

3.5 在量子力学中的蒙特卡洛方法

量子力学中的波函数是直接和几率密度相关的量，与波函数相关的分布密度函数具有关系式

$$p(\vec{x}, t) d\vec{x} = c |\Psi(\vec{x}, t)|^2 d\vec{x} .$$

波函数 $\Psi(\vec{x}, t)$ 也被称为几率幅度。因此人们很自然地想到可以利用蒙特卡洛方法来求解量子力学问题。

3.5.1 量子力学回顾

量子力学的基本方程是薛定格方程

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} .$$

其哈密顿量算符 \hat{H} 可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V} .$$

从费曼的观点来看，一个粒子在某个时刻 t ，某空间位置 \vec{x} 的波函数应当是来自所有的初始态位置“传播”到该时空点的幅度。即

$$\Psi(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_F(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0) \Psi(\vec{x}_0, t_0) d\vec{x}_0 .$$

上式中的 $D_F(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0)$ 称为“传播子”。该传播子可以表示为

$$D_F(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0) = \langle \vec{x} | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) | \vec{x}_0 \rangle .$$

如果 $\psi_n(\vec{x})$ 为与时间无关的哈密顿量 \hat{H} 的本征态波函数，则它满足的薛定格方程为

$$\hat{H}\psi_n(\vec{x}) = E_n \psi_n(\vec{x}) ,$$

波函数也可以用展开式表示为

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\vec{x}) .$$

其中 $c_n(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x} \psi_n^*(\vec{x}) \Psi(\vec{x}, t)$ 。由这些表达式，我们得到传播子的一个精确表示为

$$D_F(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0 = 0) = \sum_n \langle \vec{x} | \psi_n \rangle e^{-iE_n t / \hbar} \langle \psi_n | \vec{x}_0 \rangle = \sum_n \psi_n(\vec{x}) \psi_n^*(\vec{x}_0) e^{-iE_n t / \hbar} .$$

假定该等式在延拓到 t 为虚值时仍成立，令 $t = -i\tau$ ，则有

$$D_F(\vec{x}, t; \vec{x}_0, t_0 = 0) = \sum_n \psi_n(\vec{x}) \psi_n^*(\vec{x}_0) e^{-E_n \tau / \hbar} .$$

当 τ 足够大时，特别是在 $\tau \gg \hbar / (E_1 - E_0)$ 时 (E_0 是基态能量， E_1 为第一激发态的能量)，(3.5.8) 式的右边主要是来自能量最小的基态能量 E_0 的贡献。如果我们取 $\bar{x} = \bar{x}_0$ 并忽略其它的贡献项，则有

$$D_F(\bar{x}, -i\tau; \bar{x}, t_0 = 0) \approx |\psi_0(\bar{x})|^2 e^{-E_0\tau/\hbar}.$$

即

$$|\psi_0(\bar{x})|^2 = e^{E_0\tau/\hbar} D_F(\bar{x}, -i\tau; \bar{x}, 0).$$

利用归一化的要求： $\int |\psi_0(\bar{x})|^2 d\bar{x} = 1$ ，基态波函数绝对值的平方可用传播子表示为

$$|\psi_0(\bar{x})|^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[D_F(\bar{x}, -i\tau; \bar{x}, 0) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} D_F(\bar{x}, -i\tau; \bar{x}, 0) d\bar{x} \right)^{-1} \right].$$

我们现在必须计算传播子。将 $t - t_0$ 时间间隔分为 $N+1$ 个等时间间隔 ε 的小区间，则此间隔为 $\varepsilon = \frac{t - t_0}{N+1}$ ，并且 $t_k = t_0 + k\varepsilon$ ， $(k = 0, 1, \dots, N+1)$ ，

$t = t_{N+1}$ 。根据坐标表象的完备性恒等式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{x}' |\bar{x}'\rangle \langle \bar{x}'| = 1.$$

则

$$\begin{aligned} D_F(\bar{x}, t; \bar{x}_0, t_0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_N \langle \bar{x}_{N+1} | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \bar{x}_N \rangle \langle \bar{x}_N | e^{-i\hat{H}\varepsilon/\hbar} | \bar{x}_{N-1} \rangle \dots \langle \bar{x}_1 | e^{-i\hat{H}\varepsilon/\hbar} | \bar{x}_0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\bar{x}_1 d\bar{x}_2 \dots d\bar{x}_N \prod_{k=0}^N D_F(\bar{x}_{k+1}, t_k + \varepsilon; \bar{x}_k, t_k). \end{aligned}$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时，

$$\begin{aligned} \langle \bar{x}_n | e^{-i\hat{H}\varepsilon/\hbar} | \bar{x}_{n-1} \rangle &= \langle \bar{x}_n | \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\bar{x})\right)\right) | \bar{x}_{n-1} \rangle \\ &= \langle \bar{x}_n | [1 - i\hat{H}\varepsilon/\hbar + O(\varepsilon^2)] | \bar{x}_{n-1} \rangle = \delta(\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1}) - i\varepsilon/\hbar \langle \bar{x}_n | \hat{H} | \bar{x}_{n-1} \rangle. \end{aligned}$$

引入完备的动量态矢，则

$$\begin{aligned} \langle \bar{x}_n | \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m}\right)\right) | \bar{x}_{n-1} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\bar{p}}{2\pi} \exp(i\bar{p} \cdot (\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1})) \exp\left(-i\varepsilon \frac{\bar{p}^2}{2m\hbar}\right) \\ &= \sqrt{\frac{m\hbar}{i\varepsilon}} \exp\left(i\frac{m\hbar}{2\varepsilon} (\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1})^2\right). \end{aligned}$$

取连续极限得到

$$\begin{aligned} D_F(\bar{x}, t; \bar{x}_0, t_0) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{m\hbar}{i\varepsilon}\right)^{N/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \exp\left[\frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^N \left(m \frac{(\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1})^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V(\bar{x}_n)\right)\right] \\ &= A^N \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \exp[iS[\bar{x}_0, \bar{x}]/\hbar]. \end{aligned}$$

其中常数 A 为 $A = \sqrt{\frac{m\hbar}{i\varepsilon}}$ ， S 为沿路径的经典作用量。

$$S = \int_{t_0}^t L dt = \int_{t_0}^t \left(\frac{1}{2} m \left(\frac{d\bar{x}}{dt} \right)^2 - V(\bar{x}(t)) \right) dt .$$

公式表示传播子是由连接初态 (\bar{x}_{t_0}, t_0) 和末态 (\bar{x}_t, t) 的所有路径，通过相因子 $\exp[iS/\hbar]$ 所做的贡献。其中 L 是系统的拉氏量。 $S[\bar{x}_0, \bar{x}]$ 是所有各种可能的分段直线段构成的路径 $(\bar{x}_{t_0} \rightarrow \bar{x}_{t_0+\varepsilon} \rightarrow \dots \rightarrow \bar{x}_t = \bar{x}_{t_0+N\varepsilon})$ 之和的总作用量。同样，如果我们假定将时间 t 延拓到虚数范围时，上述等式仍然成立。令 $t = -i\tau$ ，作用量 $S[\bar{x}_k, \bar{x}_{k+1}]$ 可以推出为

$$\begin{aligned} S[\bar{x}_k, \bar{x}_{k+1}] &= \int_{t_k}^{t_{k+1}} L\left(\bar{x}, \frac{d\bar{x}}{dt}, t\right) dt = -i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} \left(-\frac{m}{2} \left(\frac{d\bar{x}}{d\tau} \right)^2 - V(\bar{x}) \right) d\tau \\ &= i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} E(\bar{x}, \tau) d\tau . \end{aligned}$$

利用上式，可以得到

$$|\psi_0(\bar{x})|^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \left[\exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^\tau E d\tau\right) \right] Z^{-1} .$$

其中

$$Z = \int d\bar{x} \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^\tau E d\tau\right) .$$

上式中指数中有一个路径积分，它的积分是沿路径

$\bar{x} = \bar{x}_{t_0} = \bar{x}_0 \rightarrow \bar{x}_{t_0+\varepsilon} \rightarrow \dots \rightarrow \bar{x}_t = \bar{x}_{t_0+(N+1)\varepsilon} = \bar{x}$ ，即我们把路径积分的空间起始点 \bar{x}_0 和 \bar{x}_{N+1} 分别放在 \bar{x} 上，则该积分为

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^\tau E d\tau = \frac{\varepsilon}{\hbar} \sum_{k=0}^N \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\bar{x}_{k+1} - \bar{x}_k}{\varepsilon} \right)^2 + V(\bar{x}_k) \right] = \frac{\varepsilon}{\hbar} E(\bar{x}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) .$$

因而对应每一条路径，就有一个能量。

$$|\psi_0(\bar{x})|^2 = Z^{-1} \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\hbar} E(\bar{x}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)\right) \right] .$$

由于取 $\bar{x} = \bar{x}_0$ ，并对 \bar{x}_0 进行积分，此时须加进一个 $\delta(\bar{x} - \bar{x}_0)$ 函数在被积函数中，则上式可以等价写为：

$$|\psi_0(\bar{x})|^2 = \int d\bar{x}_0 \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \delta(\bar{x} - \bar{x}_0) Z^{-1} \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\hbar} E(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)\right) \right] .$$

其中 Z 为配分函数

$$Z = \int \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \left[\exp\left(-\frac{\varepsilon}{\hbar} E(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)\right) \right] .$$

上面的公式给出量子力学中的费曼路径积分在欧氏时空的表示，揭示出量子理论与统计力学之间的深刻联系。这时的路径积分与配分函数两者在数学上是相同的，因而我们可以用计算经典统计力学配分函数的做法来计算路径积分问题。

3.5.2 路径积分量子蒙特卡洛方法

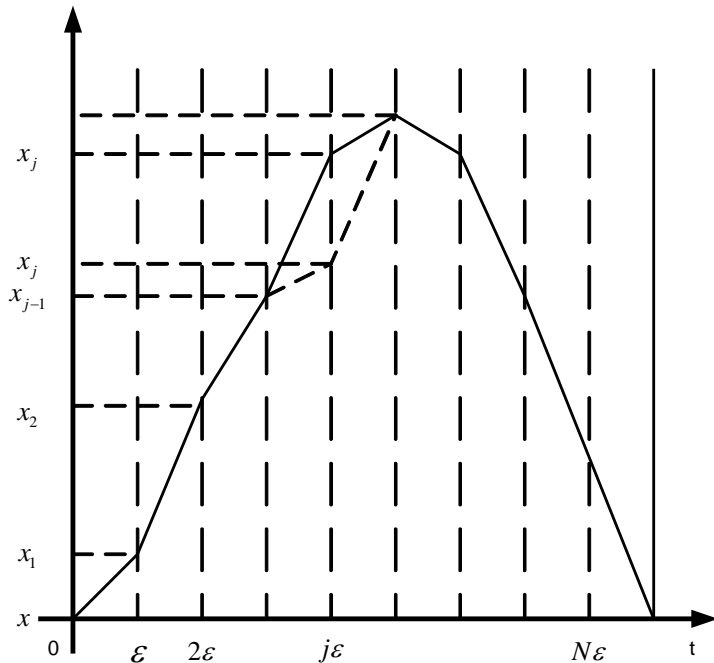
下面我们就用路径积分蒙特卡洛方法求解薛定格方程的基态能量和基态波函数的数值。

从上面两个公式可以使我们联想到玻尔兹曼分布，其中变量 $\{\bar{x}_j\}$ 的位形分布密度函数正好是将玻尔兹曼分布中的 $k_B T$ 换成 \hbar/ε 。 $|\psi_0(x)|^2$ 可以被视为函数 $\delta(\bar{x} - \bar{x}_0)$ 在位形 $\{\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N\}$ （每个位形对应一条路径）在此分布下的平均值。其分布的数学表示为

$$p(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j = \exp\left[-\frac{\varepsilon}{\hbar} E(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)\right] Z^{-1} \prod_{j=1}^N d\bar{x}_j \cdot$$

这里存在的一个关键问题是：上面公式中给出的 $p(\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N)$ 具体形式计算起来并不方便。在计算归一化常数 Z^{-1} 时，包含了一个由(3.5.24)式所示的积分。这个计算实际上是一个高维的多重积分的计算。

如果我们采用马尔科夫随机游走的重要抽样方法——Metropolis 方法，将是十分有效的。利用 Metropolis 方法，按照类似玻尔兹曼分布的分布函数来抽取若干位形 $\{\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N\}$ ，便可以计算出基态波函数 $|\psi_0(x)|^2$ 的估计值，然后对该估计值求平均便得到 $|\psi_0(x)|^2$ 的值。



$(x, 0)$ 和 (x, τ) 的相邻的两条路径。

作为采用 Metropolis 方法来计算基态波函数的例子，下面我们将计算一维简谐振子的基态能级。假定系统中有一个质量

为 m 的粒子，其一维简单简谐势为

$$V(x) = m\omega^2 x^2 / 2 .$$

我们取 $\sqrt{\hbar/m\omega}$ 为单位长度， $1/\omega$ 为时间 $t = -i\tau$ 中的 τ 的单位。

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^\tau E d\tau = \frac{\varepsilon}{\hbar} \sum_{k=0}^N \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon} \right)^2 + V(x_k) \right] = \frac{\varepsilon}{\hbar} E(x_0, x_1, \dots, x_N) \Rightarrow \frac{\varepsilon}{2} \sum_{k=0}^N \left[\left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\varepsilon} \right)^2 + x_k^2 \right] = \varepsilon E(x_0, x_1, \dots, x_N) .$$

- (1) 选择任意的、连接 $N+1$ 个时间间隔、且 $x_{N+1} = x_0$ 的一条路径，计算式中的能量；
- (2) 再接着选一系列路径，每条路径与前一条路径最多只有在一个时刻（例如 τ_j ），有不相同的空间点。采用 Metropolis 方法来确定满足上面要求的新径迹。其中将随机定下的坐标 x_j 改变到 x'_j 的过渡几率为 $w_{j'j} = \min[1, \exp(-\varepsilon\Delta E)]$ ， ΔE 为两条分别包括在 τ_j 时刻坐标为 x'_j 和 x_j 的两条径迹的能量差。这样的随机游走抽样得到的径迹也许会与前一个径迹相同。
- (3) 每当新径迹选出后，就计算被积函数 $\delta(x-x_0)$ 的估计值，并累加到求和之中。最终该求和所得的值与抽样路径的总数相除所得平均值，就得到 $|\psi_0(x)|^2$ 的数值结果。按上述方法，游走足够多的步数后，我们就可以得到 x 点上的 $|\psi_0(x)|^2$ 的值。

在离散化时， τ 选多大的数值才可以保证(3.5.11)公式有效？这个问题只有靠试验和结果的收敛性来决定。如采用上面所述的时间单位， τ 值一般选在 10—16 的范围比较合适。

确定波函数值时变量 x 合适的取值范围必须由经验来确定。建议：如采用前面所述的长度单位， x 取值范围在区间 $[-3,3]$ 内。初始路径应该选择连接 $x_0 = x_{N+1} = 0$ 的路径。最终得到的结果应当与初始位形的选择无关。

波函数决定下来后，基态能量可以用哈密顿算符作用于波函数来得到，即

$$\frac{E_0}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} \int \psi_0^* \left(-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + x^2 \right) \psi_0 dx .$$

由于基态波函数没有结点，因而

$$\psi_0(x) = \sqrt{|\psi_0(x)|^2} .$$

利用二阶偏微分的差分公式

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(x-h) - 2f(x) + f(x+h)}{h^2} .$$

和公式(3.5.28)，我们就可以通过各个离散点 x_i 上的波函数值

得到基态能量。

3.5.3 变分量子蒙特卡洛方法

我们需要求解基态本征能量 E_0 和基态本征态波函数 $\psi_0(\bar{x})$ 。

选择一个试探波函数 ψ ,然后用蒙特卡洛方法计算在此试探波函数下的变分能量 ,从而寻找基态波函数和基态能量。这里选择试探波函数 ψ 要求物理上要合理 ,它也可以用一个或几个调节参数来改变其值。假定试探函数为实函数 ,则变分原理要求在此试探波函数下的能量平均值应当大于或等于基态能量值 ,即

$$E_{\text{try}} = \langle H \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^2(\bar{x}) [\psi^{-1}(\bar{x}) \hat{H} \psi(\bar{x})] d\bar{x}}{\int \psi^2(\bar{x}) d\bar{x}} \geq E_0 .$$

其中 $\psi^{-1}(\bar{x}) \hat{H} \psi(\bar{x})$ 可以看成为“局域能量” ε 。如果试探波函数 ψ 就是基态波函数 ,则上式中的等号成立。一般情况下选择的试探函数只能是一个近似的估计函数。由哈密顿量的表示可以得到该局域能量的公式

$$\varepsilon = \psi^{-1} \hat{H} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi^{-1} \sum_{i=x}^{y,z} \nabla_i^2 \psi + V .$$

采用 Metropolis 方法 ,按 $\psi^2(\bar{x})$ 的分布产生 N 个位形 $\{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N\}$,则从公式(3.5.29)可以得到试探波函数对应的能量平均值 E_{try} 为

$$E_{\text{try}} = \langle H \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon(\bar{x}_i) .$$

不断改变试探波函数的值 ,并计算试探能量的平均值 $\langle H \rangle$,直到取得 $\langle H \rangle$ 的最小值。这时得到的试探波函数和能量平均值 $\langle H \rangle$ 下限就是基态波函数和基态能量本征值 E_0 。

下面我们以一个一维的量子体系的变分法蒙特卡洛模拟步骤 :

(1) 选择一个物理上合理的近似基态波函数 $\psi_i(x)$ 作为试探波函数。

(2) 采用 Metropolis 方法 ,按照分布密度函数 $\psi_i^2(x)$ 随机抽取 N 个位形 $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$,计算能量平均值 $E_{\text{try}}^{(i)}$ 。

(3) 改变试探波函数中的变分参数值 ,使得 $\psi_i(x)$ 的值在区间 $[-\delta, \delta]$ 内随机变化一个小量 ,即 $\psi_i(x) \rightarrow \psi_{i+1}(x)$,重复 (2) 中能量平均值的计算得到 $E_{\text{try}}^{(i+1)}$ 。

(4) 计算能量平均值的改变值 $\Delta E_{i+1} = E_{try}^{(i+1)} - E_{try}^{(i)}$, 如果 $\Delta E_{i+1} \leq 0$, 则接受这一个 $\psi_i(x) \rightarrow \psi_{i+1}(x)$ 的变化 ; 否则 , 便拒绝这个改变回到第 (3) 步 , 重新选择试探波函数的变分参数值 , 改变试探波函数的值。

(5) 返回到第二步 , 反复循环直到能量平均值不再有明显的改变为止。

如果经过 M 次被接受的能量改变后 , 能量平均值不再有明显的改变 , 则 $\psi_M(x)$ 和 $E_{try}^{(M)}$ 分别是基态波函数和基态的能量本征值。变分蒙特卡洛方法与随机游走方法的结合可以得到很好的试探函数 , 进而求出很准确的基态能量。