

用变分 Monte Carlo 方法处理分子*

黄宏新 钟子宜

曹泽星

(湖南师范大学化学系, 长沙 410081) (厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 对变分量子 Monte Carlo 方法提出了一种新算法: 将传统的 Hartree-Fock 方法与量子 Monte Carlo 方法有机结合在一起, 导出了“局部能”的解析式; 使用了一种新的分子相关函数和新的随机数发生器. 我们用这个新算法计算了 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 、 F_2 分子的基态和 CH_2 分子的 3B_1 、 1A_1 态的能量. 计算结果表明, 这个新算法在精度和统计误差两个方面比一般 VMC 过程都要好得多.

关键词: 量子 Monte Carlo 方法, 相关函数, 局部能, 随机数

量子 Monte Carlo(QMC) 方法已成功地应用于量子化学领域, 对 QMC 法的评述请参考文献 [1-3]. QMC 方法是一种通过随机行走, 随机取样技术求解 Schrödinger 方程的方法 [4-6]. 它的缺点在于存在统计误差, 而且随着体系的增大, 统计误差迅速增大. 前人和本文作者曾为此作过许多工作, 如重要性取样 [4]、改进试探函数 [5]、改进优化方法 [6] 等等, 尽管如此, 这一问题目前依然存在.

本文提出了一种新的变分量子 Monte Carlo(VMC) 算法, 它包括如下几部份: (I) 将 Hartree-Fock(H-F) 方法与 QMC 方法有机结合起来, 形成一个新的算法; (II) 导出了局部能的解析式; (III) 推广了一个高精度的分子相关函数; (IV) 提出了专用于 QMC 方法的伪随机数“3-D”检验标准, 并给出了符合这一标准的伪随机数发生器的编写原理. 我们用这一新算法处理了 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 、 F_2 分子的基态和 CH_2 分子的 3B_1 、 1A_1 态的能量, 获得了 83-99% 的相关能, 统计误差为 0.001-0.003. 可见这一新算法能得到与最好的 CI 计算相比拟的结果, 更重要的是统计误差随体系增大而明显增大的缺点得到了有效地克服.

1 算法

H-F 方法是量子化学领域中常用的方法, 能准确计算体系 97% 以上的能量. 但由于波函数中不显含相关函数 $U(r_{ij})$, 因此不能计算相关能, 至使它在处理若干化学、物理问题时精度不够. QMC 中的变分 Monte Carlo 方法, 理论基础是变分法, 从本质上讲, H-F 方法和 VMC 方法是自洽的两个方法, 因此有理由相信: 对于一个体系, 如果先用 H-F 方法处理, 准确计算出 97% 以上的能量, 然后再用随机方法 (VMC 方法) 处理剩余的 (3% 以下) 能量, 精度将大为提高.

为了计算一个体系的总能量, H-F 方法和 VMC 方法给出如下公式:

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_D | H | \Psi_D \rangle}{\langle \Psi_D | \Psi_D \rangle}; \quad E_V = \frac{\langle \Psi_V | H | \Psi_V \rangle}{\langle \Psi_V | \Psi_V \rangle} \quad (1)$$

1996-12-23 收到初稿, 1997-03-31 收到修改稿. 联系人: 黄宏新. * 湖南省教委科研基金资助项目

这里 H 是体系的 Hamilton 算符, Ψ_D 是 H-F 方法的波函数; 而 Ψ_V 是 VMC 方法中使用的试探函数, 一般取: $\Psi_V = \Psi_D \cdot U$; 这里 U 是相关函数. 我们用 VMC 方法直接计算这两个能量值的差:

$$\Delta E = E_V - E_{HF} = \frac{\langle \Psi_V | H | \Psi_V \rangle}{\langle \Psi_V | \Psi_V \rangle} - \frac{\langle \Psi_D | H | \Psi_D \rangle}{\langle \Psi_D | \Psi_D \rangle} \quad (2)$$

这是一个相关取样方法, 因为 E_V 和 E_{HF} 是两个相关的物理量, 而 E_{HF} 是准确积分出来的; 根据相关取样原理, ΔE 的统计误差将小于 E_V 的统计误差. 从物理上说, 计算两个相关物理量的差比计算物理量本身要精确得多, 这一原理已被前人使用过, 例如分子势能曲线的计算^[7]. 但前人相关取样参考点的值是用 QMC 方法求出来的, 参考点本身就有统计误差, 因此这种相关取样的做法只能保证“第二点”的数值与参考点的数值有相同的“涨落性”. 本文选择的参考点是 H-F 方法的准确计算值, 本身没有统计误差. 因此, 可以说本算法是 QMC 相关取样技术的一个创新, 为了计算 (2) 式, 我们按混合密度函数 $(\Psi_V \Psi_D / \int \Psi_V \Psi_D d\tau)$ 取样 N 个构型, 可以得到

$$\Delta E = \frac{1}{N} \sum_C [(\Psi_V^{-1} H \Psi_V) W_V - (\Psi_D^{-1} H \Psi_D) W_D]_C \quad (3)$$

这里 N 为构型数, 求和由 1 加到 N , 而

$$W_V = \frac{\Psi_V / \Psi_D}{\frac{1}{N} \sum_C [\Psi_V / \Psi_D]_C}; \quad W_D = \frac{\Psi_D / \Psi_V}{\frac{1}{N} \sum_C [\Psi_D / \Psi_V]_C} \quad (4)$$

分别是 Ψ_V 和 Ψ_D 对应的权重. 由 (2)、(3)、(4) 式可知, ΔE 中的随机项和 H-F 项完全处于对等的地位, 这两者在“涨落性”的总和方面比较一致, 正相关性好, 因此统计误差大为减小.

2 局部能的解析式

2.1 几个预备公式

预备公式 1 若 $f = f(\dots x_i, y_i, z_i \dots)$, 其中 x_i, y_i, z_i 表示 i 电子的坐标, f 为任意品优函数. 显然,

$$\frac{\partial^2 \ln f}{\partial x_i^2} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i^2} - \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \quad (5)$$

预备公式 2 若 $|B|$ 为 n 阶行列式, 它是由 n 条分子轨道经过 n 个电子的坐标赋值后形成的; 设分子轨道是由 t 个原子轨道线性组合而成, 则分子轨道系数矩阵 C 是 $n \times t$ 阶矩阵; 原子轨道矩阵 A 是 $t \times n$ 阶矩阵, 它是由 t 个原子轨道经过 n 个电子的坐标赋值后形成的; 原子轨道的一阶、二阶 x 方向偏导数矩阵分别记为 H 和 W , 它们也都是 $t \times n$ 阶的矩阵. 可以证明

$$\frac{1}{|B|} \frac{\partial |B|}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^n (CA)_{ik}^{-1} (CH)_{ki}; \quad \frac{1}{|B|} \frac{\partial^2 |B|}{\partial x_i^2} = \sum_{k=1}^n (CA)_{ik}^{-1} (CW)_{ki} \quad (6)$$

式中 (CA) 为 C 乘以 A 后形成的矩阵, $(CA)_{ik}^{-1}$ 表示逆矩阵 $(CA)^{-1}$ 的第 i 行第 k 列的元素...

预备公式 3 设体系有 m 个电子, i, j 两个电子之间的相关因子为 $f_{ij} = f(r_{ij})$, 体系总的相关因子 $g = \sum_{i < j} f_{ij} = 0.5 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_{ij}$; 注意到 g 中只有 f_{kj} 和 f_{ik} 才与 k 电子的坐标有关, 于是有

$$\frac{\partial g}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial f_{ki}}{\partial x_k} \right); \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} = \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^2 f_{ki}}{\partial x_i^2} \right) \quad (7)$$

这里我们已令 $f_{ji} \equiv f_{ij}$; $f_{ii} \equiv 0$; $\partial f_{kk}/\partial x_k \equiv \partial^2 f_{kk}/\partial x_k^2 \equiv 0$.

2.2 局部能的解析式

为了叙述方便,不妨设体系为有 $2n$ 个电子的闭壳层电子,则试探函数一般形式为: $\Psi = D \uparrow \cdot D \downarrow \cdot U$; 这里 $D \uparrow$ ($D \downarrow$) 表示自旋向上(向下)的 n 阶行列式,其组成见预备公式 2. U 的形式为 $U = \exp(g)$; g 为总相关因子,其组成见预备公式 3. 由预备公式 1 容易得到

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 [\ln D \uparrow + \ln D \downarrow + \ln U]}{\partial x_i^2} + \left[\frac{\partial [\ln D \uparrow + \ln D \downarrow + \ln U]}{\partial x_i} \right]^2 \quad (8)$$

这里 x_i 是电子 i 的 x 坐标; $D(\uparrow)$ 仅与前 n 个电子的坐标有关, $D(\downarrow)$ 仅与后 n 个电子的坐标有关; U 则与 $2n$ 个电子的坐标有关. 为了叙述方便,不妨假定 $i \leq n$; 再使用预备公式 1, 上式简化为

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} = \frac{1}{D \uparrow} \frac{\partial^2 D \uparrow}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} + \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{D \uparrow} \frac{\partial D \uparrow}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \quad (9)$$

根据局部能的定义 $E_L = H\Psi/\Psi$ 和 (9) 式, 可以得到

$$E_L = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2 D \uparrow}{D \uparrow} + \sum_{i=n+1}^{2n} \frac{\nabla_i^2 D \downarrow}{D \downarrow} + \sum_{i=1}^{2n} \nabla_i^2 g + \sum_{i=1}^{2n} (\vec{\nabla}_i g) \cdot (\vec{\nabla}_i g) \right. \\ \left. + 2 \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\vec{\nabla}_i D \uparrow}{D \uparrow} \right) \cdot (\vec{\nabla}_i g) + \sum_{i=n+1}^{2n} \left(\frac{\vec{\nabla}_i D \downarrow}{D \downarrow} \right) \cdot (\vec{\nabla}_i g) \right] \right\} + V \quad (10)$$

这里 ∇_i^2 为 i 电子的 Laplace 算符, $\vec{\nabla}_i$ 为 i 电子的三维梯度算符, V 是体系的势能函数. (10) 式就是局部能的解析式, 要计算该式, 必须计算 $\vec{\nabla}_i g, \vec{\nabla}_i D \uparrow / D \uparrow$ 等量, 这些量均可由预备公式 2、3 不难得到.

3 高精度的相关函数

QMC 过程中常用的相关函数是 Jastow 函数^[4] 这种相关函数, 在 VMC 过程中只能得到 20-60% 的相关能, 原因是可变参数太少(仅一个). 要得到 80% 以上的相关能, 必须使用更精确的相关函数, 以克服试探函数中行列式部分与相关因子部分“一头大, 一头小”的缺点.

对于一个两电子原子(离子), 仅有三个独立变量 r_1 、 r_2 、 r_{12} ; 因此可取 r_1 、 r_2 、 r_{12} 的四阶 Pade 函数作为相关函数^[7]:

$$U = \exp \left[\frac{P(\{a\}, r_{12}, s_{12}, t_{12})}{1 + P(\{b\}, r_{12}, s_{12}, t_{12})} \right] \quad (11)$$

这里 $s_{12} = r_1 + r_2$, $t_{12} = r_1 - r_2$, P 是一个 r 、 s 、 t 的完全四阶多项式. (a). (b) 是多项式的系数. 波函数的反对称要求使得 t 的奇次幂前的系数全为 0, 因此多项式简化为 21 项. 这是一个非常精确的相关函数, 对两电子一核体系可得到 99.99% 的相关能^[7].

分子是多电子、多核体系, 由于 Pauli 原理不允许三个或三个以上的电子同时出现在空间某点, 因此分子的奇点情况独立存在的只有如下几种: (a) 一个电子靠拢一个核; (b) 两个电子互相靠拢; (c) 两个电子同时靠拢一个核. 注意到这三种情况都被 (11) 式所考虑, 所以分子的相关

函数可以由两电子一核相关函数的线性组合来逼近, 于是, 我们令

$$U = \prod_{\alpha} \prod_{i < j} \exp \left[\frac{P(\{a\}, r_{i,j}, s_{i,j}^{\alpha}, t_{i,j}^{\alpha})}{1 + P(\{b\}, r_{i,j}, s_{i,j}^{\alpha}, t_{i,j}^{\alpha})} \right] \quad (12)$$

这里 α 标志核, i, j 标志电子. 我们的计算表明, 这种形式的分子相关函数能使相关能的百分比提高到 80-99%. 顺便指出, 我们推广的这种相关函数是目前 VMC 过程中精度最高的相关函数.

4 高质量的伪随机数发生器

(0-1) 之间均匀分布的随机数 (伪随机数) 是 QMC 过程的基础, 它的质量好坏直接关系到计算结果的可信性和精确性. 数学上对伪随机数有一整套检验方法, 如矩检验、均匀性检验、独立性检验等等. 考虑到 QMC 过程是电子在三维空间 10^6-10^7 次随机行走, 还考虑到随机数的均匀性是积分运算最重要的指标, 因此我们对该过程中使用的伪随机数提出两条非常严格的检验标准:

<a> 周期必须大于 10^8 ; 有非常好的“3-D 均匀性”. 所谓“3-D 均匀性”检验, 作法如下:
 <1> 取 3×10^6 个伪随机数 $y_i (i=1, 2, 3 \dots 3 \times 10^6)$; <2> 对三元组 (y_i, y_{i+1}, y_{i+2}) 作测试; 将区间 (0~1) 十等分, 根据组中变量各属区间上的第几段, 将这些三元组放入 1000 个“盒子”中, 如果随机数是真正随机的, 那么每一个三元组放入“盒子”的机会均等, 对三元组在“盒子”中的分布进行“ χ^2 检验”. 我们检验过六种伪随机数子程序, 结果都不满意, 有的甚至非常糟糕; 值得指出, 这六个子程序都经过常规检验, 质量是合格的, 检验结果见表 1. 我们使用的伪随机数子程序是根据 Knuth 的理论^[6] 自编而成的. 由混合同余法, 产生随机数的公式为

$$y_{n+1} = ay_n + c \pmod{M} \quad (13)$$

Knuth 由数论得到参数 a, c 最优取值为

$$\left. \begin{aligned} a \pmod{8} &= 5 \\ M/100 < a < M - \sqrt{M} \\ c/M &\approx 1/2 - \sqrt{3}/6 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

M 的值在 32 位计算机上为 2^{32} . 用这些参数编出的随机数子程序周期为 $2^{31} \approx 10^9$, “3-D χ^2 检验”完全合格.

5 计算结果及讨论

该算法的计算过程大致为: (I) 对体系进行 H-F 计算, 得到 Ψ_D 和 E_{HF} ; (II) 令 $\Psi_V = \Psi_D \cdot U$, 然后优化 Ψ_V , 优化方法参照文献^[6]; (III) 用 Ψ_D 及优化好的 Ψ_V 按 (3) 式进行 VMC 计算, 计算中 $N=10^6 \sim 10^7$, 由此得到 ΔE , 进而得到 E_V ; (IV) 在计算 E_V 的同时, 用分块的方法计算方差 σ . 我们计算了 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 、 F_2 分子的基态和 CH_2 分子的 3B_1 、 1A_1 态的能量, 计算结果列于表 2; 为了便于比较, 同表中还列出了 H-F 方法、一般 VMC 方法和 CI 方法对这些分子的处理结果及实验值, 这些数据取自文献 [4,9,10]. 表 2 中圆括号内的数值表示方差 σ , 单位是 10^{-3} ; 方括号内的数据表示所获相关能百分率.

表 1 几个随机数子程序 χ^2 值及周期值检验结果比较

Table 1 Results of χ^2 tests and periods of various subroutines available used to generate random number

	$1 - D\chi^2$	$3 - D\chi^2$ 值	Period
subroutine 1	29.51	a	32727
subroutine 2	38.75	a	67108
subroutine 3	58.12	855886.5	9857849
subroutine 4	30.12	89463.6	5882352
subroutine 5	39.15	53013.5	$2^{31} - 1$ ($>10^8$)
subroutine 6	37.15	3142.15	2^{29} ($>10^8$)
subroutine 7	29.88	1543.53	2^{32} ($>10^8$)
Standard	44.70	1745.89	($>10^8$)

a: Too bad to be test

subroutine 1: Provided in MS-C 5.1

subroutine 2: $y_{n+1} = a + (b - a) \cdot y_n$; $a=125$, $b=2796207$

subroutine 3: $y_{n+1} = a \cdot y_n \cdot (1 - y_n)$; $0 < y_n < 1$, $3.5699456 < a < 4$

subroutine 4: $y_{n+1} = a \cdot y_n \cdot (\text{mod } M)$; $a=23$, $M=10^8$

subroutine 5: $y_{n+1} = a \cdot y_n \cdot (\text{mod } M)$; $a=16807$, $M = 2^{31} - 1$

subroutine 6: Provided by MS-Fortran 5.0 software

subroutine 7: Present work

表 2 不同方法对 H_2 等五个分子的基态及 CH_2 分子的 3B_1 、 1A_1 态的能量处理结果

Table 2 Energies of the ground state of H_2 molecule etc. and the 3B_1 , 1A_1 states of CH_2 molecule calculated with several algorithms

	"Exact"	H-F limit	Best CI	Conventional VMC	Present work
H_2	-1.17447	-1.1336	-1.1737[98.1]	-1.162(1)[67.5]	-1.174(1)[98.9]
LiH	-8.0699	-7.987	-8.0647[93.7]	-8.041(8)[65.1]	-8.061(1)[89.3]
Li_2	-14.9967	-14.872	-14.903[89.1]	-14.950(10)[62.6]	-14.984(2)[89.8]
H_2O	-76.4376	-76.0675	-76.3683[83.6]	-76.130(70)[17.0]	-76.365(3)[83.1]
F_2	-199.5055	-198.7644			-199.392(3)[84.8]
CH_2 :					
3B_1	-39.148	-38.9348	-39.122[87.8]		39.127(1)[88.1]
1A_1	-39.133	-38.8944	-39.105[88.3]		-39.107(1)[89.2]

(Energies given in Hartree)

由表 2 数据可知, 本工作的精度比一般 VMC 方法高得多, 和最好的 CI 计算结果可以比拟。例如 H_2O 分子, 一般 VMC 所获相关能百分率为 17.0%, CI 为 83.6%, 而本工作为 83.1%。另一方面, 一般 VMC 方法统计误差随体系增大迅速增大, 例如由 H_2 到 H_2O , 方差由 0.001 增到 0.070, 增大了 70 倍; 而本工作仅由 0.001 增到 0.003。综上两点, 可见本文我们所提出的这一新算法是非常成功的。

参 考 文 献

- 1 Ceperley D and Alder B. *Science*, 1986, 231: 555
- 2 Lester W A and Hammond B L. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41:283
- 3 Anderson J B. *International Reviews in Physical Chemistry*, 1995, 14(1):85
- 4 Reynolds P J, Ceperley D M, Alder B J, et al. *J. Chem. Phys.*, 1982, 77:5593
- 5 黄宏新, 曾 跃等. *科学通报*. 1995, 40:610
- 6 Huang Hongxin, Cao Zexing. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104:200
- 7 Umrigar C J. *Int J Quantum Chem.*, 1989, 23:217
- 8 Knuth D E. *The Art of Computer Programming. Vol. 2: Seminumerical algorithms*, Addison-Wesley, Reading, MA. 1969
- 9 Lie G C, Ciementi E. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60:1288
- 10 Reynolds P J, Dupuis M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1985, 82:1983

Variational Monte Carlo Treatment of Molecules

Huang Hongxin Zhong Ziyi

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Cao Zexing

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A novel algorithm is outlined for the variational quantum Monte Carlo treatment of molecules. The quantum Monte Carlo method is combined organically with the conventional Hartree-Fock method in the algorithm. An analytical expression of the local energy is presented. A new form of trial wavefunction and a new generator of random numbers is also used. This new algorithm is used to compute the energies of the ground states for molecules H_2 , LiH , Li_2 , H_2O , F_2 and the states X^3B_1 and a^1A_1 of CH_2 , and calculated results show that this novel algorithm is much superior to the usual VMC in both accuracy and statistical error.

Keywords: Quantum Monte Carlo method, Correlation function, Local energy, Random number