

# Optimisation de fonctions d'onde explicitement corrélées par minimisation de l'énergie en Monte Carlo quantique.

Julien Toulouse, Cyrus Umrigar

Cornell Theory Center, **Cornell University**, Ithaca, New York, USA.

Courriel : [toulouse@tc.cornell.edu](mailto:toulouse@tc.cornell.edu)

Page internet : [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/)

J. Toulouse and C. J. Umrigar, physics/0701039.

C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella and R. G Hennig, cond-mat/0611094.

Janvier 2007

- 1 Monte Carlo quantique (QMC)
- 2 Méthodes d'optimisation de fonctions d'onde
- 3 Exemple d'optimisation sur la molécule  $C_2$
- 4 Conclusions

- 1 Monte Carlo quantique (QMC)
- 2 Méthodes d'optimisation de fonctions d'onde
- 3 Exemple d'optimisation sur la molécule  $C_2$
- 4 Conclusions

# Monte Carlo variationnel (VMC)

Une méthode pour évaluer des intégrales multidimensionnelles

Par exemple, l'énergie

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{R} \left( \frac{H(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \right) \Psi(\mathbf{R})^2$$

# Monte Carlo variationnel (VMC)

Une méthode pour évaluer des intégrales multidimensionnelles

Par exemple, l'énergie

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{R} \left( \frac{H(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \right) \Psi(\mathbf{R})^2 = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \frac{H(\mathbf{R}_k)\Psi(\mathbf{R}_k)}{\Psi(\mathbf{R}_k)} = \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle$$

$M$  points  $\mathbf{R}_k$  échantillonnage  
par Metropolis

# Monte Carlo variationnel (VMC)

Une méthode pour évaluer des intégrales multidimensionnelles

Par exemple, l'énergie

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{R} \left( \frac{H(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})}{\Psi(\mathbf{R})} \right) \Psi(\mathbf{R})^2 = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \frac{H(\mathbf{R}_k)\Psi(\mathbf{R}_k)}{\Psi(\mathbf{R}_k)} = \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle$$

$M$  points  $\mathbf{R}_k$  échantillonnage  
par Metropolis

Avantage : **possibilité d'utiliser une  $\Psi(\mathbf{R})$  explicitement corrélée**

En pratique, 2 types d'erreur :

- **erreur systématique** due à la fonction d'onde approchée
- **incertitude statistique** due à l'échantillonnage fini

# Monte Carlo diffusionnel (DMC)

L'idée de base : diffusion en temps imaginaire  $\tau = i t$

$$\Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R}) \xleftarrow{e^{-\tau \hat{H}} (\tau \rightarrow \infty)} \Psi(\mathbf{R})$$

↑  
échantillonnage

# Monte Carlo diffusionnel (DMC)

L'idée de base : diffusion en temps imaginaire  $\tau = i t$

$$\psi_{\text{exact}}(\mathbf{R}) \xleftarrow{e^{-\tau \hat{H}} (\tau \rightarrow \infty)} \psi(\mathbf{R})$$

échantillonnage

mais :

**problème du signe** : “converge” vers l'état fondamental *bosonique* !

# Monte Carlo diffusionnel (DMC)

L'idée de base : diffusion en temps imaginaire  $\tau = i t$

$$\psi_{\text{exact}}(\mathbf{R}) \xleftarrow{e^{-\tau \hat{H}} (\tau \rightarrow \infty)} \psi(\mathbf{R})$$

↑  
échantillonnage

mais :

**problème du signe** : “converge” vers l'état fondamental *bosonique* !

En pratique : approximation des noeuds fixes

$$\psi_{\text{DMC}}(\mathbf{R}) \xleftarrow{e^{-\tau \hat{H}} (\tau \rightarrow \infty)} \psi(\mathbf{R})$$

↑  
diffusion en laissant fixe  
la surface nodale de  $\psi(\mathbf{R})$

↑  
échantillonnage

# Fonction d'onde d'essai

## Fonction d'onde Jastrow-Slater standard

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{p}) = J(\mathbf{R}; \alpha) \sum_{i=1}^{N_{\text{CSF}}} c_i C_i(\mathbf{R}; \lambda)$$

- $J(\mathbf{R}; \alpha)$  = **facteur de Jastrow** (avec termes e-e, e-n, e-e-n)
- $C_i(\mathbf{R}; \lambda)$  = **fonction de configuration (CSF)** = combinaison linéaire de déterminants de Slater déterminée par la symétrie spatiale et de spin.

# Fonction d'onde d'essai

## Fonction d'onde Jastrow-Slater standard

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{p}) = J(\mathbf{R}; \boldsymbol{\alpha}) \sum_{i=1}^{N_{\text{CSF}}} c_i C_i(\mathbf{R}; \boldsymbol{\lambda})$$

- $J(\mathbf{R}; \boldsymbol{\alpha})$  = **facteur de Jastrow** (avec termes e-e, e-n, e-e-n)
- $C_i(\mathbf{R}; \boldsymbol{\lambda})$  = **fonction de configuration (CSF)** = combinaison linéaire de déterminants de Slater déterminée par la symétrie spatiale et de spin.

Les déterminants de Slater sont construits avec des orbitales développées dans une base (localisée) mono-électronique :

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{basis}}} \lambda_{k\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$

# Fonction d'onde d'essai

## Fonction d'onde Jastrow-Slater standard

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{p}) = J(\mathbf{R}; \alpha) \sum_{i=1}^{N_{\text{CSF}}} c_i C_i(\mathbf{R}; \lambda)$$

- $J(\mathbf{R}; \alpha)$  = **facteur de Jastrow** (avec termes e-e, e-n, e-e-n)
- $C_i(\mathbf{R}; \lambda)$  = **fonction de configuration (CSF)** = combinaison linéaire de déterminants de Slater déterminée par la symétrie spatiale et de spin.

Les déterminants de Slater sont construits avec des orbitales développées dans une base (localisée) mono-électronique :

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{\text{basis}}} \lambda_{k\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$

Paramètres  $\mathbf{p}$  à optimiser : **paramètres du Jastrow**  $\alpha$ ,  
**coefficients des CSFs**  $\mathbf{c}$  et **coefficients des orbitales**  $\lambda$ .

# Optimisation de la fonction d'onde

Important pour VMC et DMC car

- réduction de l'erreur systématique
- réduction de l'incertitude statistique

# Optimisation de la fonction d'onde

Important pour VMC et DMC car

- réduction de l'erreur systématique
- réduction de l'incertitude statistique

**Comment optimiser ?**

Avant : minimisation de la variance de l'énergie locale

$$\sigma^2 = \langle E_L(\mathbf{R})^2 \rangle - \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle^2$$

- OK pour le facteur de Jastrow
- mais ne marche pas bien pour la partie déterminantale

Aujourd'hui, mieux : **minimisation l'énergie**  $\langle E_L(\mathbf{R}) \rangle$

- l'énergie est un meilleur critère d'optimisation
- marche bien pour tous les paramètres

- 1 Monte Carlo quantique (QMC)
- 2 Méthodes d'optimisation de fonctions d'onde**
- 3 Exemple d'optimisation sur la molécule  $C_2$
- 4 Conclusions

# Paramétrisation de la fonction d'onde

- paramètres du Jastrow  $\alpha$  et coefficients des CSFs  $\mathbf{c}$  : pas de difficulté
- coefficients des orbitales  $\lambda$  sont redondants  $\implies$  **mauvaise paramétrisation**

## Paramétrisation de la fonction d'onde

- paramètres du Jastrow  $\alpha$  et coefficients des CSFs  $\mathbf{c}$  : pas de difficulté
- **coefficients des orbitales  $\lambda$**  sont redondants  $\implies$  **mauvaise paramétrisation**

Nouvelle paramétrisation des orbitales  $\lambda \rightarrow \kappa$  (à la MCSCF)

$$|\Psi(\mathbf{p})\rangle = \hat{J}(\alpha) e^{\hat{\kappa}(\kappa)} \sum_{i=1}^{N_{\text{CSF}}} c_i |C_i\rangle$$

où  $\hat{\kappa}(\kappa)$  est le générateur des **rotations dans l'espace des orbitales** (occupées et virtuelles) :

$$\hat{\kappa}(\kappa) = \sum_{k < l} \kappa_{kl} \left( \hat{E}_{k \rightarrow l} - \hat{E}_{l \rightarrow k} \right)$$

et  $\hat{E}_{k \rightarrow l} = \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{l\uparrow} + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{l\downarrow}$  est l'opérateur d'excitation singulet.

# Paramétrisation de la fonction d'onde

Nouvelle paramétrisation des orbitales  $\lambda \rightarrow \kappa$  (à la MCSCF)

$$|\Psi(\mathbf{p})\rangle = \hat{J}(\alpha) e^{\hat{\kappa}(\kappa)} \sum_{i=1}^{N_{\text{CSF}}} c_i |C_i\rangle$$

où  $\hat{\kappa}(\kappa)$  est le générateur des **rotations dans l'espace des orbitales** (occupées et virtuelles) :

$$\hat{\kappa}(\kappa) = \sum_{k < l} \kappa_{kl} \left( \hat{E}_{k \rightarrow l} - \hat{E}_{l \rightarrow k} \right)$$

et  $\hat{E}_{k \rightarrow l} = \hat{a}_{k\uparrow}^\dagger \hat{a}_{l\uparrow} + \hat{a}_{k\downarrow}^\dagger \hat{a}_{l\downarrow}$  est l'opérateur d'excitation singulet.

## Avantages

- paramétrisation non-redondante
- orthonormalisation des orbitales préservée

# Minimisation de l'énergie en VMC

Nous avons travaillé sur 3 méthodes

# Minimisation de l'énergie en VMC

Nous avons travaillé sur 3 méthodes

- **méthode de Newton**

$$E(\mathbf{p}) \approx E(\mathbf{p}^0) + \sum_i \frac{\partial E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i} \Delta p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i \partial p_j} \Delta p_i \Delta p_j$$

# Minimisation de l'énergie en VMC

Nous avons travaillé sur 3 méthodes

- **méthode de Newton**

$$E(\mathbf{p}) \approx E(\mathbf{p}^0) + \sum_i \frac{\partial E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i} \Delta p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i \partial p_j} \Delta p_i \Delta p_j$$

- **méthode linéaire**

$$\Psi(\mathbf{p}) \approx \Psi(\mathbf{p}^0) + \sum_i \frac{\partial \Psi(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i} \Delta p_i$$

⇒ diagonalisation de  $\hat{H}$  dans la base  $\{\Psi(\mathbf{p}^0), \frac{\partial \Psi(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i}\}$

$$\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = \mathbf{E} \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}$$

# Minimisation de l'énergie en VMC

Nous avons travaillé sur 3 méthodes

- **méthode de Newton**

$$E(\mathbf{p}) \approx E(\mathbf{p}^0) + \sum_i \frac{\partial E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i} \Delta p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i \partial p_j} \Delta p_i \Delta p_j$$

- **méthode linéaire**

$$\Psi(\mathbf{p}) \approx \Psi(\mathbf{p}^0) + \sum_i \frac{\partial \Psi(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i} \Delta p_i$$

⇒ diagonalisation de  $\hat{H}$  dans la base  $\{\Psi(\mathbf{p}^0), \frac{\partial \Psi(\mathbf{p}^0)}{\partial p_i}\}$

$$\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = E \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}$$

- **méthode perturbative**

résolution approchée de  $\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = E \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}$  par une théorie de perturbation non-orthogonale

# Méthode d'optimisation de Newton

- Développement de l'énergie à l'ordre 2 en  $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p} - \mathbf{p}^0$  :

$$E^{[2]}(\mathbf{p}) = E_0 + \sum_i g_i \Delta p_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} h_{ij} \Delta p_i \Delta p_j$$

où  $E_0 = E(\mathbf{p}^0)$ ,  $g_i = \partial E(\mathbf{p}^0)/\partial p_i$  et  $h_{ij} = \partial^2 E(\mathbf{p}^0)/\partial p_i \partial p_j$ .

- Minimisation de l'énergie donne  $\Delta \mathbf{p}$  :

$$\min_{\mathbf{p}} E^{[2]}(\mathbf{p}) \implies \Delta \mathbf{p} = -\mathbf{h}^{-1} \cdot \mathbf{g}$$

- simple mais **nécessite bon estimateurs pour gradient  $\mathbf{g}$  et hessien  $\mathbf{h}$**

# Méthode d'optimisation de Newton : estimateurs QMC

- **Gradient :**

$$g_i = 2 \left[ \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right]$$

**Principe de zéro variance :**  $\Psi_0(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R}) \implies$   
 $\forall \mathbf{R}, E_L(\mathbf{R}) = E_{\text{exact}} \implies \forall \mathbf{R}, \mathbf{g} = 0 \implies \forall \mathbf{R}, \Delta \mathbf{p} = 0$

# Méthode d'optimisation de Newton : estimateurs QMC

- **Gradient :**

$$g_i = 2 \left[ \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right]$$

**Principe de zéro variance :**  $\Psi_0(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R}) \implies$   
 $\forall \mathbf{R}, E_L(\mathbf{R}) = E_{\text{exact}} \implies \forall \mathbf{R}, \mathbf{g} = 0 \implies \forall \mathbf{R}, \Delta \mathbf{p} = 0$

- **Hessien :** Lin, Zhang et Rappe (JCP 2000)

$$\begin{aligned} h_{ij} = & 2 \left[ \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right. \\ & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \\ & \left. - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_j - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_i \right] \\ & + 2 \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,j}(\mathbf{R}) \right\rangle \end{aligned}$$

# Méthode d'optimisation de Newton : estimateurs QMC

- **Hessien** : Umrigar et Filippi (PRL 2005), Sorella (PRB 2005)

$$\begin{aligned}
 h_{ij} = 2 & \left[ \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right. \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R}) \Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R}) \Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R}) \Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R}) \Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \\
 & \left. - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_j - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_i \right] \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,j}(\mathbf{R}) \right\rangle \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,i}(\mathbf{R}) \right\rangle
 \end{aligned}$$

# Méthode d'optimisation de Newton : estimateurs QMC

- **Hessien** : Umrigar et Filippi (PRL 2005), Sorella (PRB 2005)

$$\begin{aligned}
 h_{ij} = & 2 \left[ \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right. \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \\
 & \left. - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_j - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_i \right] \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,j}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{L,j}(\mathbf{R}) \rangle \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,i}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{L,i}(\mathbf{R}) \rangle
 \end{aligned}$$

⇒ **forte réduction des fluctuations**

# Méthode d'optimisation de Newton : estimateurs QMC

- **Hessien** : Umrigar et Filippi (PRL 2005), Sorella (PRB 2005)

$$\begin{aligned}
 h_{ij} = & 2 \left[ \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_{ij}(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \right. \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_L(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_L(\mathbf{R}) \rangle \\
 & \left. - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_j - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle g_i \right] \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,j}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{L,j}(\mathbf{R}) \rangle \\
 & + \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} E_{L,i}(\mathbf{R}) \right\rangle - \left\langle \frac{\Psi_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \langle E_{L,i}(\mathbf{R}) \rangle
 \end{aligned}$$

⇒ forte réduction des fluctuations

- **Stabilisation** :  $h_{ij} \rightarrow h_{ij} + a \delta_{ij}$  avec  $a \geq 0$

# Méthode d'optimisation linéaire

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta \mathbf{p}$  :

$$|\Psi^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\Psi_i\rangle$$

où  $|\Psi_0\rangle = |\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle$  et  $|\Psi_i\rangle = \partial|\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle/\partial p_i$ .

# Méthode d'optimisation linéaire

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta \mathbf{p}$  :

$$|\Psi^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\Psi_i\rangle$$

où  $|\Psi_0\rangle = |\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle$  et  $|\Psi_i\rangle = \partial|\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle/\partial p_i$ .

- Minimisation de l'énergie  $\implies$  **équation aux valeurs propres** :

$$\min_{\mathbf{p}} \frac{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle} \implies \boxed{\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = E \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}}$$

où  $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$  et  $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$  pour  $i, j \geq 0$ , et  $\Delta p_0 = 1$ .

# Méthode d'optimisation linéaire

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta \mathbf{p}$  :

$$|\Psi^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\Psi_i\rangle$$

où  $|\Psi_0\rangle = |\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle$  et  $|\Psi_i\rangle = \partial|\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle/\partial p_i$ .

- Minimisation de l'énergie  $\implies$  **équation aux valeurs propres** :

$$\min_{\mathbf{p}} \frac{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle} \implies \boxed{\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = E \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}}$$

où  $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$  et  $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$  pour  $i, j \geq 0$ , et  $\Delta p_0 = 1$ .

- Mise à jour des paramètres :  $\mathbf{p}^0 \rightarrow \mathbf{p}^0 + \Delta \mathbf{p}$  ???

# Méthode d'optimisation linéaire

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta \mathbf{p}$  :

$$|\Psi^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\Psi_i\rangle$$

où  $|\Psi_0\rangle = |\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle$  et  $|\Psi_i\rangle = \partial|\Psi(\mathbf{p}^0)\rangle/\partial p_i$ .

- Minimisation de l'énergie  $\implies$  **équation aux valeurs propres** :

$$\min_{\mathbf{p}} \frac{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) | \Psi^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle} \implies \boxed{\mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{p} = E \mathbf{S} \cdot \Delta \mathbf{p}}$$

où  $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$  et  $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle$  pour  $i, j \geq 0$ , et  $\Delta p_0 = 1$ .

- Mise à jour des paramètres :  $\mathbf{p}^0 \rightarrow \mathbf{p}^0 + \Delta \mathbf{p}$  **???** **NON**

# Méthode d'optimisation linéaire

- Le développement de Taylor dépend de la normalisation de la fonction d'onde :  $|\bar{\Psi}(\mathbf{p})\rangle = N(\mathbf{p})|\Psi(\mathbf{p})\rangle$ . Un choix raisonnable est

$$\langle \bar{\Psi}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}(\mathbf{p}) \rangle = 1$$

qui donne des dérivées orthogonales à  $|\Psi_0\rangle$  :

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = |\Psi_i\rangle - S_{i0}|\Psi_0\rangle$$

# Méthode d'optimisation linéaire

- Le développement de Taylor dépend de la normalisation de la fonction d'onde :  $|\bar{\Psi}(\mathbf{p})\rangle = N(\mathbf{p})|\Psi(\mathbf{p})\rangle$ . Un choix raisonnable est

$$\langle \bar{\Psi}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}(\mathbf{p}) \rangle = 1$$

qui donne des dérivées orthogonales à  $|\Psi_0\rangle$  :

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = |\Psi_i\rangle - S_{i0}|\Psi_0\rangle$$

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta\mathbf{p}$  :

$$|\bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\bar{\Psi}_i\rangle$$

# Méthode d'optimisation linéaire

- Le développement de Taylor dépend de la normalisation de la fonction d'onde :  $|\bar{\Psi}(\mathbf{p})\rangle = N(\mathbf{p})|\Psi(\mathbf{p})\rangle$ . Un choix raisonnable est

$$\langle \bar{\Psi}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}(\mathbf{p}) \rangle = 1$$

qui donne des dérivées orthogonales à  $|\Psi_0\rangle$  :

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = |\Psi_i\rangle - S_{i0}|\Psi_0\rangle$$

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta\mathbf{p}$  :

$$|\bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\bar{\Psi}_i\rangle$$

- Minimisation de l'énergie  $\implies$  **équation aux valeurs propres** :

$$\min_{\mathbf{p}} \frac{\langle \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle} \implies \boxed{\bar{\mathbf{H}} \cdot \Delta\mathbf{p} = E \bar{\mathbf{S}} \cdot \Delta\mathbf{p}}$$

# Méthode d'optimisation linéaire

- Le développement de Taylor dépend de la normalisation de la fonction d'onde :  $|\bar{\Psi}(\mathbf{p})\rangle = N(\mathbf{p})|\Psi(\mathbf{p})\rangle$ . Un choix raisonnable est

$$\langle \bar{\Psi}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}(\mathbf{p}) \rangle = 1$$

qui donne des dérivées orthogonales à  $|\Psi_0\rangle$  :

$$|\bar{\Psi}_i\rangle = |\Psi_i\rangle - S_{i0}|\Psi_0\rangle$$

- Développement de la fonction d'onde à l'ordre 1 en  $\Delta\mathbf{p}$  :

$$|\bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p})\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \geq 1} \Delta p_i |\bar{\Psi}_i\rangle$$

- Minimisation de l'énergie  $\implies$  **équation aux valeurs propres** :

$$\min_{\mathbf{p}} \frac{\langle \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) | \hat{H} | \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle}{\langle \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) | \bar{\Psi}^{[1]}(\mathbf{p}) \rangle} \implies \boxed{\bar{\mathbf{H}} \cdot \Delta\mathbf{p} = E \bar{\mathbf{S}} \cdot \Delta\mathbf{p}}$$

- Mise à jour des paramètres :  $\mathbf{p}^0 \rightarrow \mathbf{p}^0 + \Delta\mathbf{p}$  **OK**

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

et si on utilise les estimateurs

$$\bar{H}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{H(\mathbf{R}) \bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \quad \text{et} \quad \bar{S}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle$$

**non-symétrique !**

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

et si on utilise les estimateurs

$$\bar{H}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{H(\mathbf{R}) \bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \quad \text{et} \quad \bar{S}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle$$

**non-symétrique !**

alors  $\Delta \mathbf{p}$  est déterminé avec une variance zéro.

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

et si on utilise les estimateurs

$$\bar{H}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{H(\mathbf{R}) \bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \quad \text{et} \quad \bar{S}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle$$

**non-symétrique !**

alors  $\Delta \mathbf{p}$  est déterminé avec une variance zéro.

En pratique, cet estimateur non-symétrique pour  $\bar{H}_{ij}$  réduit les fluctuations sur  $\Delta \mathbf{p}$  de 1 à 2 ordres de grandeur.

# Méthode d'optimisation linéaire : estimateurs QMC

- **Principe zéro variance** de Nightingale et *al.* (PRL 2001) :

Si  $\sum_{i \geq 0} \Delta p_i \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}) = \Psi_{\text{exact}}(\mathbf{R})$ , c'est-à-dire

$$\frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) H(\mathbf{R}_k) \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{\Psi}_i(\mathbf{R}_k) E \sum_{j \geq 0} \Delta p_j \bar{\Psi}_j(\mathbf{R}_k)$$

et si on utilise les estimateurs

$$\bar{H}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{H(\mathbf{R}) \bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle \quad \text{et} \quad \bar{S}_{ij} = \left\langle \frac{\bar{\Psi}_i(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \frac{\bar{\Psi}_j(\mathbf{R})}{\Psi_0(\mathbf{R})} \right\rangle$$

**non-symétrique !**

alors  $\Delta \mathbf{p}$  est déterminé avec une variance zéro.

En pratique, cet estimateur non-symétrique pour  $\bar{H}_{ij}$  réduit les fluctuations sur  $\Delta \mathbf{p}$  de 1 à 2 ordres de grandeur.

- **Stabilisation** :  $\bar{H}_{ij} \rightarrow \bar{H}_{ij} + a \delta_{ij} (1 - \delta_{i0})$  avec  $a \geq 0$ .

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**
- Partition de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

$$\text{où } \hat{H}^{(0)} = \sum_{i,j \geq 0} E_i |\bar{\Psi}_i\rangle (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \langle \bar{\Psi}_j| \text{ et } E_i = \bar{H}_{ii} / \bar{S}_{ii}.$$

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**

- Partition de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

où  $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i,j \geq 0} E_i |\bar{\Psi}_i\rangle (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \langle \bar{\Psi}_j|$  et  $E_i = \bar{H}_{ii} / \bar{S}_{ii}$ .

- Solution à l'ordre 1 :

$$\Delta p_i^{(1)} = -\frac{1}{E_i - E_0} \sum_{j \geq 1} (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \bar{H}_{j0}$$

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**

- Partition de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

où  $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i,j \geq 0} E_i |\bar{\Psi}_i\rangle (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \langle \bar{\Psi}_j|$  et  $E_i = \bar{H}_{ii} / \bar{S}_{ii}$ .

- Solution à l'ordre 1 :

$$\Delta p_i^{(1)} = -\frac{1}{E_i - E_0} \sum_{j \geq 1} (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \bar{H}_{j0}$$

identique à *perturbative EFP* de Scemama et Fillipi (PRB 2006) !

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**

- Partition de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

où  $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i,j \geq 0} E_i |\bar{\Psi}_i\rangle (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \langle \bar{\Psi}_j|$  et  $E_i = \bar{H}_{ii} / \bar{S}_{ii}$ .

- Solution à l'ordre 1 :

$$\Delta p_i^{(1)} = -\frac{1}{E_i - E_0} \sum_{j \geq 1} (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \bar{H}_{j0}$$

identique à *perturbative EFP* de Scemama et Fillipi (PRB 2006) !

- Approximations pour le dénominateur  $E_i - E_0 \implies$  **méthode peu coûteuse**

# Méthode d'optimisation perturbative

- Solution approchée de l'équation aux valeurs propres de la méthode linéaire par une **théorie de perturbation non-orthogonale**

- Partition de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

où  $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i,j \geq 0} E_i |\bar{\Psi}_i\rangle (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \langle \bar{\Psi}_j|$  et  $E_i = \bar{H}_{ii} / \bar{S}_{ii}$ .

- Solution à l'ordre 1 :

$$\Delta p_i^{(1)} = -\frac{1}{E_i - E_0} \sum_{j \geq 1} (\bar{\mathbf{S}}^{-1})_{ij} \bar{H}_{j0}$$

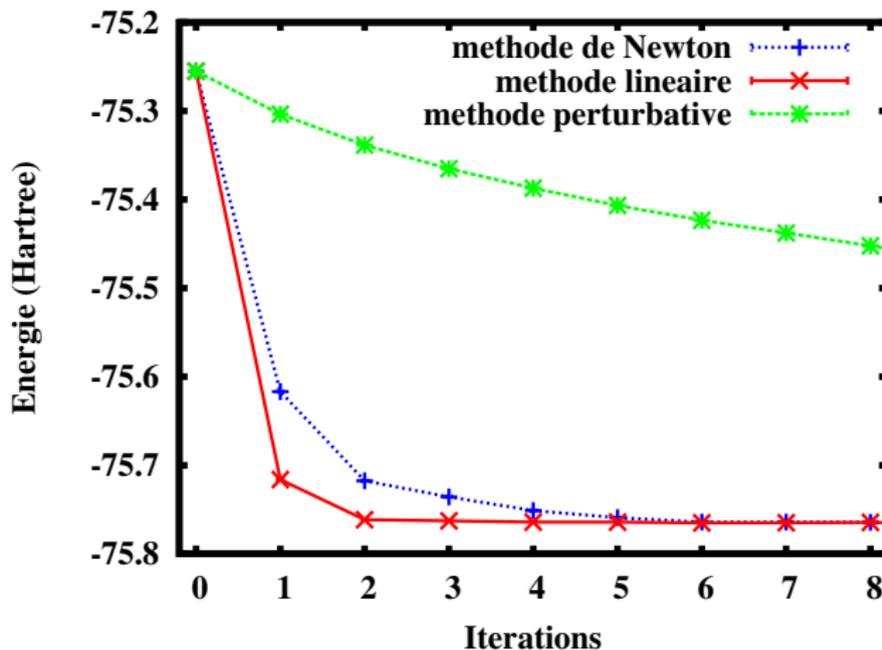
identique à *perturbative EFP* de Scemama et Fillipi (PRB 2006) !

- Approximations pour le dénominateur  $E_i - E_0 \implies$  **méthode peu coûteuse**
- **Stabilisation** :  $E_i - E_0 \rightarrow E_i - E_0 + a$  avec  $a \geq 0$ .

- 1 Monte Carlo quantique (QMC)
- 2 Méthodes d'optimisation de fonctions d'onde
- 3 Exemple d'optimisation sur la molécule  $C_2$**
- 4 Conclusions

# Optimisation du facteur de Jastrow

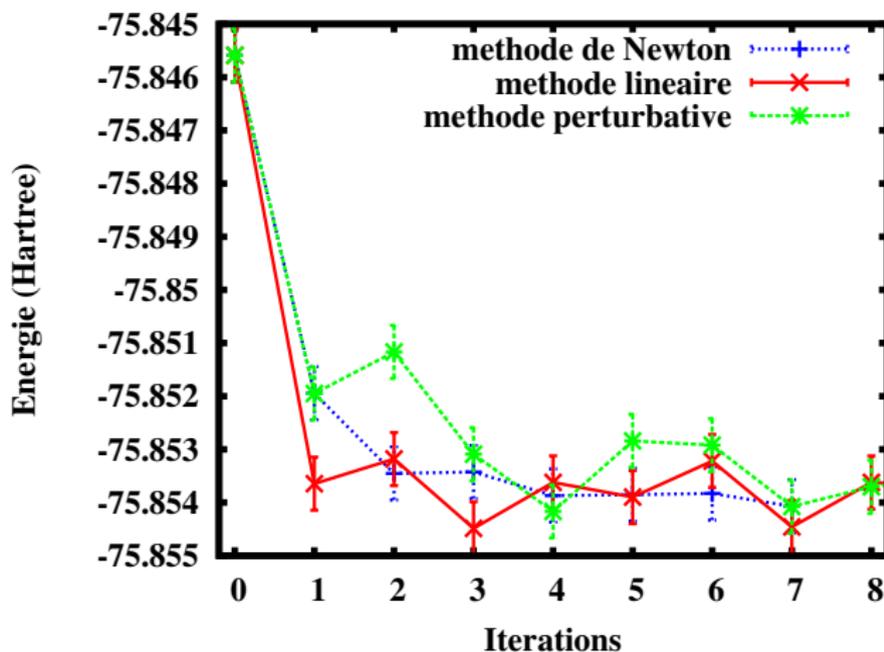
Pour la molécule  $C_2$  (24 paramètres) :



⇒ **méthode de Newton** et **méthode linéaire** sont très efficaces

# Optimisation des coefficients des déterminants

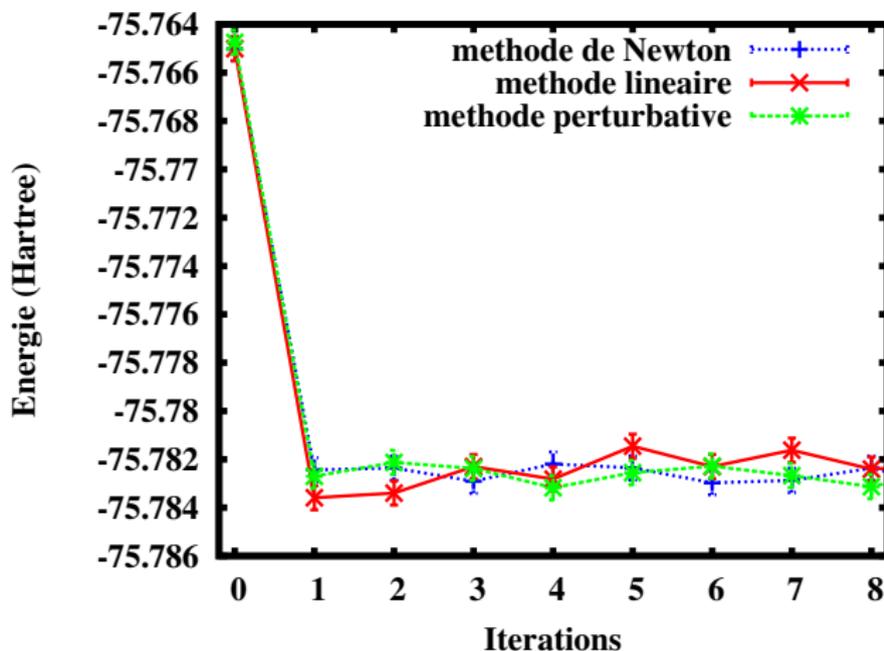
Pour la molécule  $C_2$  (49 paramètres) :



⇒ **méthode linéaire** converge en une itération

# Optimisation des orbitales

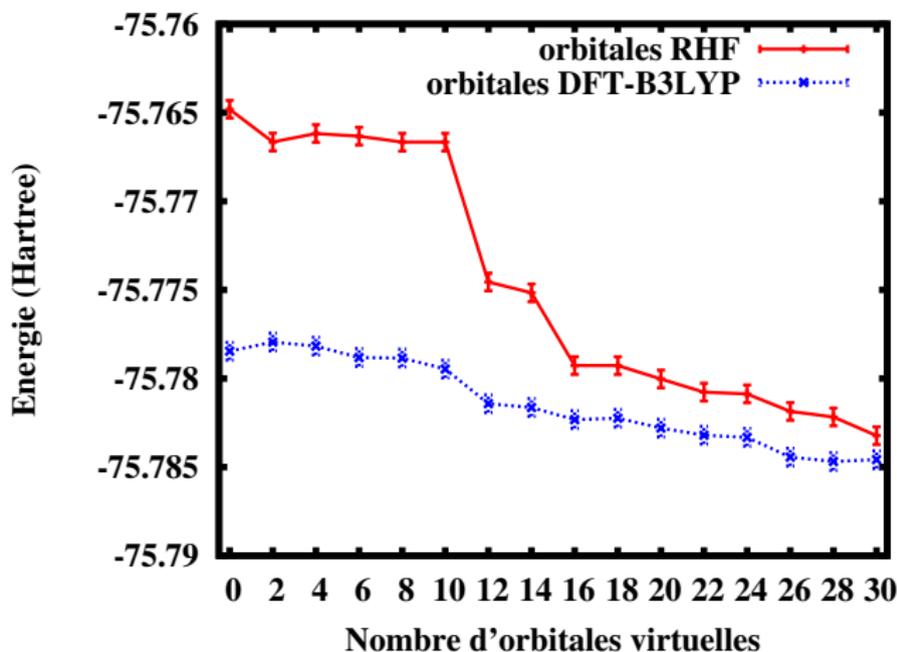
Pour la molécule  $C_2$  (44 paramètres) :



⇒ les 3 méthodes sont très efficaces

# Optimisation des orbitales : combien faut-il de virtuelles ?

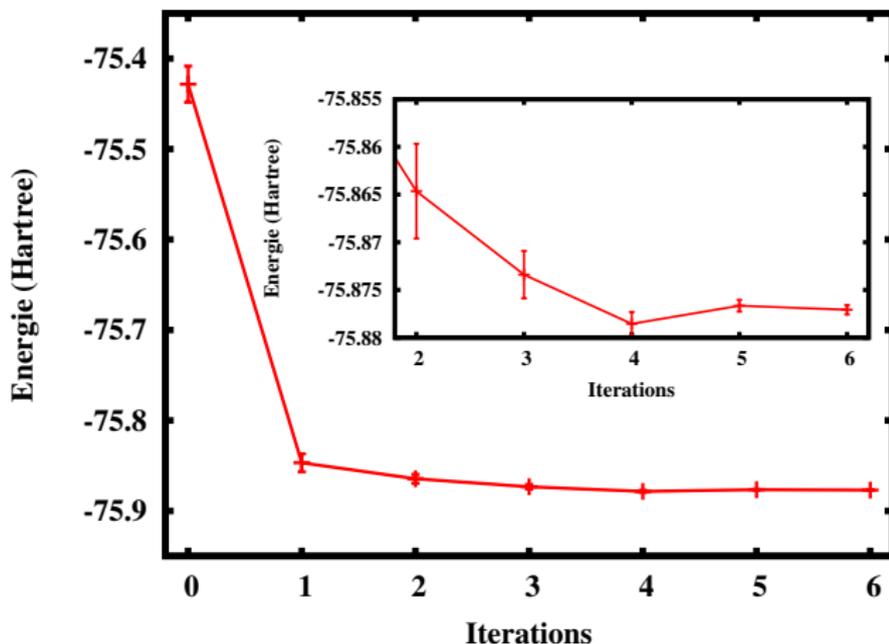
Pour la molécule  $C_2$  :



⇒ convergence lente

# Optimisation simultanée de tous les paramètres

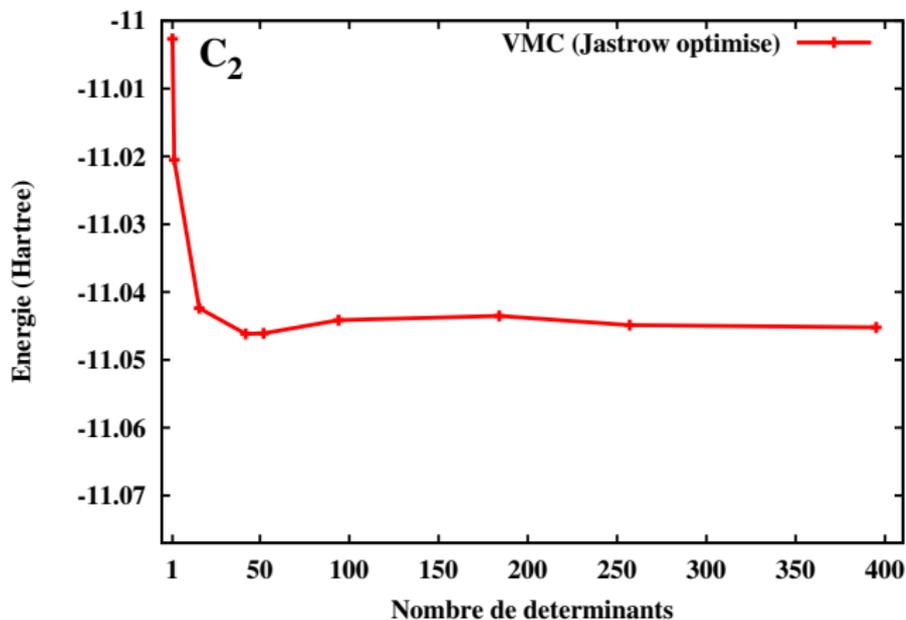
Pour la molécule  $C_2$  (137 paramètres) avec la **méthode linéaire** :



⇒ L'énergie converge avec une précision d'environ  $10^{-3}$  Hartree en 4 itérations

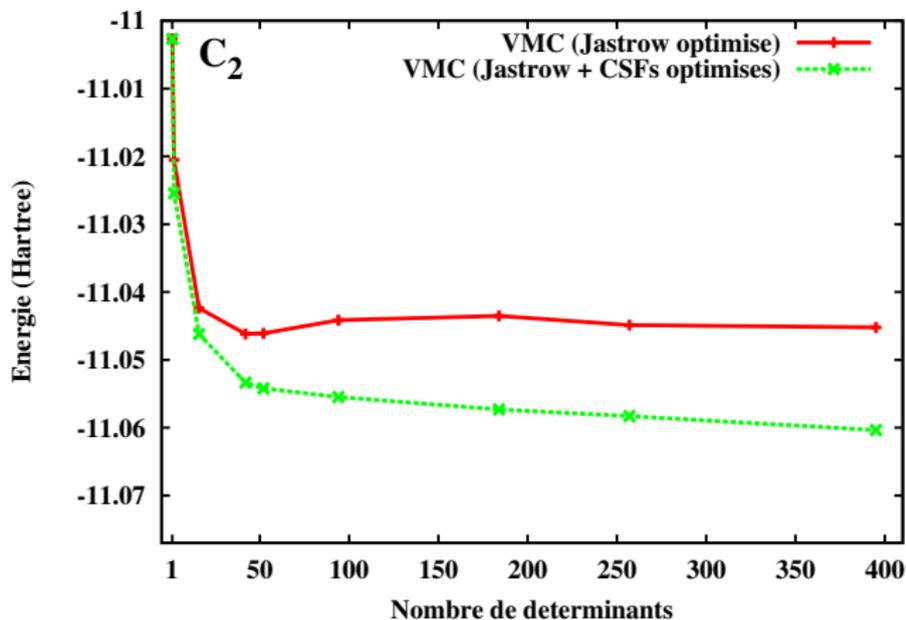
# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la molécule  $C_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow**  $\times$  **CAS(8,14) tronquées** :



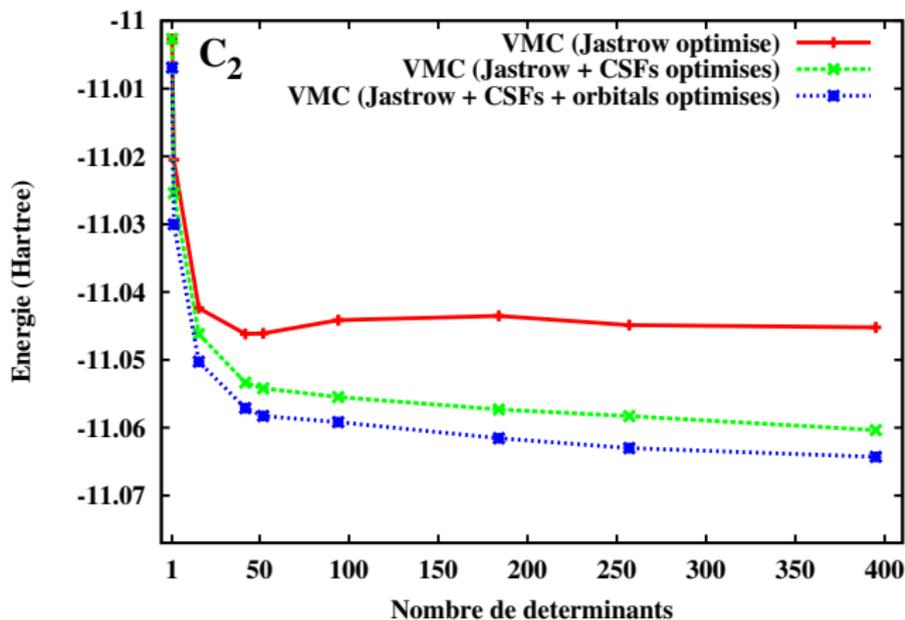
# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la molécule  $C_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow**  $\times$  **CAS(8,14) tronquées** :



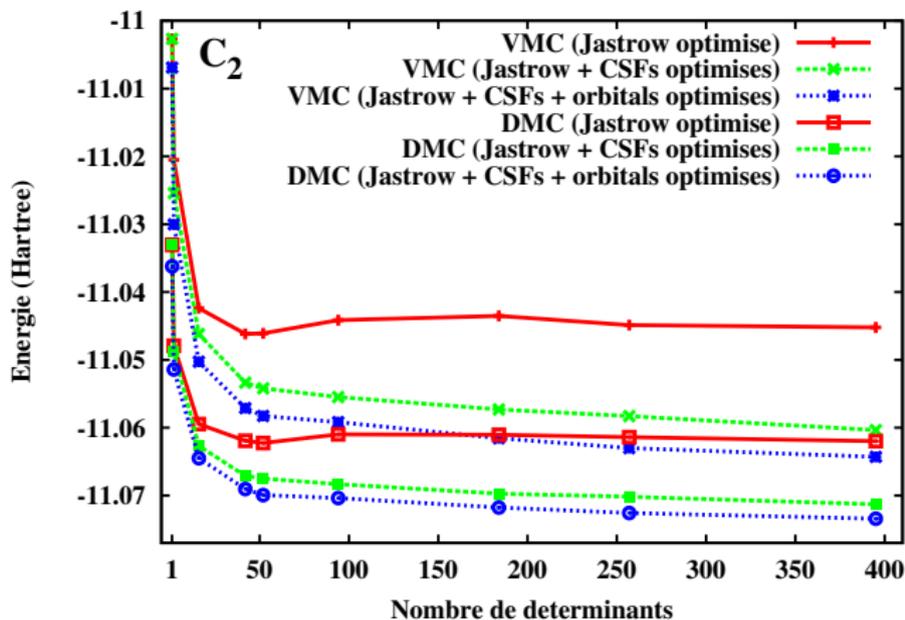
# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la molécule  $C_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow**  $\times$  **CAS(8,14) tronquées** :



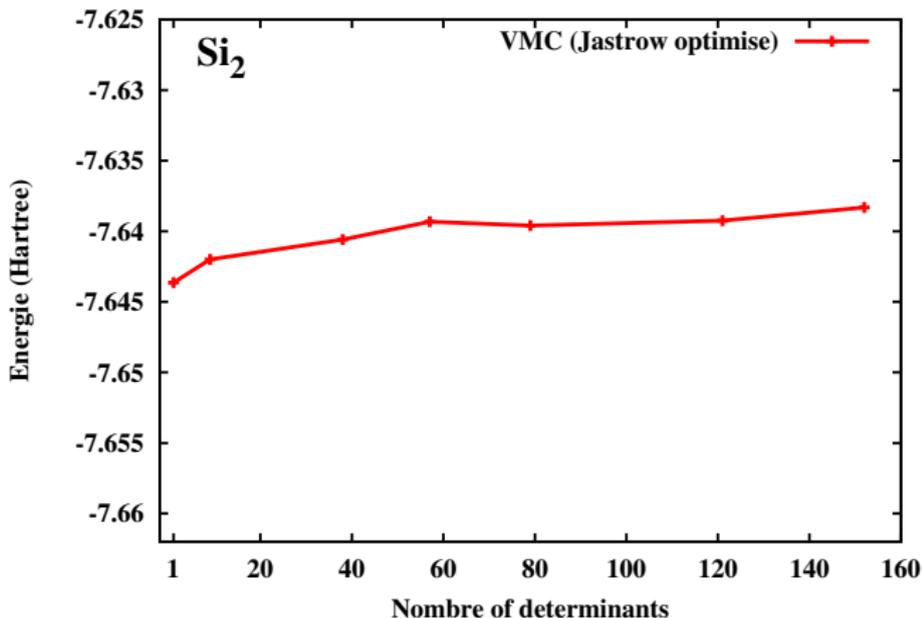
# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la molécule  $C_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow**  $\times$  **CAS(8,14) tronquées** :



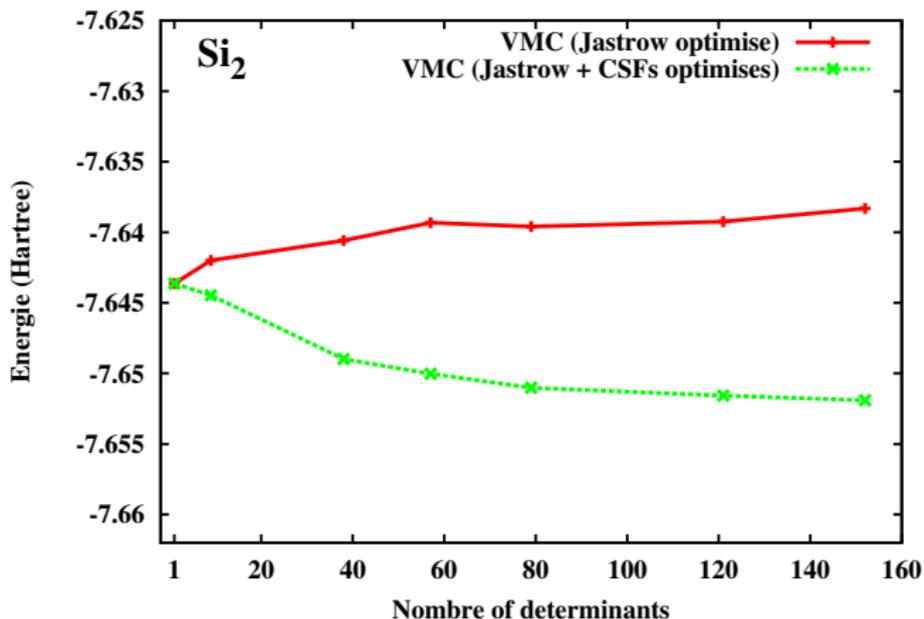
# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la **molécule  $\text{Si}_2$** , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow-Slater tronquées** :



# Amélioration systématique de la fonction d'onde

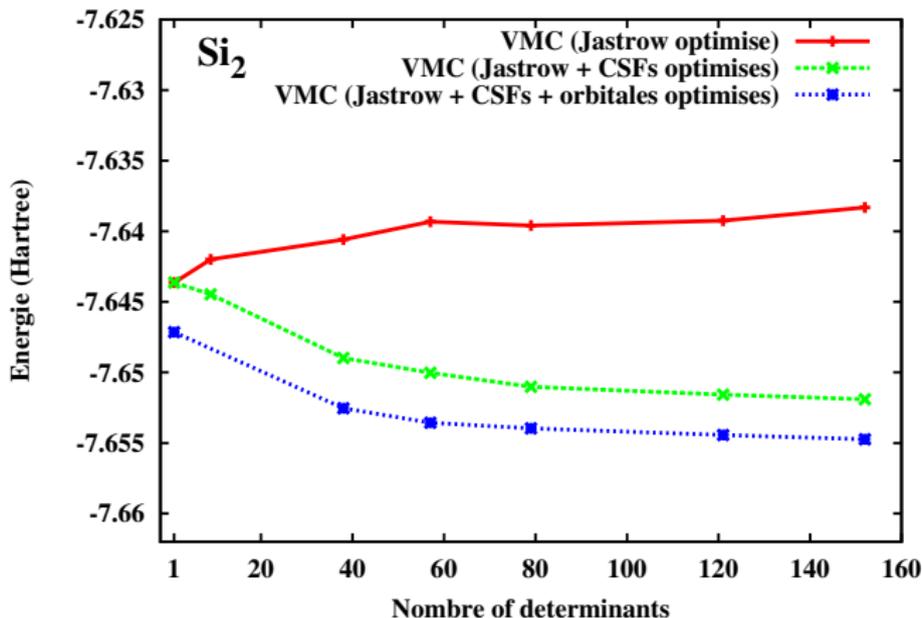
Pour la molécule  $\text{Si}_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow-Slater tronquées** :



⇒ Il est important d'optimiser en QMC les coefficients des CSFs

# Amélioration systématique de la fonction d'onde

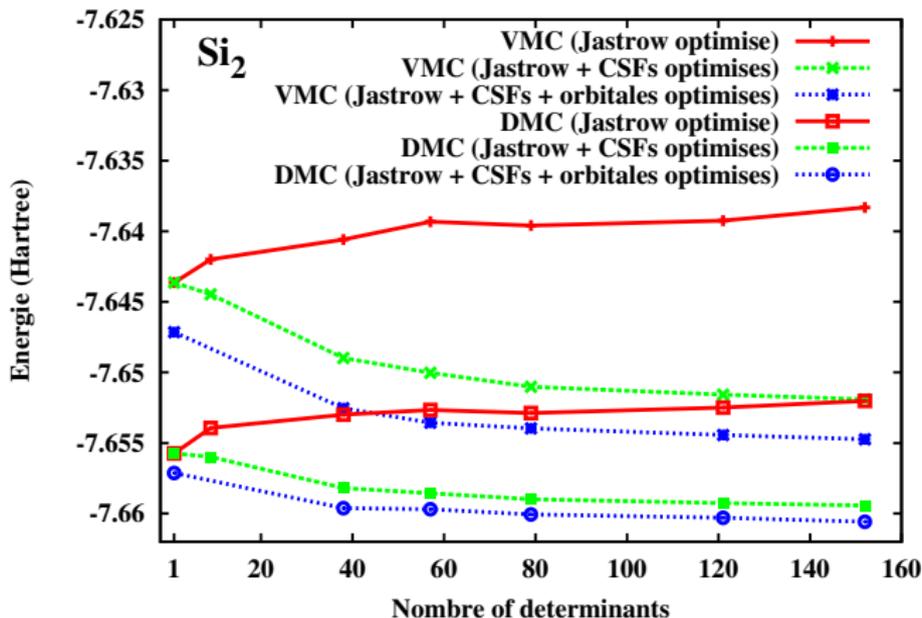
Pour la **molécule  $\text{Si}_2$** , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow-Slater tronquées** :



⇒ Il est important d'optimiser en QMC les coefficients des CSFs

# Amélioration systématique de la fonction d'onde

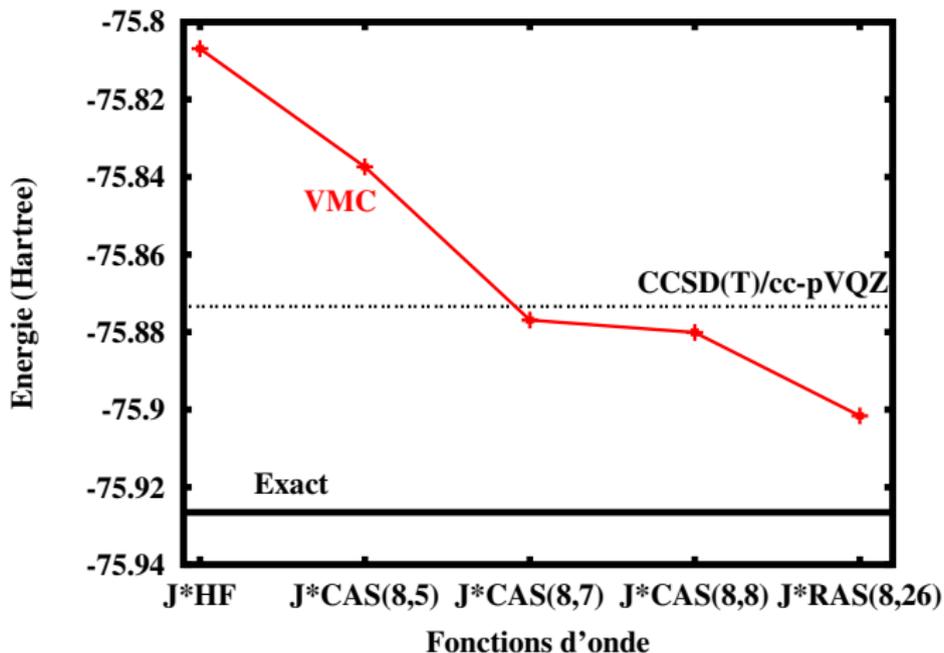
Pour la molécule  $\text{Si}_2$ , avec un pseudo-potentiel, série de **fonctions d'onde Jastrow-Slater tronquées** :



⇒ Il est important d'optimiser en QMC les coefficients des CSFs

# Amélioration systématique de la fonction d'onde

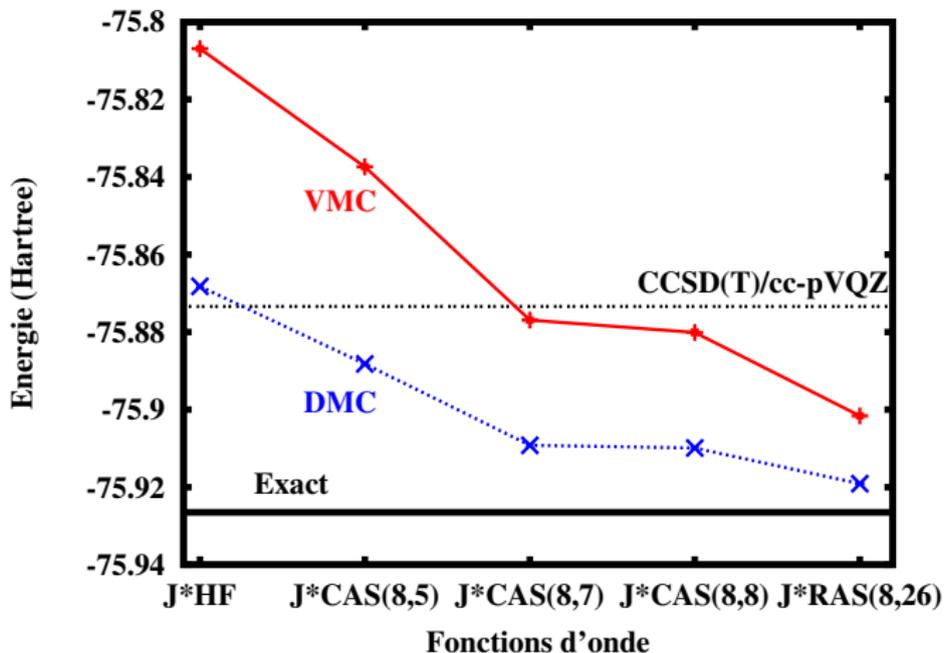
Pour la molécule  $C_2$  : Jastrow, coefficients des CSFs et orbitales optimisées simultanément :



⇒ Amélioration systématique de l'énergie **VMC**

# Amélioration systématique de la fonction d'onde

Pour la molécule  $C_2$  : Jastrow, coefficients des CSFs et orbitales optimisées simultanément :



⇒ Amélioration systématique de l'énergie **VMC** et **DMC** !

# L'énergie de dissociation

Pour la molécule  $C_2$ , avec un **pseudo-potentiel**, et des **fonctions d'onde moléculaires et atomiques consistantes** :

Fonctions d'onde		Energie de dissociation (eV)
moléculaires	atomiques	
J × déterminant	J × déterminant	5.70(1)
J × CAS(8,8)	J × CAS(4,4)	6.39(1)
J × CAS(8,10)	J × CAS(4,5)	6.37(1)
J × CAS(8,14)	J × CAS(4,7)	6.38(1)
J × CAS(8,18)	J × CAS(4,9)	6.36(1)
<b>Exact</b>		<b>6.36(2)</b>

# L'énergie de dissociation

Pour la molécule  $C_2$ , avec un **pseudo-potentiel**, et des **fonctions d'onde moléculaires et atomiques consistantes** :

Fonctions d'onde		Energie de dissociation (eV) DMC
moléculaires	atomiques	
J × déterminant	J × déterminant	5.70(1)
J × CAS(8,8)	J × CAS(4,4)	6.39(1)
J × CAS(8,10)	J × CAS(4,5)	6.37(1)
J × CAS(8,14)	J × CAS(4,7)	6.38(1)
J × CAS(8,18)	J × CAS(4,9)	6.36(1)
<b>Exact</b>		<b>6.36(2)</b>

⇒ **Précision chimique (1 kcal/mol = 0.04 eV) atteinte dès J × CAS(8,8)**

- 1 Monte Carlo quantique (QMC)
- 2 Méthodes d'optimisation de fonctions d'onde
- 3 Exemple d'optimisation sur la molécule  $C_2$
- 4 Conclusions**

# Conclusions et perspectives

## Résumé

- **Méthodes efficaces d'optimisation de fonctions d'onde** par minimisation de l'énergie en VMC
- **Amélioration systématique** en VMC et DMC

## Perspectives

- méthode d'optimisation hybride combinant le meilleur de chaque méthode
- optimisation des exposants des fonctions de base
- optimisation de fonctions d'onde en DMC

**Page internet : [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/)**

J. Toulouse and C. J. Umrigar, physics/0701039.

C. J. Umrigar, J. Toulouse, C. Filippi, S. Sorella, R. G Hennig, cond-mat/0611094.