

量子蒙特卡罗法的研究

孙社伟

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 随着计算机技术的发展,微观化和计算机化是当今力学发展的两大趋势。从 20 世纪 80 年代开始,物理力学引入了包括分子动力学和蒙特卡罗法等计算机模拟的研究手段。本文简要介绍了量子蒙特卡罗法,并就力学所科研人员于 20 世纪 80 年代末到 90 年代初,在该领域的研究和应用方面所做创新性贡献做了回顾。

关键词 物理力学, 计算机模拟, 蒙特卡罗法, 量子蒙特卡罗法

微观化和计算机化是当今力学发展的两大趋势。计算机技术的发展,不仅在数值求解力学基本方程方面起到极大的推进作用,也使力学从物质微观结构出发推算其宏观性质的考虑进一步成为了现实。它是力学现代化的重要标志。物理力学方法的基本思想是,从物质的微观结构,以及其组成粒子的运动和相互作用的规律出发,建立适当的物理模型,通过统计,分析,演绎等手段推导,估算,预测介质和材料的宏观性质。如何解决多粒子的运动和相互作用的问题是应用物理力学方法的一个重要环节,而计算机模拟提供了一个有效的处理多体问题的方案。在这种背景下,1981 年郑哲敏院士邀请 Berni Alder 教授访问力学所,并做了系列讲座。Berni Alder 是近代计算机模拟的奠基人,他从 20 世纪 50 年代初就利用罗伦兹里夫莫尔 (Lawrence Livermore) 实验室的优越计算条件,开始了用分子动力学等计算机模拟手段解决物理问题的开创性工作,20 世纪 70 年代末又参与了量子蒙特卡罗 (quantum Monte Carlo, QMC) 法的开发。Berni Alder 教授的访问推动了力学所在计算机模拟方面的研究工作。随后,力学所的研究人员在分子动力学,经典和量子蒙特卡罗法的研究和应用方面取得了一系列可喜的进展。本文仅就力学所在量子蒙特卡罗法研究上的创新性贡献做一下简单回顾。

量子蒙特卡罗法是 20 世纪 70 年代末才发展起来的。实际上,它只提供了一个解决问题的思路,即薛定谔方程可以看成一个含虚时间的扩散和速率方程。因而可以用计算机通过模拟扩散和速率过程来求解。利用这一方法,可以从第一原理出发,直接得出分子,原子的相互作用势,以及与电子结构有关的微观性质。它可以为现代凝聚态物理、物理力学方法和分子量子化学提供基本数据。从长远来说,为今后根据实际的需求,直接设计具有特殊功能和性质的材料提供可能的途径。所以,这项基础性研究,对材料、生物、制药学等方面的发展也都具有潜在意义。

量子蒙特卡罗方法虽然在基本框架和整体思路已原则上确立,但在许多方面远不完善。量子蒙特卡罗方法,同其它蒙特卡罗方法一样,是基于大量随机取样的计算,得出统计结果。需要较多的计算资源。如今,该方法在处理较小的体系时已取得相当满意的效果。为了进一步扩大它的应用范围,仍需要从概念、模型、取样技术、运算方法等各方面提高,改进和发展。

力学所有关人员与美国加州大学伯克利分校，及罗伦兹国家实验室 (Lawrence Berkeley National Laboratory) 开展了合作研究。以发展和完善量子蒙特卡罗方法、扩大其应用范围为目的，从概念，方法，算法，实施中的问题，到具体应用等各个环节进行综合性的研究。在这一领域共公开发表有关文章约 20 篇。仅就其中有代表性的 11 篇^[1~11]，经委托中国科学院图书馆所做检索的不完全统计，被在 SCI 收录的杂志中引用的次数为 143 次，其中他人引用 129 次。在国际上，对推动量子蒙特卡罗方法的发展方面做了许多有意义的贡献。2001 年的一篇综述文章 “Research Developments and Progress During the Nineties”^[12] 中，较为客观、详细地谈到了我们 20 世纪 90 年代初期（不包括 1990 年以前的工作）在量子蒙特卡罗研究方面的贡献。

下面就我们在量子蒙特卡罗研究方面，在学术上有创新意义的主要贡献做简要回顾。由于研究方向的改变，1994 年以后力学所在这方面的研究工作已基本停顿。这里叙述的主要是 1994 年以前的，已经公开发表的研究成果。

1 在量子蒙特卡罗方法发展方面的研究

(a) 电子相关函数方面的研究^[1]：恰当引入电子相关函数，可以显著提高变分能量的准确度并提高运算效率，因而是发展量子蒙特卡罗的重要环节。我们从库伦屏蔽势出发，导出了一系列电子相关函数的形式并解释了其参数的物理意义^[13~17]。以实例证实相关性不仅是电子间距离的函数还与所在位置（或当地电子密度）有关。指出电子间相关强度随体系电子数的增加而降低的趋势，后已被他人发现在某些其它系统得到进一步证实^[14,15]。

(b) 波函数优化方法。应用试探波函数引导随机行走可极大地提高取样效率（即重要性取样），因而优化波函数的参数可提高运算效率。Monte Carlo 计算是一个随机过程，这使得最优化的目标函数具有不确定性，函数值与随机取样的样点有依赖关系。这与一般以确定性目标函数为出发点的最优化有很大区别。为了克服不确定性带来的困难。我们在波函数最优化研究中，提出在随机行走过程中用相关取样法计算参数最优时所需要的导数，从而极大地减小最优化对取样点的依赖性^[2]。这正是 Bueckert 等人^[18] 采用我们的做法（后被他人简称为 H.S.L. 法）的原因。并实现在行走过程中以平均局部能为目标函数的参数最优化。该方法后来被多人在不同情况下采用、改进并发展，如文^[15~20]。

(c) 作为波函数最优化方法的另外一种途径，我们发展了对波函数通过固定样点组的方差最优化方法^[3]。为了克服目标函数不确定性带来的困难。我们在波函数最优化研究中把样点固定。优化以后更换样点，再次优化。实际上，由我们提出的“Fixed-sample optimization”命名后来被同行一直沿用^[18~25]。同时，我们分析并证实了波函数优化不仅可以改进方差和变分能量，还可以减小固定节面量子 Monte Carlo 计算中的有限时间步长造成的误差，并自动使核-电子的尖点条件得到满足。该文章首次指出，当使用波函数权重因子进行相关取样时，可能造成优化过程中的不稳定性。这一点已被后人所进一步发现和注意^[21~27]。

(d) 提出一种物理量小差值的计算方法^[5]。量子蒙特卡罗法一般适于能量计算，而对其导数计算一般还没有很有效的办法。我们提出一种用固定样点组，相关加叠代的取样办法，可以简单有效地计算一级和二级导数。这种计算物理量小差值相关取样技术后被许多人在不同场合推广应用，如文^[28, 29]。

(e) 关于蒙特卡罗取样技术的改进^[8]：蒙特卡罗计算是个随机过程，为了降低计算误差，一般需要较长计算时间。提高蒙特卡罗法的计算效率，一直是蒙特卡罗模拟中的重要问题。

Metropolis 是 20 世纪 50 年代初就提出的特卡罗模随机行走程式。人们已经知道，为了提高大原子的计算效率，移动近核电子与远核电子应该采用不同的时间步长。在这方面，我们批评了前人的 3 种做法^[8]。第 1 种做法^[34]是采用球坐标，每次移动某电子前，先量一下它与核的距离。按距离决定步长。我们认为，这种做法对单原子虽然有效，但对多原子系统就很成问题，因为首先要决定它属于哪个核，还可能破坏细致平衡原理。第 2 种做法^[35]是把电子按与核的距离分成壳层，不同壳层的电子用不同的步长。我们在文献[7]中已证明不同壳层的电子是在不断交换位置的，因而这种做法不合理。第 3 种做法是企图借鉴处理临界减慢问题中的加速矩阵的方法，使不同距离的电子步长得以调整。但这种方法我们也已在文献[7]中证明行不通。在批驳了这些做法后，我们建议（见文献[8]）不要强加任何人为的条件，而是利用近核电子的特征，来实现步长的自动调整。这些特征包括它们有较高的动能，也即波函数在靠近核的地方弯曲很快，波函数在这个区域变化剧烈，也就是所谓量子力（ F_q 它与波函数的梯度成正比）很大。作为该思路的一种尝试，我们（文献[8]）在随机行走的重要性取样的转移几率的势能中引入了二次项（包含了量子力的影响），并证明，由于量子力在近核区很大，这样就可以自动限制步长。使步长在相当程度上自动调整，做到该大就大该小就小，从而改进了 Motropolis 随机行走的效率（效率比不加二次项的提高五倍以上）。并指出“量子力”联系着空间不同区域所需步长的尺度，这一思想启发了随后利用“量子力”自动调节随机行走步长的一系列文章^[15,32,33]。

(f) 我们还提出一种利用“几率密度函数”的直接布样法^[9]：直接计算变分能量或固定样点优化。其特点时不是通过随机行走，而是按正定的波函数直接产生分布样点。比一般的随机行走法的效率提高一个量级以上^[19,20,30,31]。

2 对量子蒙特卡罗法发展中一些重要概念的理解上的贡献

通过对电子在蒙特卡罗过程中“运动”特点的分析，我们对量子 Monte Carlo 研究中关注的许多重要问题进行了分析和讨论^[7]。这些问题包括：

- (a) 如何正确地选择时间步长。
- (b) 对每次时间步长的移动，是做单电子移动还是全电子移动，哪个效率更高。
- (c) 不同壳层间电子交换的可能性。因为在有人提出的模型中曾把近核电子和远核电子固定在不同层次，见文献[35]。我们这篇文章指出它们是会交换的，而且随时间步长减小交换的频率会上升。因而把电子设定在不同壳层，这是不正确的。
- (d) 提出了一种所谓微观诊断法，对电子在量子蒙特卡罗随机行走中的特性进行研究。该“微观诊断法”已被国外同行肯定为非常有用的^[30,32]。用“微观诊断法”判断变分蒙特卡罗法的效率比常用的“自相关时间法”只用其 1% 的计算时间，因而已被多人采用。
- (e) 解决了困惑多年的“滞留位形”问题。指在此之前，许多研究人员发现在电子随机行走中会遇到个别位形滞留不前的现象，并称之为“locked-in”或“staleness”，或“trapped walkers”，“bad configurations”等^[18,36,37]。但一直找不到原因。由于这种“坏位形”的存在会给 Monte Carlo 计算或波函数最优化造成误导和偏差。人们不得不特别设计一些烦琐的程序去检查，设法躲避这种情况的发生。我们成功地解释了这一现象，认为“坏位形”只会发生在波函数变动剧烈的地方。这时相应的“量子力”很大，产生一个异常大的试探位移，按 Motropolis 的接受/拒绝关系式，这导致非常小的接受率，所以造成位形停止不前。我们用微观诊断法证实了这种猜测。找到了原因，解决起来就很简单。只要把“量子力”的大小加以限制，这个神秘难题就迎

刃而解了。

我们对这些问题做了清晰的分析和判断。这些问题的澄清对于量子蒙特卡罗法的发展是很重要意义。为发展模型提供了物理根据和方向。

(f) 另外，我们发现全参数最优化可能造成固定节面法的蒙特卡罗能量变坏^[4]。一般认为波函数的全参数最优化可以改进固定节面法的蒙特卡罗能量。我们发现有例外的情况：即全参数最优化虽可以使变分能下降，但有可能使固定节面法的蒙特卡罗能量变坏。而且我们找到并证实了引起这一现象的原因：波函数中非正定的部分在最优化过程改变了节面位置，引入了额外节面。这一发现引起人们在最优化时的警惕，或如我们建议的：只优化波函数中的正定部分（如相关函数部分）^[27,38]。

3 量子蒙特卡罗的具体应用

(a) $Li_2(X^1\Sigma g^+)$ 相互作用势的蒙特卡罗计算^[6]。用单一波函数计算出 $Li_2(X^1\Sigma g^+)$ 的势能曲线并与实验的光谱数据做了比较，得出一致结果。处理的难点是当两原子核距离就加大时如何从离子态向原子态过度。我们在处理位形和最优化时都采取了相应步骤，以确保收敛到正确值。我们的结果作为唯一的蒙特卡罗计算数据已被他人引用^[39]。

(b) 用改进的波函数进行 acetylene and its dissociation framents 的计算^[10]。

参 考 文 献

- 1 Zhiwei Sun, Reynolds P J, Owen R K. *Theor Chim Acta*, 1989, 75: 353
- 2 Huang S, Sun Zhiwei, Lester W A Jr. *Chem Phys*, 1990, 92: 597
- 3 Sun Zhiwei, Huang S, Barnett R N, et al. *J Chem Phys*, 1990, 93: 3326
- 4 Sun Zhiwei, Barnett R N, Lester W A Jr. *J Chem Phys*, 1992, 96: 2422
- 5 Sun Zhiwei, Lester W A Jr, Hamond B L. *J Chem Phys*, 1992, 97: 7585
- 6 Sun Zhiwei, Barnett R N, Lester W A Jr. *Chem Phys Lett*, 1992, 195: 365
- 7 Sun Zhiwei, Soto M M, Lester W A Jr, et al. *J Chem Phys*, 1994, 100: 1278
- 8 Sun Zhiwei, Soto M M, Barnett R N, et al. *J Chem Phys*, 1994, 101: 394
- 9 Barnett R N, Sun Z W, Lester W A, *Chem Phys left*, 1997, 273: 321
- 10 Barnett R N, Sun Z W, Lester W A Jr. *J Chem Phys*, 2001, 114: 2013
- 11 Pratt L R, Owenson B, Sun Zhiwei. 1986, 26: 69
- 12 Lester W A. *J Mol Struc*, 2001, 573: 55~62
- 13 Umricar C J. *Int J Quantum Chem, Suppl*, 1989, 23: 217
- 14 Schmidt K E, Moskowitz J W. *J Chem Phys*, 1990, 93: 4127
- 15 Bressanini D, Reynolds P J. *Adv In Chem Phys*, 1999, 105: 37
- 16 Flad H J, Savin A. *Phys Rev A*, 1994, 50: 3742
- 17 Lu S. *J Chem Phys*, 2001, 114: 3898
- 18 Bueckert H, Rothstein S M, Vrbik J. *Can J Chem*, 1992, 70(2): 366
- 19 Lin X, Zhang H K, Rappe A M. *J Chem Phys*, 2000, 112(6): 2650
- 20 Snajdr M, Dwyer J R, Rothstein S M. *J Chem Phys*, 1999, 111(22): 9971~9981
- 21 Alexander S A, Coldwell R L, Morgan J D. *J Chem Phys*, 1992, 97(11): 8407
- 22 Alexander S A, Coldwell R L. *Int J Quantum Chem*, 1997, 63(5): 1001
- 23 Alexander S A, Coldwell R L, Hoffmeyer R E, et al. *Theochem-J Mol Struc*, 1996, 388: 7
- 24 Kaplan I G, Hernandez Cobos J, Ortega Blake I, et al. *Phys Rev A*, 1996, 53(4): 2493
- 25 Alexander S A, Coldwell R L. *J Chem Phys*, 1995, 103(7): 2572
- 26 Flad H J, Savin A. *J Chem Phys*, 1995, 103(2): 691
- 27 Leu S Y, Mou C Y. *J Chem Phys*, 1994, 101(7): 5910

- 28 Gregory J K, Clary D C. *J Chem Phys*, 1995, 102, 7817
- 29 Lewerenz M. *J Chem Phys*, 1997, 106, 4596
- 30 Bressanini D, Reynolds P J. *J Chem Phys*, 1999, 111(14): 6180~6189
- 31 Kent P R C, Needs R J, Rajagopal C. *Phys Rev B*, 1999, 59, 12344
- 32 Mella M, Luchow A, Anderson J. *Chem Phys Lett*, 1997, 265, 467
- 33 Stedman M L, Foulkes W M C, Nekovee M. *J Chem Phys*, 1998, 2630
- 34 Umrigar C J. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 408
- 35 Belohorec P, Rothstein S M. *Vrbik J Chem Phys*, 1993, 98: 6401
- 36 Barnett R N, Reynolds P J, Lester W A. *Int J Quantum Chem*, 1992, 42, 837
- 37 Barnett R N, Reynolds P J, Lester W A. *J Chem Phys*, 1992, 96: 2141
- 38 Luchow A, Anderson J B. *J Chem Phys*, 1996, 105, 4636
- 39 Penotti F E. *Int J Quantum Chem*, 2000, 78(5): 378~397