# Aspects fondamentaux

- Objet de base= Marcheur  
= Configuration spatiale des électrons  
= Vecteur-position:  $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ ,  $n =$  nombre d'électrons
- Evolution temporelle des marcheurs avec des règles stochastiques très simples (dynamique moléculaire "stochastique")
- Calcul de valeurs moyennes sur l'ensemble des marcheurs

# Étapes principales d'un calcul QMC *concret*

- Choix d'une **fonction d'onde d'essai**  $\psi_T$  (trial wavefunction)
- **Optimisation des paramètres** de la fonction d'onde d'essai.
- **Calcul VMC** (Variational Monte Carlo)  
= calcul de qualité intermédiaire (typiquement, 30% à 60% de l'énergie de corrélation)
- **Calcul FN-DMC** (Fixed-Node Diffusion Monte Carlo)  
= calcul "quasi-exact" (90 à 100 % de l'E.C.)

# Monte Carlo variationnel (VMC)

- Simulation de la densité de probabilité:

$$\Pi \equiv \frac{\psi_T^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \psi_T^2}$$

où  $\psi_T$  = fonction d'onde d'essai pour l'état visé

- Calcul de valeurs moyennes:

$$\begin{aligned} \langle\langle f \rangle\rangle_{\Pi} &= \int d\vec{R} f(\vec{R}) \Pi(\vec{R}) \\ &= \frac{\langle \psi_T | f | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} \end{aligned}$$

# Fonction d'onde d'essai

$$\psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_{elec}}) =$$

$$\sum_{K=1}^{N_c} c_K \exp \left[ \sum_{i,j,\alpha} U_K(r_{i\alpha}, r_{j\alpha}, r_{ij}) \right] \|\phi^{(K)}\|_{\alpha} \|\phi^{(K)}\|_{\beta}$$

- Formalisme sans spin (spin-free)
- $N_c$  = nombre de déterminants
- $\exp U_K$  = facteurs de Jastrow
- $\phi_{(K)}^{\alpha,\beta}(\vec{r})$  = jeu d'orbitales à un electron (purement spatiale)
- Sans le facteur de Jastrow: forme traditionnelle (SCF, MCSCF, CI, VB, DFT...)
- Pas de contraintes sur les orbitales: forme quelconque (gaussiennes, slaters, splines, ...)

# Fonction d'onde d'essai II

- **Grande nouveauté: terme de Jastrow**= description du trou de Coulomb (corrélation dynamique). Quand deux électrons sont très près “atome e-e respulsif”:

$$\phi_0 \sim e^{\frac{1}{2}r_{12}} \sim 1 + \frac{1}{2}r_{12}$$

Le CUSP e-e est très mal décrit dans les méthodes post-HF basées sur un développement en produit de fonctions à une particule (Cours de M.Benard, A.Milet, J.P. Daudey : convergence lente en fonction de  $l$ )

- CUSP nucléaire également...

$$\phi_0 \sim 1 - Z_\alpha r_{i\alpha}$$

# Terme de Jastrow I

L'expérience a montré qu'il y a **trois phénomènes physiques importants** à considérer:

- CUSP e-e exact à petites distances interélectronique: **oui, mais bof!**
- Atténuation du trou avec la distance  $r_{12}$ . Traduit l'écrantage électronique: **oui!**
- Dépendance du trou de Coulomb avec la distance aux noyaux: termes à trois corps couplant les variables  $r_{i\alpha}$  et  $r_{ij}$ : **oui!**

Remarque: Qualité des méthodes r12 de Kutzelnigg, Klopper et al.?? (cours de A.Milet, J.P. Daudey)

# Terme de Jastrow II

Forme typique:

$$\exp \sum_{\alpha} \sum_{\langle i,j \rangle} U(r_{i\alpha}, r_{j\alpha}, r_{ij}) \quad (1)$$

$$U(r_{i\alpha}, r_{j\alpha}, r_{ij}) = s(x_{ij}) + p^{(\alpha)}(x_{i\alpha}) + c_1 x_{i\alpha}^2 x_{j\alpha}^2 + c_2 (x_{i\alpha}^2 + x_{j\alpha}^2) x_{ij}^2 + c_3 x_{ij}^2 \quad (2)$$

avec

$$x_{ij} = \frac{r_{ij}}{1 + b_{\sigma} r_{ij}}$$

$$x_{i\alpha} = \frac{r_{i\alpha}}{1 + b_{\alpha} r_{i\alpha}}$$

$$s(x) = s_1 x + s_2 x^2 + s_3 x^3 + s_4 x^4$$

$$p^{(\alpha)}(x) = p_1^{(\alpha)} x + p_2^{(\alpha)} x^2 + p_3^{(\alpha)} x^3 + p_4^{(\alpha)} x^4,$$

# Optimisation des paramètres

Quels paramètres choisir dans le Jastrow?

Faut-il réoptimiser les orbitales à une particule sous l'effet du Jastrow?

Grand nombre de paramètres (plusieurs dizaines, voire beaucoup plus...)

Optimisation "boite noire" avec énergie QMC calculée en subroutine est irréaliste

# Optimisation des paramètres II

Plusieurs techniques ont été développées:

- Minimisation de la variance à partir d'un échantillonnage fixe (1988,Ref. 5)
- Quasi-Newton avec calcul du gradient et Hessien (1992,2000:Refs. 6,7)
- Stochastic Gradient Aproximation (1997,Ref. 8)
- Méthode "energy fluctuation potential"(EFP) de Filippi et Fahy (2000,Ref.9)
- Stochastic Reconfiguration (SR) method of Sorella (2001,Ref.10)

# FIXED-NODE DIFFUSION Monte Carlo

FN-DMC= simulation de la densité :

$$\frac{\psi_T \phi_0^{FN}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \psi_T \phi_0^{FN}}$$

$\phi_0^{FN}$  = état fondamental de  $H$  avec la contrainte:

$$\phi_0^{FN}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0 \text{ quand } \psi_T(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = 0$$

⇒ Approximation des nœuds fixés

$$E_0^{FN} = \langle \langle E_L \rangle \rangle_{\psi_T \phi_0^{FN}}$$

Approximation variationnelle:  $E_0^{FN} \geq E_0$

# FN-DMC II

Pour obtenir la densité:  $\sim \phi_0^{FN} \psi_T$

Règles:

- Drift + Diffusion comme en VMC
- Processus de mort-naissance (branching)

supplémentaire:

-Quand un marcheur a une énergie locale grande on le supprime avec grande probabilité.

-Quand un marcheur a une énergie locale basse on le multiplie avec grande probabilité.

Nombre de duplications  $\sim \exp[-\tau(E_L - E_{ref})]$

⇒ population de marcheurs. Stabilisation du nombre de

marcheurs à travers  $E_{ref}$  ( $E_{ref} = E_0$ : stabilisation théorique)

# Benchmark I

Réf: S. Manten and A. Luchow, J.Chem.Phys. 115, 5362 (2001).

J. Chem. Phys., Vol. 115, No. 12, 22 September 2001

TABLE II. Total energies in  $E_h$  calculated with DQMC/HF/cc-pVTZ compared to CCSD(T)/cc-p-VXZ, X=D,T.

	FN-DQMC	CCSD(T) <sup>a</sup>	
		cc-pVTZ	cc-pVDZ
H <sub>2</sub>	-1.1739(1)	-1.1723	-1.1634
CH <sub>2</sub>	-39.1165(3)	-39.0614	-39.0220
CH <sub>4</sub>	-40.5005(3)	-40.4381	-40.3868
NH <sub>3</sub>	-56.5485(4)	-56.4732	-56.4020
H <sub>2</sub> O	-76.4207(2)	-76.3322	-76.2410
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-77.3110(4)	-77.1876	-77.1092
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-78.5644(3)	-78.4388	-78.3544
HNC	-93.3737(3)	-93.2513	-93.1632
HCN	-93.3987(4)	-93.2751	-93.1884
HF	-100.4466(3)	-100.3379	-100.2275
N <sub>2</sub>	-109.5046(3)	-109.3739	-109.2753
N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-110.6054(5)	-110.4780	-110.3670
CO	-113.2877(4)	-113.1555	-113.0544
H <sub>2</sub> CO	-114.4739(4)	-114.3338	-114.2183
HNO	-130.4371(4)	-130.2984	-130.1710
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-151.5213(3)	-151.3586	-151.1937
HOF	-175.5120(4)	-175.3343	-175.1519
CO <sub>2</sub>	-188.5429(4)	-188.3271	-188.1475
F <sub>2</sub>	-199.4841(4)	-199.2961	-199.0975
O <sub>3</sub>	-225.3410(4)	-225.1326	-224.9091

TABLE III. Electronic contribution to the reaction enthalpies  $\Delta H_e$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) from experiments and from DQMC/HF/cc-pVTZ and CCSD(T)/cc-pVXZ, X=D,T calculations with differences  $\Delta\Delta H_e$  to the experimental results.

Reaction	Expt $\Delta H_e$	DQMC		cc-pVTZ		cc-pVDZ	
		$\Delta H_e$	$\Delta\Delta H_e$	$\Delta H_e$	$\Delta\Delta H_e$	$\Delta H_e$	$\Delta\Delta H_e$
$\text{CH}_2^{\text{a}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-544(2)	-552(2)	-8	-537	7	-529	15
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-203(2)	-209(2)	-6	-207	-4	-215	-12
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-446(2)	-442(2)	4	-451	-5	-457	-11
$\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$	-174 <sup>b</sup>	-192(2)	-18	-179	-5	-188	-14
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$	-21(1)	-32(2)	-11	-16	5	-1	20
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	-164(1)	-186(2)	-22	-146	18	-101	63
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	-563(1)	-618(2)	-55	-545	18	-510	53
$\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	-933(2)	-1050(2)	-117	-912	21	-850	83
$\text{H}_2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-251(1)	-262(2)	-11	-241	10	-217	34
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-365(2)	-384(2)	-19	-351	14	-328	37
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-272(1)	-294(2)	-22	-257	15	-218	54
$\text{HCN} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}_3$	-320(3)	-338(2)	-18	-313	7	-289	31
$\text{HNO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	-444(1)	-485(2)	-41	-427	17	-381	63
$\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$	-64 <sup>b</sup>	-66(2)	-2	-63	1	-66	-2
$\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HOF} + \text{HF}$	-129(4)	-141(2)	-12	-115	14	-107	22
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$	-244(1)	-272(2)	-28	-226	18	-178	66
$2\text{CH}_2^{\text{a}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-844(3)	-871(2)	-27	-830	14	-815	29

<sup>a</sup>Singlet  $\tilde{a}^1A_1$  state of methylene.

<sup>b</sup>CCSD(T)-R12 energies used instead of experimental energies (Ref. 19).

# $\Delta H_e$ Manten et Lüchow, 2001

Erreurs sur la contribution électronique de  $\Delta H_e$ :

- $\Delta H_e$ [FN-DMC/HF/cc-pVTZ] meilleures que  $\Delta H_e$ [CCSD(T)/cc-pVDZ]
- $\Delta H_e$ [FN-DMC/HF/cc-pVTZ]  $\sim$   $\Delta H_e$ [CCSD(T)/cc-pVTZ]
- Les erreurs les plus importantes proviennent du caractère multi-configurationnel d'un ou des fondamentaux (Ozone par exemple). Facile à corriger en QMC.

# Benchmark Grossman

Réf: J.C. Grossman J.Chem.Phys. 117, 1434 (2002).

Benchmark quantum Monte Carlo 1435

TABLE I. Atomization energies (kcal/mol) for the 55 molecules in the G1 set (Refs. 1, 2). Diffusion Monte Carlo (DMC) calculations and experimental (Expt.) results are listed. For DMC, statistical error bars are given in parentheses. Experimental errors are listed in parentheses (a dash indicates no error was available).

Molecule	DMC	Expt.
LiH	55.3(2)	56.00(1)
BeH	43.0(2)	46.90(1)
CH	79.5(2)	79.90(2)
CH <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B <sub>1</sub> )	181.9(4)	179.6(4)
CH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	169.7(4)	170.6(4)
CH <sub>3</sub>	290.9(2)	289.3(2)
CH <sub>4</sub>	395.0(2)	392.5(1)
NH	78.2(4)	79.0(4)
NH <sub>2</sub>	169.2(4)	170.0(3)
NH <sub>3</sub>	276.5(2)	276.7(1)
OH	101.2(3)	101.4(3)
H <sub>2</sub> O	219.4(2)	219.35(1)
HF	135.9(2)	135.2(2)
SiH <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	145.5(2)	144.4(2)

# Benchmark Grossman, 2002

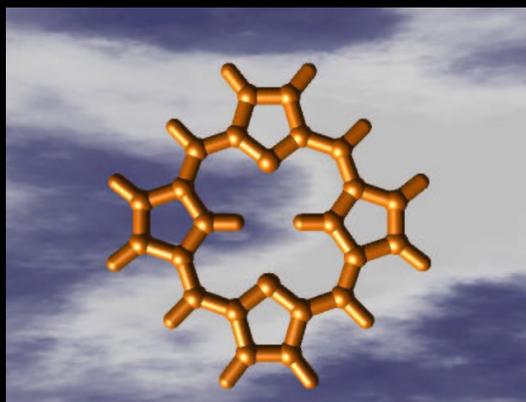
G1 set Pople et collab. (1990) = 55 molécules. Energies d'atomisation

FN-DMC, pseudo-potentiels pour electrons 1s, fonct. d'essai mono-configurat.

Déviatiion absolue moyenne:  $\epsilon_{MAD}$

- FN-DMC:  $\epsilon_{MAD} = 2.9kcal/mol$
- LDA:  $\epsilon_{MAD} \sim 40kcal/mol$
- GGA: (B3LYP et B3PW91)  $\epsilon_{MAD} \sim 2.5kcal/mol$
- CCSD(T)/aug-cc-pVQZ  $\epsilon_{MAD} \sim 2.8kcal/mol$

# Recent Advances: Porphyrin



- Excitations (eV) of porphyrin (162 electrons)
- Largest all-electron DMC calculation to date

Method / Excitation	Adiabatic	Vertical
	$S_0 \rightarrow T_1$	$S_0 \rightarrow S_2$
CASPT2	-	2.26
CIS	-	2.66
SAC-CI	-	2.25
TD-DFT	-	2.39
DFT-MRCI	-	2.38
MR-SD CI	-	2.40
EOM-CCSD	-	2.76
STEOM-CC	-	2.61
DMC *	1.60(1)	2.45(08)
Exp.	1.58	2.42,2.46

A. Aspuru-Guzik O. El Akramine, J. C. Grossman, and WAL J. Chem. Phys.  
February 15, 2004

# Sujets à aborder

- Taille des systèmes abordables et temps calculs: linear scaling, adaptation aux ordinateurs
- Calcul des observables. Calcul des forces et des différences d'énergies
- Calcul des états excités
- Pseudo-potentiels
- Problème du signe
- Dynamique moléculaire *ab initio*
- Codes QMC

# Aspects mathématiques I

- FN-Diffusion Monte Carlo: Choix de la meilleure approche.

De nombreuses variantes DMC, GFMC, SRMC etc...

R. Assaraf et al. “Diffusion Monte Carlo Methods with a fixed number of walkers”, Phys. Rev. E. **61**, 4566 (2000).

- Analyse mathématique de l’approximation fixed-node.

Voir, Eric Cancès, Benjamin Jourdain, and Tony Lelièvre  
“Quantum Monte Carlo simulations of fermions. A mathematical analysis of the fixed-node approximation”

# Aspects mathématiques II

- Propriétés des hypersurfaces nodales.

M. Caffarel et. al. "On the Nonconservation of the Number of Nodel Cells of Eigenfunctions", Europhys. Lett. **20**, 581 (1992)

D. Ceperley "Fermion nodes", J. Stat.Phys. **63** 1237 (1991).

D. Bressanini, D. Ceperley, and P. Reynolds "What do we know about wave functions nodes" in "Recent Advances in Quantum Monte Carlo Methods" Part II edited by W.A. Lester et al. World Scientific, 2002.

# Aspects mathématiques III

- Au delà de l'approximation FN: problème du signe

Considéré comme un des problèmes les plus importants de la physique computationnelle

Voir

<http://archive.ncsa.uiuc.edu/Science/CMP/lectures/signs.htm>

Travail récent:

R. Assaraf et al. "The Fermion Monte Carlo revisited" (preprint)

- Optimisation de la fonction d'onde

Un problème fondamental.

# Aspects mathématiques IV

- Linéarisation  $O[N]$  des calculs QMC
- Estimateurs améliorés

Cf. R. Assaraf and M.C "Zero-Variance Zero-Bias Principle for Observables in quantum Monte Carlo: Application to Forces" J. Chem. Phys. **119**, 10536 (2003).  
etc...

**FIN DE LA PRESENTATION**

# Simuler une probabilité...

Simuler une probabilité  $\Pi(x)$  = Trouver un algorithme de construction d'une suite de points  $x^{(i)}$  dans l'espace de configuration  $R^d$  telle qu'en moyenne les points se répartissent selon la distribution de probabilité  $\Pi(x)$ .

Soit  $v(x)$  un "petit" domaine de l'espace autour d'un point  $x$  de volume  $\epsilon$ . Si  $N$  points sont construits et si  $M$  points "tombent" dans le volume  $v(x)$ , alors pour un grand nombre de points:

$$\begin{aligned} M/N &\rightarrow \int_{v(x)} dy \Pi(y) \\ &= \Pi(x)\epsilon + O[\epsilon^2] \end{aligned}$$

# Valeurs moyennes...

$$\frac{\langle \psi_T | f | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} = \frac{\int d\vec{R} \psi_T(\vec{R}) f(\vec{R}) \psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \psi_T^2(\vec{R})}$$

$$= \int d\vec{R} \Pi(\vec{R}) f(\vec{R})$$

$$= \langle \langle f(\vec{R}) \rangle \rangle_{\Pi}$$

avec  $\Pi(\vec{R}) = \frac{\psi_T^2(\vec{R})}{\int d\vec{R} \psi_T^2(\vec{R})}$

$$\langle \langle f \rangle \rangle_{\Pi} \sim \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\vec{R}^{(i)}) \quad N \text{ grand}$$

# Erreur statistique

Nombre  $N$  de tirages fini  $\rightarrow$  **erreur statistique**  $\epsilon(N)$ :

$$\text{Moyenne exacte} = \langle\langle f \rangle\rangle + \epsilon(N)$$

$$\epsilon(N) = \frac{\sigma(f)}{\sqrt{N_{eff}}}$$

où:

- $\sigma^2(f) = \langle\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle\rangle_{\Pi} = \frac{\langle\psi_T | (f - \langle\psi_T | f | \psi_T\rangle)^2 | \psi_T\rangle}{\langle\psi_T | \psi_T\rangle}$
- $N_{eff} = kN \quad 0 < k < 1$

$N_{eff}$  = Nombre de points réellement indépendants

# Echantillonnage en petite dimension:

- A une dimension:

Outil de base: Générateur de nombres uniformes quasi-aléatoires et quasi-indépendants sur l'intervalle  $(0,1)$

⇒ Générateurs de nombres gaussiens 1D quasi-indépendants sur l'intervalle  $(-\infty, +\infty)$

⇒ Générateurs de nombres correspondant à une densité  $p(x)$  1D quelconque (inversion de la fonction de répartition)

- A plus d'une dimension: Pas grand chose...

En pratique: Produit de distributions 1D:

$$\Pi(\vec{x}) = \prod_{i=1}^d p^{(i)}(x_i)$$

# Echantillonnage en grande dimension:

## ALGORITHME DE METROPOLIS (ou MRT2, JCP 21 1087 (1953))

Permet de construire “pas à pas” une suite de points (corrélés...) qui se répartissent selon une distribution  $\Pi$  en grande dimension

**(Seule) Condition pratique:** Être capable de calculer le rapport  $\Pi(\vec{x})/\Pi(\vec{y})$  pour un couple  $(\vec{x}, \vec{y})$  arbitraire

# Metropolis simple

Algorithme le plus simple (version “historique”):

- Déplacement aléatoire (amplitude  $\Delta$ ) autour du point  $\vec{x}$  courant:

$$x_i \rightarrow y_i = x_i + (\text{random}_i - \frac{1}{2})\Delta$$

- Si  $\Pi(\vec{x}) > \Pi(\vec{y})$ : le nouveau point  $\vec{y}$  est accepté
- Sinon: le nouveau point n'est pas nécessairement refusé:
- Plus  $\Pi(\vec{y})$  est petit devant  $\Pi(\vec{x})$  plus on refuse  $\vec{y}$
- Précisément: un nombre aléatoire uniforme est tiré entre  $(0,1)$  si ce nombre est plus grand que le rapport on refuse  $\vec{y}$ , sinon on accepte.

# Remarques importantes

- A chaque étape on a besoin de calculer uniquement  $\Pi(\vec{y})/\Pi(\vec{x}) = [\psi_T(\vec{y})/\psi_T(\vec{x})]^2$ . Aucun calcul d'intégrales à faire.
- Importance historique: la normalisation de  $\Pi$  n'a pas à être connue (cas classique: fonction de partition très difficile à évaluer).
- Fonctions d'onde d'essai absolument générales.

# Algorithme de Metropolis le plus général

## RÈGLES POUR SIMULER $\Pi$

- Probabilité de transition d'essai:  $p(\vec{x} \rightarrow \vec{y})$
- Acceptation/Réjection d'un mouvement d'essai avec probabilité:

$$\text{Min}\left[1, \frac{\Pi(\vec{y})p(\vec{y} \rightarrow \vec{x})}{\Pi(\vec{x})p(\vec{x} \rightarrow \vec{y})}\right]$$

- Probabilité d'essai absolument quelconque à condition quelle soit ergodique.

Dérivation dans: MC "Introduction aux simulations numériques", <http://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/>

# Algorithme de Metropolis le plus général

Choix usuel en VMC:

$$p(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \frac{1}{(2\pi\tau)^{d/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{y} - \vec{x} - \vec{b}(\vec{x})\tau)^2}{2\tau}\right]$$

$\vec{b}$  = vecteur-dérive (drift vector)  $\vec{b} = \frac{\vec{\nabla}\psi_T}{\psi_T}$

$\tau$  = pas de temps

# Remarques

- La probabilité d'essai est un produit de gaussiennes 1D:

$$p(\vec{x} \rightarrow \vec{y}) = \prod_i \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \exp \left[ -\frac{(y_i - x_i - b_i(\vec{x})\tau)^2}{2\tau} \right]$$

$\frac{y_i - x_i - b_i(\vec{x})\tau}{\sqrt{\tau}} = \text{eta}_i =$  loi normale (gaussienne centrée de variance 1)

$y_i = x_i + b_i(\vec{x})\tau + \sqrt{\tau}\text{eta}_i$  pour chaque composante indépendamment

- **Echantillonnage selon l'importance** (importance sampling): le marcheur est "poussé" via le vecteur dérive vers les zones de grande probabilité.

# Energie moyenne.

$$E_v = \frac{\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} = \frac{\int d\vec{R} \psi_T(\vec{R}) H \psi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \psi_T^2(\vec{R})}$$
$$= \int d\vec{R} \Pi(\vec{R}) \frac{H \psi_T(\vec{R})}{\psi_T(\vec{R})}$$

$$E_v = \langle \langle E_L(\vec{R}) \rangle \rangle$$

$$E_L = \frac{H \psi_T(\vec{R})}{\psi_T(\vec{R})} \text{ \textbf{énergie locale}, quantité fondamentale}$$

**Principe de Zéro-Variance:**

$\psi_T$  de bonne qualité  $\Leftrightarrow \sigma^2(E_L)$  petit

$\psi_T$  exacte  $\Leftrightarrow \sigma^2(E_L) = 0$

# Justification du DMC

Eq. de Schroedinger en temps imaginaire ( $t \rightarrow -it$ ):

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -(H - E_{ref})\psi(x,t)$$

Introduction de  $f(x,t) \equiv \psi_T \psi(x,t)$ :

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = Lf - (E_L - E_{ref})f$$

$$L = \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \vec{\nabla}(\vec{b}.)$$

Cette équation admet  $\Pi = \psi_T \phi_0$  comme densité stationnaire ( $\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = 0$ )

# Justification du DMC II

Solution formelle:

$$f(x, t) = e^{[L - (E_L - E_{ref})]t} f(x, 0)$$

Cette équation peut être simulée par composition à petits temps  $\tau$  (formule de Trotter, voir cours F. Jolibois):

$$\begin{aligned} p(x \rightarrow y, \tau) &= \langle y | e^{[L - (E_L - E_{ref})]\tau} | x \rangle \\ &\sim e^{-\frac{(y-x-b(x)\tau)^2}{2\tau}} e^{-(E_L - E_{ref})\tau} \end{aligned}$$

On retrouve les trois étapes: drift, diffusion, branching du DMC

# Aspects calculatoires

- Calcul typique:  $\sim 10^9 - 10^{10}$  pas elementaires
- QMC idéalement adapté aux machines: Pas de problème de mémoire centrale, CPU uniquement. Parallélisable, vectorisable.
- Croissance naturelle en  $N^3$  ( $N$ = nombre d'électrons). Linear-Scaling  $O[N]$  assez facile à mettre en place

# Linear Scaling en QMC

Temps  $T$  d'évaluation de l'énergie locale pour une configuration électronique:

$$T = a_{ee}N^2 + a_{Jastrow}N^2 + \beta_{OM_s}N^3 + \beta_{det}N^3$$

$N$  = nombre d'électrons

- $a_{ee}$  et  $a_{Jastrow}$  assez petits pour  $N \leq 1000$ , au-delà fast-multipole method
- $\beta_{OM_s}$  important  $\Rightarrow$  localisation des orbitales
- $\beta_{det}$  assez petit

# Manten et al. JCP 119, 1307 (2003)

S. Manten and A. Lüchow

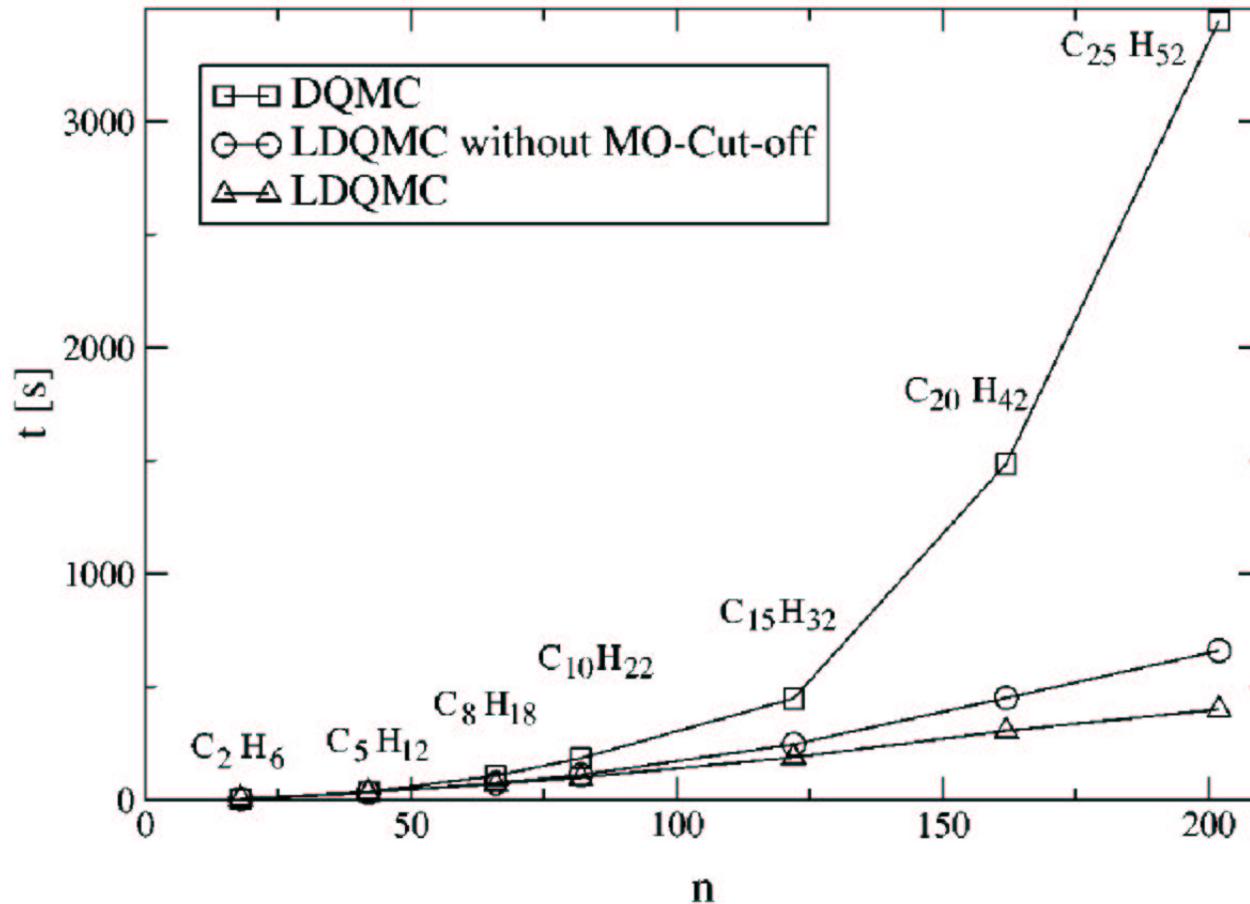


FIG. 5. cpu time vs electron number for the full calculation.

# Williamson et al. PRL 87, 246406 (2001)

VOLUME 87, NUMBER 24

PHYSICAL REV

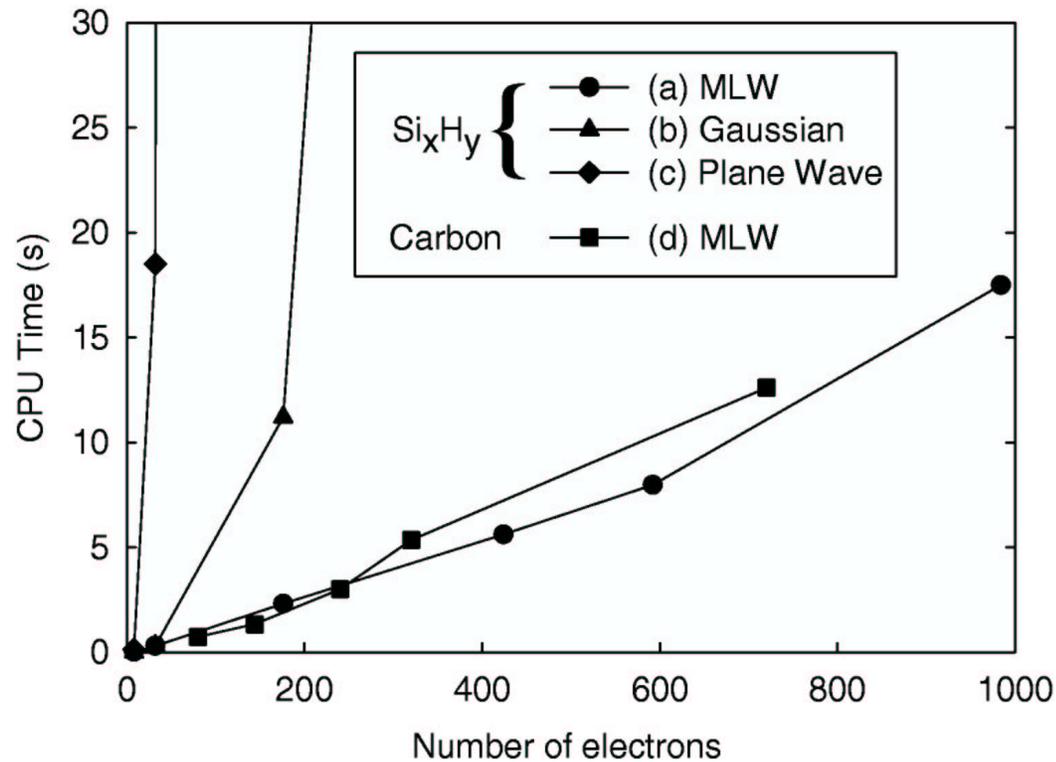


FIG. 2. CPU time on a 667 MHz EV67 alpha processor to move a configuration of electrons within DMC for  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$ ,  $\text{Si}_{87}\text{H}_{76}$ ,  $\text{Si}_{123}\text{H}_{100}$ ,  $\text{Si}_{211}\text{H}_{140}$ ,  $\text{C}_{20}$ ,  $\text{C}_{36}$ ,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{80}$ , and  $\text{C}_{180}$ .

# Observables autres que l'énergie

Energie: Principe de Zéro-Variance Zéro-Biais quadratique

$$E_v = \langle E_L \rangle_{\psi_T^2} \quad E_L \equiv \frac{H\psi_T}{\psi_T} \quad (1)$$

$$\sigma^2(E_L) \sim O[\delta\psi^2] \quad \text{Zero - Variance quadratique} \quad (2)$$

$$E_v - E_0 \sim O[\delta\psi^2] \quad \text{Zero - Biais quadratique} \quad (3)$$

où  $\delta\psi \equiv \psi_T - \psi_0$

# Observables autres que l'énergie II

Observable  $O$  quelconque,  $O_v = \langle O \rangle_{\psi_T^2}$

$$\sigma^2(O) \sim O[1] \quad \text{Pas de Zero - Variance} \quad (1)$$

$$O_v - O_{exact} \sim O[\delta\psi] \quad \text{Zero - Biais lineaire} \quad (2)$$

**Introduction d'observables "améliorées" ou "renormalisées"  $\tilde{O}$  ayant la propriété de Zéro-Variance Zéro-Biais quadratique comme l'énergie. [Réf: R. Assaraf and MC, JCP 119 (2003)]**

$$\tilde{O}[\psi_T, \tilde{\psi}, \vec{v}] \equiv O + \frac{(H - E_L)\tilde{\psi}}{\psi_T} + 2(E_L - E_v)\frac{\tilde{\psi}}{\psi_T} + \frac{\vec{\nabla}[(E_L - \langle E_L \rangle)\psi_T^2\vec{v}]}{\psi_T^2} \quad (3)$$

# Forces

Gradients de l'énergie= quantités fondamentales pour toute méthode de calcul électronique.

Problème difficile en QMC mais de très gros progrès ont été faits ces 4 dernières années.

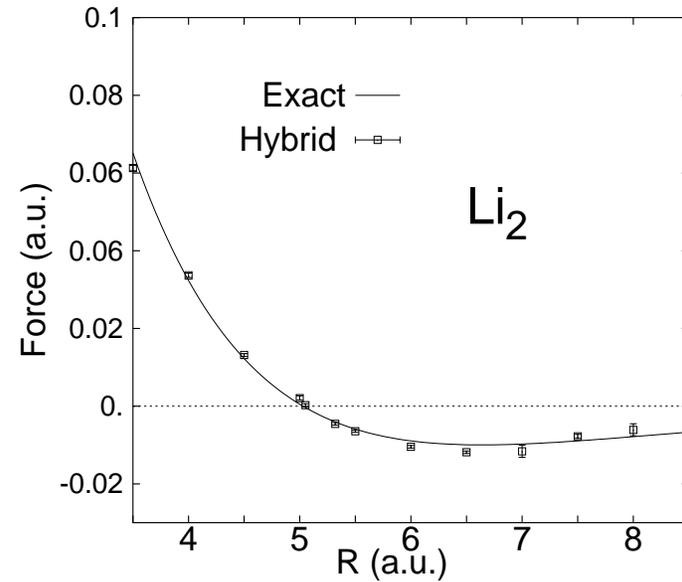
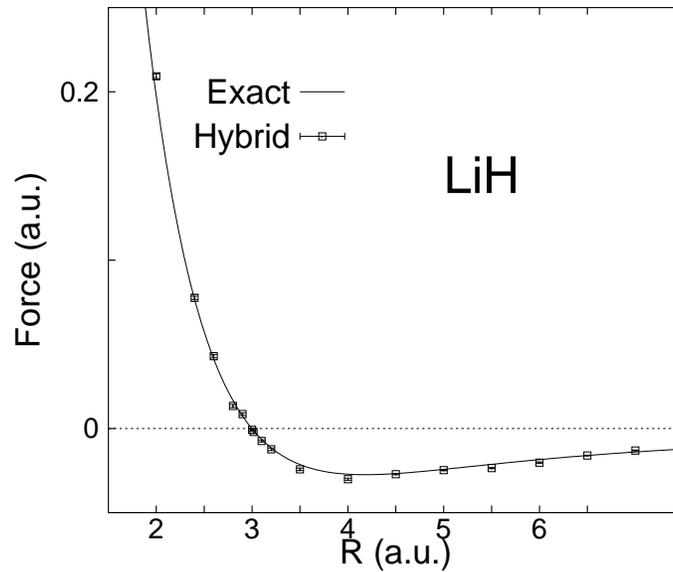
$$\text{Force} \sim \frac{E(R+\Delta R) - E(R)}{\Delta R}$$

où  $\Delta R \rightarrow 0$

Quand  $\Delta R \rightarrow 0$  la variance explose (les variances de  $E(R + \Delta R)$  et  $E(R)$  s'ajoutent...)

Toutes les méthodes proposées relient sur une méthode explicite (C.Filippi, C.Umrigar 2000) ou implicite (R.Assaraf, MC 2000,2003) d'échantillonnage corrélé entre les problèmes électroniques à  $R$  et  $R + \Delta R$ .

# Forces



Réfs: R. Assaraf and MC, JCP 113, 4028 (2000); R. Assaraf and MC, JCP 119, 10536 (2003)

# Biais et variance, estimateurs force

TABLES

Estimator	Bias in VMC	$\sigma^2(\text{VMC})$
$E_L - \langle E_L \rangle_{ex}$	0.03871(32)	0.113(5)
${}^a F - \langle F \rangle_{ex}$	0.18217(23216)	$+\infty$
${}^b \tilde{F}_{ZV}[\psi_T, \tilde{\psi}_{min}] - \langle F \rangle_{ex}$	-0.06352(84)	1.27(5)
${}^c \tilde{F}_{ZVZB}[\psi_T, \tilde{\psi}_{min}] - \langle F \rangle_{ex}$	-0.05802(104)	1.3(2)
${}^d \tilde{F}[\psi_T, \tilde{\psi}_{min}   \tilde{\psi}_{Deriv}] - \langle F \rangle_{ex}$	0.00619(109)	2.8(1)
${}^e \tilde{F}_{ZVZB}[\psi_T, \tilde{\psi}_{Deriv}, \vec{v} = 0] - \langle F \rangle_{ex}$	0.00871(218)	14(3)
${}^e \tilde{F}_{ZVZB}[\psi_T, \tilde{\psi}_{Deriv}, \vec{v}] - \langle F \rangle_{ex}$	0.00692(9)	0.016(1)

# Pseudo-potentiels

Implémentation (ECP's, cours J.P.Daudey et F. Finocchi)  
dans les codes QMC marchent bien: voir article de Mitas et  
al.

$$H = H_{loc} + W$$

$$W = \sum_{i,\alpha} \sum_{l,m} v_l(r_{i\alpha}) |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$$

$W$  intervient uniquement dans l'énergie locale sous la  
forme  $W|\psi_T\rangle / \psi_T$

- VMC= calcul exact
- DMC =calcul quasi-exact (erreur dite de localisation,  
faible)

# Pseudo-potentiels II

Etape centrale du calcul:

Pour chaque électron, autour de chaque noyau, il faut calculer le produit scalaire  $Y_{lm}$  avec  $\psi_T$ :

$$\int_{sphere} d\Omega'_i P_l(\cos\theta'_i) \frac{\psi_T(r_1, \dots, r'_i, \dots, r_n)}{\psi_T(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n)}$$

Calcul à l'aide d'un réseau de points sur la sphère 3D  
( $N = 4, 6, 12\dots$ )

# Etats excités

- Un problème intrinsèquement très difficile pour le QMC
- On peut calculer les fondamentaux de chaque secteur de symétrie.

Exemple: Atome de cuivre:

Etat fondamental:  $^2S$

1<sup>er</sup> état excité:  $^2D$

2<sup>ieme</sup> état excité:  $^2P$

3<sup>ieme</sup> état excité:  $^4P$

4<sup>ieme</sup> état excité:  $^4F$

5<sup>ieme</sup> état excité:  $^2S$  enfin! un vrai état excité....

# Etats excités

Deux types de méthodes:

(1) Fixed-node. Attention! propriété variationnelle n'est plus vraie, on prend comme fonctions d'essai une "bonne" fonction d'onde *ab initio* (Needs et coll., Cambridge)

(2) Méthodes exactes: instables (convergence vers le fondamental...)

# Problème du signe

Un des problèmes les plus importants de la physique calculatoire moderne.

Aller au-delà du calcul Fixed-Node DMC. Pourquoi?

⇒ Important pour les différences d'énergies et les propriétés.

- FN-DMC: algorithme **stable** mais **biaisé** .
- Méthodes de “relâchement des nœuds” existent: méthodes **non-biaisées** mais **instables**

# Problème du signe II

Comportement typique de l'erreur statistique  $\epsilon(N)$  en fonction du temps calcul  $N$ :

$$\epsilon(N) = \frac{c(\psi_T) \exp[(E_0^{Fermi} - E_0^{Bose})N]}{\sqrt{N}}$$

$E_0^{Fermi}$  = fondamental fermionique (le fondamental pour des électrons)

$E_0^{Bosonique}$  = fondamental bosonique (fondamental pour des électrons quand on retire la contrainte de Pauli)

$\Delta = E_0^{Fermi} - E_0^{Bose}$  croît dramatiquement vite avec le nombre d'électrons.....

A voir: What is the sign problem?

David Ceperley <http://archive.ncsa.uiuc.edu/Science/CMP/lectu>

# Dynamique moléculaire *ab initio* avec QMC

Sujet chaud!

**Objet** : Faire de la Dynamique moléculaire *ab initio* à la Car-Parrinello en calculant les énergies électroniques en QMC.

**Très naturel** = dynamique moléculaire classique (ou Monte Carlo classique) sur les noyaux, dynamique moléculaire stochastique (ou intégrales de chemin) sur les électrons, optimisation (Monte Carlo!) “on the fly” de la fonction d’onde...

On peut imaginer “emboiter” plusieurs simulations (2,3,..)

Monte Carlo dans une même simulation...

# Dynamique moléculaire *ab initio* avec QMC

Plusieurs tentatives MD-QMC proposées et/ou en cours:

- Tanaka
- Ceperley, Dewing
- Mitas et al.
- Beaucoup d'autres groupes...

# Dynamique moléculaire *ab initio* avec QMC

Plusieurs tentatives MD-QMC proposées et/ou en cours:

- Tanaka
- Ceperley, Dewing
- Mitas et al.
- Beaucoup d'autres groupes...