

自优化剩余函数量子 Monte Carlo 方法*

黄宏新

(湖南师范大学化学系, 长沙 410081)

摘要 提出剩余函数量子 Monte Carlo 的一个新算法, 这是一个自优化和自改善的过程. 与以前的算法相比, 本算法中的试探函数的优化是在剩余函数方法中同步进行的, 而不是在变分 Monte Carlo 计算之前. 为了优化试探函数, 使用一种改进了的速降法, 这是一个步长能够自动调节, 超线性收敛的优化技术. 在这个算法中, 还使用了一种新的相关函数, 它满足电子与电子以及电子与核奇点条件. 此方法已被用于计算 H_2 、LiH、 Li_2 、 H_2O 分子的基态以及 CH_2 的 X^3B_1 态、 1^1A_1 态和 2^1A_1 态的能量值.

关键词: 剩余函数量子 Monte Carlo 方法, 自优化过程, 相关函数

中图分类号: O641

在以前的文章中^[1-2], 我们提出了用于基态和激发态的剩余函数变分量子 Monte Carlo (SFVMC) 方法, 用 SFVMC 方法处理小分子的基态和激发态, 一般需要 4~5 次迭代可获得 80% 以上的电子相关能. SFVMC 方法的缺点是计算过程迭代到 4~5 级时统计误差显著增大. 为了达到一定的精度, 必须增加取样的构型数. 这样, 就增加了计算量. 另外, SFVMC 方法用 Jastrow 函数作为相关函数, 这种相关函数只满足电子与电子奇点条件, 而不满足电子与核奇点条件. 但后者是更重要的奇点条件, 因为电子与核靠拢的几率要远远大于电子与电子靠拢的几率^[3]. 再者 Jastrow 函数只含有一个可变参数, 这是 SFVMC 方法需要迭代到 4~5 级方可获得 80% 以上电子相关能的主要原因.

本文将对原有的 SFVMC 方法加以改进, 不再使用 Jastrow 函数作为相关函数, 而使用一种新的精度高的相关函数, 它满足电子与电子以及电子与核的奇点条件. 为了优化相关函数中的可变参数, 使用一种新的优化试探函数的方法. 它是专门为“剩余函数方法”设计的, 具有自动确定步长、超线性收敛的优点. 我们将这种新的相关函数、新的优化方法与原来的剩余函数过程有机结合在一起, 构成了一个新的方法——自优化剩余函数量子 Monte Carlo (SOSFQMC) 方法. 用这个新方法计算了 H_2 、

LiH、 Li_2 、 H_2O 分子的基态以及 CH_2 的 X^3B_1 态、 1^1A_1 态和 2^1A_1 态的能量值. 计算结果表明, 对于这些状态, 这个新方法只需要计算到二级能量值即可达到原来 SFVMC 方法四级至五级能量值的精度, 可获得电子相关能 90% 以上; 而且新方法的计算量比原来方法的计算量要节省 20% 到 30%. 这说明 SOSFQMC 方法比原来 SFVMC 方法更好.

1 SFVMC 方法简介^[1-2]

若 Ψ_1 表示体系基态的初始波函数, H 表示体系的 Hamilton 算符, 由 SFVMC 方法可以得到其 $n+1$ ($n=1, 2, \dots$) 级的波函数 Ψ_{n+1} 和对应的能量期望值 E_{n+1} , 分别为

$$\Psi_{n+1} = \left(\sum_{k=1}^n \lambda_k \right) \left\{ \sum_{k=0}^n C_n^k \left(\frac{1}{\lambda_k} - \overline{H}^k \right) H^{n-k} \right\} \Psi_1 \quad (1)$$

$$E_{n+1} = \frac{\sum_{k=0}^{2n} C_{2n}^k (\Omega) \overline{H_1^{2n+1-k}}}{\sum_{k=0}^{2n} C_{2n}^k (\Omega) \overline{H_1^{2n-k}}} \quad (2)$$

这里

$$\overline{H^l} = \frac{\langle \Psi_1 | H^l | \Psi_1 \rangle}{\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle} \quad (l=1, 2, 3) \quad (3)$$

(1)~(3) 式中各符号的意义: k 为迭进指标, λ_k 为第 k 次迭进时的步长, C 为组合积, Ω 为组合积中

的映射因子^[1].

由 (1) ~ (3) 式可知道, 只要我们预先求出 $\overline{H^k}$ ($k=1, 2, \dots, 2n+1$) 就可以求出体系基态的 Ψ_{n+1} 和 E_{n+1} . 对于激发态的情况, 也有相应的公式.

2 SOSFQMC 方法

2.1 高精度相关函数

量子 Monte Carlo 方法中常用的试探函数形式为

$$\Psi = \mathbf{D} \uparrow \mathbf{D} \downarrow \exp \left[\sum_{i < j} f(r_{ij}) \right] \quad (4)$$

这里 $\mathbf{D} \uparrow$ ($\mathbf{D} \downarrow$) 是自旋向上 (向下) 的行列式, r_{ij} 是电子 i 、 j 间的距离. 相关函数一般取 Jastrow 函数

$$f(r_{ij}) = \frac{a_{ij} r_{ij}}{1 + b r_{ij}} \quad (5)$$

注意到试探函数中的行列式部分含有大量参数, 优化这些参数很费时且效率不高, 而它们在向洽场过程中已被优化过, 因此我们在新算法中不再优化行列式那部分的参数, 而仅仅优化相关函数中的参数. 这就使我们有可能选择含有大量可调参数的相关函数, 以提高精度. 我们使用一个 4 阶的 Pade 型的函数作为相关函数. 由于 Pade 型的函数在展开任意函数时具有良好的性质, 使计算精度大为提高.

对于一个两电子体系, Umrigar^[3] 已使用一个 4 阶的 Pade 型的相关函数, 该体系只有三个独立变量 r_1 、 r_2 、 r_{12} .

$$U = \exp \left[\frac{p(\{a\}, r_{12}, s_{12}, t_{12})}{1 + p(\{b\}, r_{12}, s_{12}, t_{12})} \right] \quad (6)$$

这里, $s_{12} = r_1 + r_2$, $t_{12} = r_1 - r_2$. p 是一个 r 、 s 、 t 的完全的 4 阶多项式, $\{a\}$ 、 $\{b\}$ 是系数, 波函数的反对称要求使 t 的奇次幂的系数均为 0. 电子与核的奇点条件为 $(\partial \Psi / \partial s - \partial \Psi / \partial t) |_{r=s=t} = -z \Psi$ (z 是核电荷); 电子与电子的奇点条件为 $(\partial \Psi / \partial r) |_{r=t=0} = \Psi/2$ 或 $\Psi/4$ (分别对应于自旋相反或自旋相同).

对于多核多电子体系, 作为 Umrigar 工作的推广, 我们使用如下形式的相关函数:

$$U = \prod_{n} \prod_{i < j} \exp \left[\frac{p(\{a\}, r_{ij}, s_{ij}^n, t_{ij}^n)}{1 + p(\{b\}, r_{ij}, s_{ij}^n, t_{ij}^n)} \right] \quad (7)$$

这里, n 标帜核, i 、 j 标帜电子. 我们的观点是将多核多电子的相互作用用两电子原子的 Pade 函数的组合来逼近. 计算表明, 这样形式的分子相关函数能显著提高计算精度.

2.2 新的优化方法

Umrigar^[3] 和 Huang^[4] 等人提出过优化 QMC 试探函数的方法. Umrigar 采用在一套固定的构型中将能量方差减到极小的方案, 但 Huang^[4] 指出这种方案经常会出现“权重病态”. Huang 采用传统“速降法”来优化 QMC 中的试探函数, 但传统“速降法”优化速度很慢, 仅仅线性收敛, 在最优附近也经常会出现“病态”.

本文使用一种新的优化 QMC 试探函数的方法, 它是专门为“剩余函数方法”设计的. 具有如下特点: (1) 极小化“薛定谔方程的剩余量”, 而不是极小化“能量期望值”, 这将会使“剩余函数方法”尽快收敛; (2) 使用经过改造的“速降法”, 这是一个步长自动调节的、有拟牛顿性质的、超线性收敛的方法.

如果 Ψ 是体系的精确波函数, 则有

$$\mathbf{H}\Psi - E\Psi = 0 \quad (8)$$

对于一般的试探函数 Ψ , (8) 式的剩余量定义为

$$\delta = (\mathbf{H}\Psi - E\Psi)^2 = \Psi^2 (E_L - E)^2 \quad (9)$$

这里, $E_L = \Psi^{-1} \mathbf{H}\Psi$ 称为局部能, E 是一个平均能量. 剩余量的极小化为

$$\min \Delta = \int \delta d\tau = \int \Psi^2 (E_L - E)^2 d\tau \quad (10)$$

这里, $\Psi = \Psi(\mathbf{P}, \mathbf{R})$, \mathbf{P} 是 J 个待优化参数的列向量, $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_J)$; \mathbf{R} 是体系中电子的坐标向量. 令

$$\Omega = \Psi^{-1} (\partial \Psi / \partial \mathbf{P}) + (E_L - E)^{-1} (\partial E_L / \partial \mathbf{P}) \quad (11)$$

Δ 对 \mathbf{P} 的一阶、二阶偏导数向量 \mathbf{g} 、 \mathbf{q} 分别为

$$\mathbf{g} = \partial \Delta / \partial \mathbf{P} = 2 \int \delta \cdot \Omega d\tau \quad (12)$$

$$\mathbf{q} = \partial^2 \Delta / \partial \mathbf{P}^2 = 2 \int [2\delta \cdot \Omega^2 + \delta (\partial \Omega / \partial \mathbf{P})] d\tau \quad (13)$$

$$\approx 4 \int \delta \cdot \Omega^2 d\tau \geq 0$$

(13) 式取近似的理由是: (1) 我们已经验证这是一个好的近似; (2) 在优化过程中, 只要二阶导数取正值, 其数值上的偏差可通过步长调节得到补偿.

传统速降法求 $\Delta(\mathbf{P})$ 的极小过程为

$$\mathbf{P}_{k+1} = \mathbf{P}_k - \lambda_k \mathbf{g}_k \quad (14)$$

搜索方向 \mathbf{g}_k 为 $\Delta(\mathbf{P})$ 在 \mathbf{P}_k 处的梯度:

$$\mathbf{g}_k = (\partial \Delta / \partial \mathbf{P})_k \quad (15)$$

这里 k 表示第 k 次搜索, λ 是步长因子, 前人使用经验常数. 现在我们由 (14) 式出发, 导出自动调节步长 λ_k 的公式. 将 (14) 式改写成如下形式:

$$\mathbf{P}_{k+1} = \mathbf{P}_k - \mathbf{M}_k \mathbf{g}_k \quad (16)$$

这里, $\mathbf{M}_k = \lambda_k \mathbf{I}_k$, \mathbf{I}_k 暂时看成是单位矩阵, 下文将会看到. 我们可对 \mathbf{I}_k 进一步改善, 记

$$\mathbf{S}_{k-1} = \mathbf{P}_k - \mathbf{P}_{k-1} \quad (17)$$

$$\mathbf{Y}_{k-1} = \mathbf{g}_k - \mathbf{g}_{k-1} \quad (18)$$

注意到拟牛顿方程的形式为

$$\mathbf{Y}_{k-1} = \mathbf{H}_k \mathbf{S}_{k-1} \quad (19)$$

这里, \mathbf{H}_k 是 $\Delta(\mathbf{P})$ 对于 \mathbf{P} 的 Hessian 矩阵. 我们希望调节步长 λ_k , 使 \mathbf{M}_k 尽可能接近 Hessian 矩阵 \mathbf{H}_k 的逆 \mathbf{H}_k^{-1} , 即调节 λ_k , 使 $(\mathbf{S}_{k-1} - \mathbf{M}_k \mathbf{Y}_{k-1})$ 的“欧氏范数”取极小:

$$\min \|\mathbf{S}_{k-1} - \mathbf{M}_k \mathbf{Y}_{k-1}\|_2 \quad (20)$$

由(20)式容易得到

$$\lambda_k = (\mathbf{S}_{k-1}^T \cdot \mathbf{Y}_{k-1}) / (\mathbf{Y}_{k-1}^T \cdot \mathbf{Y}_{k-1}) \quad (21)$$

(21) 式中 \mathbf{S}_{k-1}^T 表示列向量 \mathbf{S}_{k-1} 的转置……. 从(21) 式可以知道, 由第 $k-1$ 次和第 k 次搜索过程中的 \mathbf{P} 值和 \mathbf{g} 值即可自动定出步长 λ_k , 而且这一步长使速降法有了部分拟牛顿性质.

从另一角度考虑, 为了使这一下降方案具有更多的拟牛顿性质, 必须使 \mathbf{M}_k 进一步接近 \mathbf{S}_k^T , 除了调节 λ_k 外, 我们还可以通过改进 \mathbf{I}_k 的结构来达到这个目的. 实际上, 我们可以通过将单位矩阵 \mathbf{I}_k 变成如下形式的矩阵: 主对角线元素由 $\mathbf{q}^{-1} = (\partial^2 \Delta / \partial \mathbf{P}^2)^{-1}$ 担任, 其它元素为 0. 显然这样改造后的 \mathbf{M}_k 更接近于 \mathbf{H}_k^{-1} . 容易证明, 对于改造后的 \mathbf{M}_k , (20)、(21) 式仍能成立, 只是 \mathbf{Y}_{k-1} 的意义与(18) 式不同, 现在 \mathbf{Y}_{k-1} 的定义为

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{k-1} &= (\mathbf{g}_k - \mathbf{g}_{k-1}) / \mathbf{q}_k \\ &\approx (\mathbf{g} / \mathbf{q})_k - (\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k-1} \end{aligned} \quad (22)$$

总之下降过程由式(23)决定.

$$\mathbf{P}_{k+1} = \mathbf{P}_k - \lambda_k (\mathbf{g} / \mathbf{q})_k \quad (23)$$

其中 λ_k 由(17)、(21)、(22) 式决定. 另外由(12)、(13) 式可知

$$\mathbf{g} / \mathbf{q} = \left[\int \delta \cdot \Omega d\tau \right] / [2\delta \cdot \Omega^2 d\tau] \quad (24)$$

我们用 Metropolis 取样法, 按 $\delta = \Psi^2(E_L - E)^2$ 取样 N 个构型, (24) 式变为

$$\mathbf{g} / \mathbf{q} = \left[\sum_{i=1}^N \Omega_i \right] / \left[\sum_{i=1}^N 2\Omega_i^2 \right] \quad (25)$$

有了(17)、(21)、(22)、(23)、(25) 式, 我们就完成了这一新的优化方法的理论推导.

2.3 自优化剩余函数过程

在开始 SOSFQMC 计算前, 先选择好试探函数 Ψ 的形式, 参数 \mathbf{P} 和能量 E 的初值. 我们由最小基的 STO 组成分子轨道, 进而构成试探函数的行列

式部分, 相关函数使用本文提出的这种新的相关函数. 参数 \mathbf{P} 和能量 E 的初值取自洽场计算的值. 我们只优化试探函数中的相关函数部分而不优化行列式部分的参数. 具体过程如下述.

(1) 我们用 Metropolis 取样法按 $\Psi^2(E_L - E)^2$ 取样 2000 ~ 3000 个构型, 形成一个“块”, 每 5 个块组成一个“循环”.

(a) $k=0$, 按照参数 \mathbf{P} 和 E 的初值, 取样一个块, 目的是让 Metropolis 取样过程达到平衡.

(b) $k=1$, 按(25) 式在块 1 中求 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=1}$ 的平均值, 令 $\lambda_1 = 0.1$. 在块 1 的结束处更新参数 \mathbf{P} 的值:

$$\mathbf{P}_{k=2} = \mathbf{P}_{k=1} - \lambda_1 (\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=1} \quad (26)$$

(c) $k=2$, 按(25) 式在块 2 中求 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=2}$ 的平均值. 由 $\mathbf{P}_{k=1}$ 、 $\mathbf{P}_{k=2}$ 、 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=1}$ 及 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=2}$ 的值根据(17)、(21)、(22) 式求出 λ_2 的值. 在块 2 的结束处更新参数 \mathbf{P} 的值:

$$\mathbf{P}_{k=3} = \mathbf{P}_{k=2} - \lambda_2 (\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=2} \quad (27)$$

(d) $k=3$, 其余情况类似 $k=2$ 的块.

(e) $k=4$, 按(25) 式在块 4 中求 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=4}$ 的平均值, 由 $\mathbf{P}_{k=3}$ 、 $\mathbf{P}_{k=4}$ 、 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=3}$ 及 $(\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=4}$ 的值求出 λ_4 的值. 在块 4 的结束处更新参数 \mathbf{P} 的值:

$$\mathbf{P}_{k=0} = \mathbf{P}_{k=4} - \lambda_4 (\mathbf{g} / \mathbf{q})_{k=4} \quad (28)$$

然后返回 $k=0$ 的循环.

在这个步骤中, 应该注意几点: (I) 参数 E 的值由整个循环中的 E_L 值的平均值求得, 因此 E 的值是每个循环更新一次; (II) 我们的实践表明, 由 5 个块组成一个循环的方案有利于加快收敛速度; (III) 在循环过程中, 若出现 $\lambda \leq 0$ 的情况, 则令 $k=0$, 循环从头开始; (IV) 我们使用 $\|\mathbf{P}_k - \mathbf{P}_{k-1}\|_2 < 10^{-5}$ 为收敛标准.

(2) 优化过程结束后, 我们就以现有的构型作为起点进行 SFVMC 计算, 这样有利于 SFVMC 过程的快速收敛. 计算实践表明, 对于小分子而言, 这种 SFVMC 计算只需要进行到二级近似即可, 电子相关能可获得 90% 以上. 这一步骤我们取 $10^7 \sim 10^8$ 次构型, 对于取得相同的精度, 整个计算时间要比原来的 SFVMC 方法节省 20% ~ 30%.

3 计算结果和讨论

为了和以前的数据^[1-2] 进行对照, 我们用 SOS-FQMC 方法处理了 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 分子的基态, 以及 CH_2 的 X^3B_1 态、 1^1A_1 态和 2^1A_1 态. 其几何构型见文献 [5-6]. 计算中的初始波函数 Ψ_1 取 HF · U

表 1 不同方法对 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 分子基态能量的处理结果

Method		H_2	LiH	Li_2	H_2O
SOSFQMC	ε_1	-1.1738(1)	-8.0477(2)	-14.9380(3)	-76.395(2)
	ε_2	-1.1741(2)	-8.0655(2)	-14.9899(5)	-76.419(2)
	E_1	-1.1401(1)	-7.9013(2)	-14.8438(3)	-75.675(1)
	E_2	-1.1615(1)	-8.0212(2)	-14.9043(3)	-76.192(2)
SFVMC ^[1]	E_3	-1.1735(1)	-8.0455(3)	-14.9305(5)	-76.253(4)
	E_4	-1.1740(1)	-8.0642(3)	-14.9544(6)	-76.399(4)
	E_5	-1.1742(2)	-8.0678(3)	-14.9898(8)	-76.405(6)
	MCI ^[5]	E	-1.1737	-8.0647	-14.903

表 2 不同方法对 CH_2 的 X^3B_1 态, 1^1A_1 态和 2^1A_1 态能量的处理结果Table 2 Results obtained by various methods for X^3B_1 state, 1^1A_1 state and 2^1A_1 state of CH_2 (energy unit: Hartree)

Method		X^3B_1	1^1A_1	2^1A_1
SOSFQMC	ε_1	-39.0888(1)	-39.0899(1)	-38.9077(4)
	ε_2	-39.1365(1)	-39.1228(2)	-38.9766(5)
	E_1	-38.9155(1)	-38.8633(4)	-38.5703(8)
	E_2	-38.9826(1)	-38.9213(3)	-38.7601(9)
SFVMC ^[2]	E_3	-39.0574(1)	-39.0398(2)	-38.8801(6)
	E_4	-39.1055(1)	-39.0907(1)	-38.9543(5)
	E_5	-39.1388(4)	-39.1227(4)	-38.9808(8)
MCI ^[5]	E	-39.04487	-39.02580	-38.85651

型函数

$$\Psi_1 = \mathbf{D} \uparrow \mathbf{D} \downarrow U \quad (29)$$

这里 $\mathbf{D} \uparrow$ ($\mathbf{D} \downarrow$) 为自旋向上(向下)的行列式, 其分子轨道由最小基的 STO 组成; U 为相关函数, 其形式取(7)式.

我们用 SOSFQMC 方法计算了上述 5 个分子共 7 个状态的 1 级和 2 级能量近似值 ε_1 、 ε_2 , 限于版面, 我们将处理 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 分子基态的数值列于表 1, 处理 CH_2 的 X^3B_1 态、 1^1A_1 态和 2^1A_1 态的数值列于表 2. 为了便于比较, 同表中还列出了用以前的 SFVMC 方法^[1-2]对相同体系处理的 1 级至 5 级能量近似值 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 和 E_5 的数值和 MCI 方法处理的 E 值^[5].

由表 1 和表 2 可以看出, SOSFQMC 方法的“起点”是很高的, 一级能量值 ε_1 就达到了原来 SFVMC 方法三级到四级能量的精度. 例如对于 H_2O 分子的基态, ε_1 的值为 -76.395 Hartree, 获得电子相关能 88.5%; 而用 SFVMC 方法计算得的三级能量值 E_3 和四级能量值 E_4 分别为 -76.253 Hartree 和 -76.399 Hartree, ε_1 的电子相关能百分率大大高于 E_3 的电子相关能百分率(50.1%), 已经非常接近于 E_4 的电子相关能百分率(89.6%)的值. 作为参照, 用 MCI 方法计算得的能量值为 -76.3683

Hartree, 电子相关能百分率为 81.28%. 这说明新的相关函数的精度是很高的. 另外, SOSFQMC 方法的收敛速度也很快, 仍以 H_2O 分子的基态为例. ε_1 的值为 -76.395 Hartree, 获得电子相关能 88.5%; 而 ε_2 的值为 -76.419 Hartree, 获得电子相关能高达 95.97%; ε_2 的电子相关能百分率已经超过了原来 SFVMC 方法五级能量值 E_5 的电子相关能百分率, E_5 的电子相关能百分率为 91.19%. 这说明新的优化方法非常适合于“剩余函数过程”. 这是因为新的优化方法是以极小化薛定谔方程的剩余量为目标, 这刚好与“剩余函数方法”的理论基础相一致, 因此说新的优化方法是为“剩余函数方法”量身订作的一点都不为过. 对于其它分子的六个状态的数据的分析也可以得到与 H_2O 分子基态相同的结论.

原来的 SFVMC 方法^[1-2]的优点是采取逐步逼近的技术高精度地求出分子体系的能量. 缺点是由于使用的相关函数的精度太低, 且不满足电子与核的奇点条件, 因此要使计算结果获得 80% 以上的电子相关能, 必须要计算四级至五级能量近似值才能达到目的. 顺便指出, 在以往的 SFVMC 方法的计算中, 为了避免使用优化过程, 我们曾规定相关函数(Jastrow 函数)中的可优化参数 b 为 1, 这也是使 Jastrow 函数精度降低的原因之一. 本文提出的

SOSFQMC 方法吸收了 SFVMC 方法“采取逐步逼近技术高精度地求分子体系能量”的优点,克服了“相关函数精度太低”的缺点,因此只需要计算二级能量近似值就能获得分子体系 90% 以上的电子相关能,达到了以往 SFVMC 方法需要计算四级、五级能量近似值的精度。当然 SOSFQMC 方法能有这样的结果必须增加优化相关函数中参数的过程。好在这一优化过程与“剩余函数过程”是自洽的,是有机地结合在一起的,而且优化本身具有自动调节步长、超线性收敛的优点,因此总的计算时间,要比原来的方法少 20% 到 30%。例如使用一台 P4 的微机,用 SOSFQMC 方法计算 H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O 分子的基态,以及 CH_2 的 X^3B_1 态、 1^1A_1 态和 2^1A_1 态的二级能量近似值 ε_2 ,所用的时间分别是 14、58、89、191、92、177 和 379 min。而对于相同的体系,用 SFVMC 方法计算到五级能量值 E_5 所需要的计算时间依次为 16、82、119、252、124、233 和 492 min。

综上所述,本文提出的 SOSFQMC 方法比原来的 SFVMC 方法更有改进,对于处理同样的体系,获得相同的精度,其计算量前者只有后者的四分之三左右。

References

- 1 Huang, H. X.; Lian S. X.; Cao, Z. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(7): 599 [黄宏新, 廉世勋, 曹泽星. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(7): 599]
- 2 Huang, H. X.; Zeng, X. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(8): 681 [黄宏新, 曾宪标. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(8): 681]
- 3 Umrigar, C. J.; Wilson, K. G.; Wilkins, J. W. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, **60**: 1719
- 4 Huang, S.; Sun, Z.; William, A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 597
- 5 Reynolds, P. J.; Ceperley, D. M.; Alder, B. J.; Lester, B. J. *J. Chem. Phys.*, **1982**, **77**: 5993
- 6 Charles, W.; Bauschlicher, J.; Peter, R. T. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **86**: 2844

Self-optimizing Surplus Function Quantum Monte Carlo Approach*

Huang Hong-Xin

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

Abstract This paper proposes a novel surplus function quantum Monte Carlo algorithm, which is a self-optimizing and self-improving procedure. In contrast to previous procedure, the trial function is optimized synchronistically in the surplus function method, but not before the variational Monte Carlo computation. In order to optimize the trial function, an improved steepest descent technique is used, with the step size automatically adjusted to obtain a procedure which converges superlinearly. The author also uses a novel correlation function, which has both the correct electron-electron and electron-nucleus cusp conditions. The method is employed to calculate the ground state energies of H_2 、 LiH 、 Li_2 、 H_2O and the energy values of X^3B_1 state, 1^1A_1 state, and 2^1A_1 state of CH_2 .

Keywords: Surplus function quantum Monte Carlo approach, Self-optimizing procedure, Correlation function