

# Notes de cours sur les méthodes Monte Carlo quantique pour l'équation de Schrödinger

Michel Caffarel, [caffarel@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:caffarel@irsamc.ups-tlse.fr)

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques de Toulouse  
Marseille, 23-27 Janvier 2006

Documents complémentaires :

- [Application à la chimie, références](#), etc. : “Monte Carlo quantique pour le calcul des structures électroniques”  
<http://cermics.enpc.fr/stoltz/aci.html> ou sur demande.
- Quelques [problèmes mathématiques](#) reliés aux approches QMC “Some mathematical questions related to quantum Monte Carlo approaches for molecules”  
<http://www-math.unice.fr/cassam/Workshop05/speakers.html>  
ou sur demande.

# Equation de Schrödinger

Equation de Schrödinger (unités atomiques)

$$i \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle \quad (1)$$

Solution formelle :

$$\psi(x, t) = \langle x | e^{-itH} | \psi(0) \rangle \quad x \in \mathbb{R}^d, t \geq 0$$

Décomposition spectrale de l'opérateur  $e^{-itH}$  :

$$e^{-itH} = \sum_k e^{-itE_k} |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$$

$$\psi(x, t) = \sum_k e^{-itE_k} \phi_k(x) \langle \phi_k | \psi(0) \rangle$$

# Equat. de Schrödinger en temps imaginaire

On passe en temps imaginaire :  $t \rightarrow -it$

On obtient l'équation de Schrodinger :

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

Solution formelle :

$$\psi(x,t) = e^{-tH} \psi(x,0)$$

ou plus explicitement :

$$\psi(x,t) = \sum_k e^{-tE_k} \phi_k(x) \langle \phi_k | \psi(0) \rangle$$

A grands "temps"  $t$  :

$$\psi(x,t) \underset{t \rightarrow +\infty}{\sim} \phi_0(x) + O[e^{-t(E_1-E_0)}]$$

# Equation de diffusion “généralisée”

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^d \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \psi(x, t) - V(x) \psi(x, t)$$

Cette équation a la forme d'une équation de diffusion “généralisée”.

Monte Carlo quantique = simulation de cette équation à l'aide de processus stochastiques

# Feynman-Kac avec diffusion libre I

$$\psi(x, t) = \langle x | e^{-tH} | \psi(t=0) \rangle$$

Introduisons  $t = N\tau$

$$e^{-tH} = e^{-\tau H} \dots e^{-\tau H}$$

En introduisant la résolution de l'identité entre chaque exponentielle, on obtient

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \int dx_0 \int dx_1 \dots \int dx_{N-1} \\ &\psi(x_0, t=0) \langle x_0 | e^{-\tau H} | x_1 \rangle \dots \langle x_{N-1} | e^{-\tau H} | x \rangle \end{aligned}$$

Formule de Trotter :  $e^{-\tau(A+B)} = e^{-\tau A} e^{-\tau B} + O[\tau^2]$  (A et B deux opérateurs)

$$\langle x_i | e^{-\tau H} | x_j \rangle \simeq \langle x_i | e^{\frac{\tau}{2} \nabla^2} | x_j \rangle e^{-\tau V(x_i)}$$

# Feynman-Kac avec diffusion libre II

Notons  $p(x_0 \rightarrow x, \tau)$  la quantité :  $\langle x | e^{\frac{\tau}{2} \nabla^2} | x_0 \rangle$

Il s'agit de la solution de l'équation de diffusion libre :

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \nabla^2 \psi(x, t)$$

avec :  $\psi(x, t = 0) = \delta(x - x_0)$

c'est à dire :

$$\psi(x, t) = p(x_0 \rightarrow x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}^d} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2t}}$$

# Feynman-Kac avec diffusion libre III

On a alors :  $\psi(x, t) = \int dx_0 \int dx_1 \dots \int dx_{N-1}$

$$\psi(x_0, t = 0) \prod_{i=0}^{N-1} p(x_i \rightarrow x_{i+1}, \tau) e^{-\tau \sum_{i=1}^{N-1} V(x_i)}$$

On a donc, en prenant la limite  $N \rightarrow \infty, \tau \rightarrow 0$  avec  $t = N\tau$  :

$$\psi(x, t) = \int dx_0 \psi(x_0, t = 0) \langle e^{-\int_0^t V[x(s)] ds} \rangle_{x(0)=x_0; x(t)=x}$$

où  $\langle \dots \rangle_{x(0)=x_0; x(t)=x}$  représente la moyenne sur toutes les trajectoires engendrées par  $p(x_i \rightarrow x_{i+1}, \tau)$  qui commencent en  $x_0$  en  $s = 0$  et finissent en  $x$  en  $s = t$ .

# Feynman-Kac avec diffusion libre IV

La probabilité de transition étant symétrique en espace on peut inverser le sens du temps et considérer que le point initial est  $x$ , on a alors la formule de Feynman-Kac suivante :

$$\psi(x, t) = \langle e^{-\int_0^t V[x(s)]ds} \psi(x(t), t = 0) \rangle_{x(0)=x}$$

et donc l'état fondamental : en prenant la limite  $t \rightarrow +\infty$

$$\phi_0(x) \sim \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle e^{-\int_0^t V[x(s)]ds} \psi(x(t), t = 0) \rangle_{x(0)=x}$$

# Trajectoires browniennes I

Les trajectoires browniennes sont très faciles à engendrer.  
Il faut simuler :

$$p(x_i \rightarrow x_{i+1}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}^d} e^{-\frac{(x_{i+1}-x_i)^2}{2\tau}}$$

Il s'agit d'un produit de gaussiennes INDEPENDANTES  
pour chaque coordonnées  $l = 1, d$  :

$$p(x_i \rightarrow x_{i+1}, \tau) = \prod_{l=1,d} \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-\frac{(x_{i+1}^l - x_i^l)^2}{2\tau}}$$

Les quantités  $(x_{i+1}^l - x_i^l) / \sqrt{\tau}$  sont interprétées comme des  
variables aléatoires normales (gaussiennes centrées) et in-  
dépendantes :  $\eta^l$ .

# Trajectoires browniennes II

On a donc :

$$x_{i+1}^l = x^l(t + \tau) = x^l(t) + \sqrt{\tau}\eta^l$$

Equation différentielle stochastique (EDS) discrétisée (équation de Langevin) associée au mouvement brownien libre (processus de Wiener)

Remarque : En pratique, engendrer des variables normales indépendantes est très facile, par exemple en utilisant l'algorithme de Box-Muller.

# Algorithme de Box-Muller

$$r = \sqrt{-2 \ln u_1}$$

$$\theta = 2\pi u_2$$

$u_1$  et  $u_2$  nombres aléatoires uniformes sur  $(0,1)$  (générateur de nombres aléatoires disponible dans toutes bibliothèques).

$$\eta_1 = r \cos(\theta)$$

$$\eta_2 = r \sin(\theta)$$

# Au-delà de la diffusion libre I

On veut réduire les fluctuations de  $V$  en introduisant un potentiel “écrané”.

Pour cela on introduit une fonction d'onde d'essai,  $\psi_T$ , qui sera une bonne approximation de  $\phi_0$ .

$$H = T + V = T + (V + E_T - H\psi_T/\psi_T) + (H\psi_T/\psi_T - E_T)$$

$$H = H_0 + (E_L(x) - E_T)$$

où  $E_L(x)$  est l'énergie locale :  $E_L(x) \equiv H\psi_T/\psi_T$ ,

$E_T$  une constante réelle arbitraire et  $H_0$  est construit tel que :

$$H_0\psi_T = E_T\psi_T$$

# Au-delà de la diffusion libre II

A partir de  $H_0 = T = -1/2\nabla^2$  on avait construit une processus de diffusion libre. Equation d'évolution (équation de diffusion ou de Fokker-Planck libre) :

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2}\nabla^2\psi(x,t)$$

A partir de  $H_0$  admettant  $\psi_T$  comme état fondamental, on construit une processus de diffusion plus général dont l'équation d'évolution (équation de Fokker-Planck) est donnée par :

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = L\psi(x,t)$$

$L$  (opérateur de Fokker-Planck) donné par :

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

$b(x)$  vecteur de dérive (drift) :  $b(x) = \nabla\psi_T/\psi_T$

# Interprétation du terme de dérive

Dans le cas où le vecteur dérive est constant (indépendant de  $x$ ) l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \nabla^2 \psi(x, t) - \nabla (b \psi(x, t))$$
 avec  $\psi(x, 0) = \delta(x - x_0)$   
peut-être résolue analytiquement, on obtient :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}^d} e^{-\frac{(x-x_0-bt)^2}{2t}}$$

En terme de mouvement brownien l'effet du terme supplémentaire est de faire dériver la position d'une quantité élémentaire  $b\tau$ . Quand  $b$  dépend de  $x$ , l'interprétation est conservée à l'ordre dominant en  $\tau$ .

La version discrétisée la plus simple de l'équation différentielle stochastique associée s'écrit alors pour chaque coordonnée  $l = 1, d$  :

$$x^l(t + \tau)^l = x^l(t) + b[x^l(t)]\tau + \sqrt{\tau}\eta^l$$

# Lien entre $L$ et $H_0$

Relation fondamentale :

$$L = \psi_T(E_T - H_0) \frac{1}{\psi_T}$$

Démonstration :

$$E_T - H_0 = \frac{1}{2} \nabla^2 \cdot - \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_T}{\psi_T} \text{ (déf. de } H_0)$$

$$L. = \psi_T(E_T - H_0) \frac{1}{\psi_T} = \frac{1}{2} \psi_T \nabla^2 \left( \frac{1}{\psi_T} \cdot \right) - \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_T}{\psi_T}$$

Introduisant  $b = \frac{\nabla \psi_T}{\psi_T}$ , on a les égalités suivantes :

$$\frac{1}{2} \psi_T \nabla^2 \left( \frac{1}{\psi_T} \cdot \right) = -\frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \psi_T}{\psi_T} + b^2 - \frac{1}{2} b \nabla \cdot + \frac{1}{2} \nabla^2 \cdot$$

$$\frac{\nabla^2 \psi_T}{\psi_T} = \frac{\nabla(\psi_T b)}{\psi_T} = b^2 + \nabla b$$

$\nabla(b \cdot) = \nabla b + b \cdot \nabla$  On obtient alors :

$$L. = \frac{1}{2} \nabla^2 \cdot - \nabla(b \cdot), \text{ CQFD}$$

# Lien entre $L$ et $H_0$

En utilisant la formule de Trotter :

$$\langle x_j | e^{-\tau H} | x_i \rangle \simeq \langle x_j | e^{-\tau(H_0 - E_T)} | x_i \rangle e^{-\tau(E_L(x_i) - E_T)}$$

avec :  $\langle x_j | e^{-\tau(H_0 - E_T)} | x_i \rangle = \langle x_j | e^{\tau \frac{1}{\psi_T} L \psi_T} | x_i \rangle$

or  $e^{\frac{1}{u} Au} = \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{1}{u} Au\right)^n = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{1}{u} A^n u = \frac{1}{u} e^A u$

d'où :

$$\langle x_j | e^{-\tau(H_0 - E_T)} | x_i \rangle = \frac{\psi_T(x_i)}{\psi_T(x_j)} \langle x_j | e^{\tau L} | x_i \rangle \quad (2)$$

Notons  $p(x_i \rightarrow x_j, t) \equiv \langle x_j | e^{tL} | x_i \rangle$ . Cette quantité est solution de l'équation de Fokker-Planck :

$$\frac{\partial}{\partial t} p = Lp \text{ avec } p(x_i \rightarrow x_j, t = 0) = \delta(x_i - x_j)$$

Comme on l'a déjà vu, à temps courts :

$$p(x_i \rightarrow x_j, \tau) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}^d} e^{-\frac{(x_j - x_i - b(x_i)\tau)^2}{2\tau}}$$

La quantité  $p(x_i \rightarrow x_j, t)$  peut être interprétée comme un probabilité de transition. En effet,

- $p(x_i \rightarrow x_j, t) \geq 0$

Dem : Vrai à temps courts, vrai à tous temps en utilisant :

$$\langle x | e^{tL} | y \rangle = \int dx_0 \int dx_1 \dots \int dx_{N-1} \langle x | e^{\tau L} | x_0 \rangle \dots \langle x_{N-1} | e^{\tau L} | y \rangle$$

- $\int dx_j p(x_i \rightarrow x_j, t) = 1$

Dem : Partant de Eq.(2) :

$$p(x_i \rightarrow x_j, t) = \frac{\psi_T(x_j)}{\psi_T(x_i)} \langle x_j | e^{-\tau(H_0 - E_T)} | x_i \rangle, \text{ on a}$$

$$\int dx_j p(x_i \rightarrow x_j, t) = \frac{1}{\psi_T(x_i)} \langle \psi_T | e^{-\tau(H_0 - E_T)} | x_i \rangle. \text{ Or}$$

$$e^{-\tau(H_0 - E_T)} \psi_T = \psi_T \text{ d'où l'intégrale vaut 1.}$$

**Propriété importante** : la densité stationnaire associée à l'équation de Fokker-Planck est donnée par :

$$\pi(x) = \frac{\psi_T^2}{\int dx \psi_T^2}$$

Ceci est obtenu très facilement à partir de la relation fondamentale entre  $L$  et  $E_T - H_0$ . En effet :  $L\psi_T^2 = \psi_T(E_T -$

$$H_0)\psi_T = 0$$

On a donc pour résumer la relation fondamentale suivante :

$$\langle x_i | e^{-\tau H} | x_j \rangle \simeq \frac{\psi_T(x_i)}{\psi_T(x_j)} p(x_i \rightarrow x_j, \tau) e^{-\tau(E_L(x_i) - E_T)}$$

En utilisant cette relation on peut effectuer les mêmes manipulations que précédemment avec le processus libre (seule différences :  $V \rightarrow E_L$ , probabilité de transition “driftée”).

$$\prod_{i=0}^{N-1} \langle x_i | e^{-\tau H} | x_{i+1} \rangle = \frac{\psi_T(x_0)}{\psi_T(x_N)} \prod_{i=0}^{N-1} p(x_i \rightarrow x_{i+1}, \tau) e^{-\tau \sum_i (E_L(x_i) - E_T)}$$

$$\phi_0(x) \sim \lim_{t \rightarrow \infty} \psi_T(x) \langle e^{-\int_0^t (E_L[x(s)] - E_T) ds} \rangle_{x(0)=x}$$

# Calcul de l'énergie I

Estimateur de l'énergie :

$$E_0 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\int dx \pi(x) E_L(x) \langle e^{-\int_0^t (E_L[x(s)] - E_T) ds} \rangle_{x(0)=x}}{\int dx \pi(x) \langle e^{-\int_0^t (E_L[x(s)] - E_T) ds} \rangle_{x(0)=x}}$$

c'est à dire :  $E_0 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle E_L(x(0)) e^{-\int_0^t (E_L[x(s)] - E_T) ds} \rangle}{\langle e^{-\int_0^t (E_L[x(s)] - E_T) ds} \rangle}$

Dem : En utilisant l'expression de  $\phi_0$  précédente, on a :

$$E_0 = \frac{\int dx \pi(x) E_L(x) \phi_0(x) / \psi_T(x)}{\int dx \pi(x) \phi_0(x) / \psi_T(x)}$$

or  $\pi(x) \sim \psi_T^2(x)$  d'où :

$$E_0 = \frac{\int dx \phi_0(x) H \psi_T(x)}{\int dx \phi_0(x) \psi_T(x)} \quad \text{Vrai car } H \text{ est un opérateur auto-adjoint}$$

(on peut faire agir  $H$  sur la fonction  $\phi_0$  à gauche) et  $H \phi_0(x) =$

$$E_0 \phi_0(x)$$

# Calcul de l'énergie II

En pratique, on utilise l'ergodicité (récurrence) du processus et on peut calculer les moyennes sur une seule trajectoire :

$$E_0 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T du E_L[x(u)] e^{-\int_u^{t+u} (E_L[x(s)] - E_T) ds}}{\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T du e^{-\int_u^{t+u} (E_L[x(s)] - E_T) ds}}$$

# Méthodes QMC à T=0

- **Pure Diffusion Monte Carlo** (PDMC) : la méthode que nous venons de présenter. Bien définie mathématiquement mais présence de grandes fluctuations à grands temps  $t$ . Elle nécessite de “bonnes” fonctions d’onde d’essai,  $\psi_T$ .
- **Diffusion Monte Carlo** (DMC) : la méthode “exacte” la plus populaire. Méthode moins bien contrôlée mathématiquement mais très robuste.
- **Variational Monte Carlo** (VMC). Méthode variationnelle très populaire.

# 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

- Cas particulier de ce qui précède. Les moyennes sont calculées à  $t = 0$

- Calcul de valeurs moyennes :

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

Dans le cas de l'énergie :

$$\frac{\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} = \langle E_L \rangle_{\Pi}$$

# VMC II

Comme on l'a vu la densité de probabilité,  $\psi_T^2$ , peut-être obtenue en utilisant l'équation différentielle stochastique associée à l'équation de Fokker-Planck.

En pratique, on utilise l'EDS + une étape supplémentaire d'acceptation/réjection de type Metropolis pour éliminer l'erreur de  $\tau$  fini sur les moyennes calculées.

# Algorithme de Metropolis le plus général

## RÈGLES POUR SIMULER $\Pi$

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

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

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

Dérivation dans : Cours : “Introduction aux simulations numériques”, <http://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/>

# Diffusion Monte Carlo (DMC)

La méthode consiste à introduire la partie “potentiel écranté” ( $E_L - E_T$ ) dans le processus de diffusion. Plus précisément, on considère le générateur infinitésimal :

$$L^* = \psi_T (E_T - H) \frac{1}{\psi_T}$$

c'est à dire :

$$L^* = L - (E_L(x) - E_T)$$

L'équation d'évolution s'écrit maintenant :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{2} \nabla^2 - \nabla(b(x)p) - (E_L(x) - E_T)p \text{ avec } p(x, 0) = \delta(x - x_0).$$

Attention ! cette équation d'évolution n'est plus une équation de diffusion (la probabilité totale n'est pas conservée, voir la suite).

# Interprétation

Le terme supplémentaire peut être simulé à l'aide d'un processus de mort-naissance. A petit temps  $\tau$  la solution associée à ce terme est en effet donnée par

$$f(x, t + \tau) \simeq f(x, t)e^{-(E_L(x) - E_T)\tau}$$

D'un point de vue pratique :

Le “marcheur” (particule) est déplacé en accord avec l'EDS associée à l'opérateur  $L$  puis il est copié un certain nombre de fois proportionnellement au facteur  $e^{-(E_L(x) - E_T)\tau}$ .

Densité stationnaire de ce processus :  $\Pi(x) = \frac{\psi_T(x)\phi_0(x)}{\int dx \psi_T(x)\phi_0(x)}$   
à condition que  $E_T = E_0$ . Pour vérifier ce résultat il suffit de vérifier que :  $L^*(\psi_T(x)\phi_0(x)) = 0$  A faire...

# DMC

Calcul de l'énergie :

$$\langle E_L \rangle_{\Pi} = \frac{\int dx \psi_T \phi_0 E_L}{\int dx \psi_T \phi_0} = \frac{\int dx \phi_0 H \psi_T}{\int dx \psi_T \phi_0} = E_0$$

Noter que dans le régime stationnaire (avec  $E_T = E_0$ ) la norme est conservée en moyenne :

$$N(t) \equiv \int dx f(x, t)$$

$$dN(t)/dt = \int dx \frac{\partial f}{\partial t} = \int dx Lf - (E_L - E_T) f$$

$$= - \int dx (E_L(x) - E_T) f$$

$$= \langle E_L(x) - E_T \rangle = 0 \text{ si } E_T = E_0$$

# Algorithme DMC

En pratique :

- Introduction d'une population de marcheurs

- Chaque marcheur subit l'étape :

-diffusion + dérive :  $x(t + \tau) = x(t) + b(x(t))\tau \sqrt{(\tau)}\eta$

-duplication :  $M = E[e^{-(E_L(x)-E_T(t))\tau} + u]$  où  $u$  nombre aléatoire uniforme entre (0,1) et  $E[[]] =$  partie entière. Ceci assure que

$$\langle M \rangle = \int du E[e^{-(E_L(x)-E_T(t))\tau} + u] = e^{-(E_L(x)-E_T(t))\tau}.$$

- La constante  $E_T(t + \tau)$  est ajustée pour que le nombre moyen de marcheurs reste à peu près constant, par exemple

$$E_T(t + \tau) = E_T(t) + k/\tau \ln\left[\frac{M(t)}{M(t+\tau)}\right] \text{ où } M(t) = \text{nombre de}$$

marcheurs à l'instant  $t$ .

# Fermions I

Jusqu'à maintenant nous avons supposé que  $\psi_T(x)$  avait un signe constant et ne s'annulait qu'à l'infini. Ceci est raisonnable car l'état fondamental d'un opérateur de Schroedinger vérifie une telle propriété.

Cet état fondamental sans signe est l'état fondamental physique pour les systèmes composés de bosons ou pour les systèmes composés de particules discernables. Pour les fermions (électrons, en particulier), cet état n'est pas physique.

D'un point de vue mathématique, il y a deux types d'électrons  $(\alpha, \beta)$ .

$$\phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_\alpha} | \vec{r}_{N_\alpha+1}, \dots, \vec{r}_{N_\alpha+N_\beta})$$

# Fermions II

$\phi_0$  doit être antisymétrique dans l'échange des coordonnées de deux électrons  $\alpha$  ou de deux électrons  $\beta$ .  
 $\Rightarrow \phi_0$  est un "état excité" de  $H$  et s'annule à distances finies.

Quand on choisit une fonction d'essai  $\psi_T$  antisymétrique, cette fonction s'annule à distances finies (sur les "variétés nodales") et la transformation de similarité fondamentale,  $L = \psi_T(E_T - H_0) \frac{1}{\psi_T}$ , est mal définie.

Le terme de dérive,  $b = \nabla \psi_T / \psi_T$ , diverge quand  $\psi_T$  s'annule et les noeuds représentent des barrières infiniment répulsives pour les marcheurs.

# Fermions III

En pratique : les marcheurs restent piégés dans les volumes délimités par les hypersurfaces nodales → le processus de diffusion se scindent donc en une juxtaposition de processus de type bosoniques (c'est à dire,  $\psi_T$  ne change pas de signe) et indépendants.

On résoud donc l'équation de Schrödinger dans chacun des sous-volumes  $V_i$  indépendamment les uns des autres.

$$H\phi_0 = E_0^{(i)}\phi_0 \quad x \in V_i$$

# Fermions IV

Tiling property (Ceperley, J.Stat. Phys 63,1237 (1991)) :  
En appliquant toutes les permutations possibles à un volume nodal quelconque d'une fonction d'onde fondamentale on couvre complètement l'espace de configuration.

→ les énergies fixed-node,  $E_0^{(i)}$  sont toutes égales

Propriétés variationnelles :

On peut montrer que :  $E_0^{FN} \geq E_0$

# Aparté mathématique

Validité de l'approche noeuds fixés (fixed-node) :

Est-ce qu'une simulation QMC dans l'approximation des noeuds fixés donne le minimum de l'énergie  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  sur l'ensemble des fonctions antisymétriques  $\Psi$  s'annulant aux noeuds de  $\psi_T$  ?

Jusqu'à maintenant considéré comme correct par les physiciens/chimistes...

Preuve mathématique présentée très récemment :  
E. Cancès, B. Jourdain, and T. Lelièvre "Quantum Monte Carlo simulations of fermions. A mathematical analysis of the fixed-node approximation, Preprint Cermics 2004-270.

# Au-delà de l'approximation des noeuds fixés

$\psi_T = \psi_T^+ - \psi_T^-$  fermionique

Méthode d'extraction de  $\phi_0$  :  $e^{-tH} \psi_T = e^{-tH} \psi_T^+ - e^{-tH} \psi_T^-$

A grand  $t$  (pour extraire le fondamental)

$$e^{-tH} \psi_T \sim e^{-tE_B} \phi_0^{Bose} - e^{-tE_B} \phi_0^{Bose} + \dots$$

Tous les termes bosoniques disparaissent et la contribution fermionique  $e^{-tE_F} \phi_0^{Fermi}$ , est exponentiellement petite par rapport aux termes bosoniques dominants.

→ Signal-sur-bruit exponentiellement mauvais

→ "Problème du signe"

# Relâchement des noeuds en quelques mots..

On choisit une fonction  $\psi$  qui ne s'annule pas. Par exemple :

$$\psi_G = |\psi_T| + \epsilon$$

On réécrit  $e^{-tH} |\psi_T\rangle$  sous la forme :

$$e^{-tH} |\psi_T\rangle = e^{-tH} \frac{1}{\psi_G} w \psi_G^2$$

$$w = \frac{\psi_T}{\psi_G} \quad (\sim \text{signe de } \psi_T).$$

On construit le processus associé à  $\psi_G$  :

$L = \psi_G (E_T - H_0) \frac{1}{\psi_G}$  et on obtient facilement :

$$E_0 = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle E_L[x(0)] w[x(0)] e^{-\int_0^t (E_L^G[x(s)] - E_T) ds} \rangle}{\langle w[x(0)] e^{-\int_0^t (E_L^G[x(s)] - E_T) ds} \rangle}$$

$$\text{avec } E_L^G = \frac{H\psi_G}{\psi_G}.$$