用量子 Monte Carlo 方法计算氢分子 H_2 基态($X\ ^1\Sigma_g^+$)势能曲线*

孙祉伟　　王德民**

(中国科学院力学研究所，北京 100080)　　(北京大学技术物理系，北京 100871)

摘　　要

本文用量子 Monto Carlo 方法中优化试探波函数 ψ_T[1,2] 计算氢分子 H_2 基态($X\ ^1\Sigma_g^+$)势能曲线. 文中采用相当简单的波函数形式,并用固定样点优化技术优化试探波函数的参数. 确定优化试探波函数后,分别用变分 Monte Carlo 及固定节面 Monte Carlo 计算势能曲线各点能值. 二种方法先后得 95% 和 100% 的相关能. 因此,在量子 Monte Carlo 方法中,用本文作者提出的试探波函数计算分子势能面,将会获得很好的结果. 从而对分子散射和动力学的研究有重要意义.

关键词　量子 Monte Carlo 方法、势能面、H_2 分子

势能面对于研究分子散射及分子动力学具有十分重要的意义,因而势能面的精确计算就一直为人们所重视,但又十分困难. 量子 Monte Carlo (QMC)方法可以通过对 Schrödinger 方程的数字解很精确地计算分子能量[1-3]. 对于 QMC 方法,试探波函数 ψ_T 直接影响着能值的精确度和精密度,所以试探波函数形式的选择及其参数的优化是很重要的. 优化的方法很多[1,2],本文用我们自己提出的固定样点优化方法[1] 对 H_2 分子基态势能曲线进行了计算,与精确结果[4] 十分符合.

一、试探波函数及其参数的优化

取量子化学中常用的比较简单的 Slater 行列式与相关函数之积作为试探波函数 ψ_T,即

$$\psi_T = \mathrm{Det}[D_{kl}^{\alpha}]\ \mathrm{Det}[D_{kl}^{\beta}]\ S_e S_n .$$

其中 $D_{kl}^{\alpha} \equiv \psi_k^{\alpha}(r_l)$,而 $\psi_k^{\alpha}(r_l)$是分子轨道波函数,它表示自旋为 α 的电子 l 点居的第 k 个分子轨道. 类似地,$\psi_k^{\beta}(r_l)$具有同样的意义,但 β 是指自旋为 β 的电子. S_e 与 S_n 分别为无节点电子-电子与电子-核的相关函数. 下面将给出分子轨道及相关函数的具体形式. 分子轨道

1991-08-10 收稿，1992-01-12 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

被写成 Slater 型原子轨道的线性组合. 对于 H_2分子,则为

$$\psi = c_1\varphi_{1s}(1) + c_2\varphi_{2s}(1) + c_3\varphi_{2p_z}(1) + c_4\varphi_{1s}(2) + c_5\varphi_{2s}(2) + c_6\varphi_{2p_z}(2),$$

式中 1 与 2 分别为第一个 H 原子与第二个 H 原子中的电子; $\{\varphi\}$为 Slater 型原子轨道.

考虑到 H_2 分子的对称性有

$$c_1 = c_4 = 1,\ c_2 = c_5,\ c_3 = -c_6,$$

所以真正需优化的展开系数只有 c_2 和 c_3 两个. 再设 φ_{1s}, φ_{2s} 和 φ_{2p_z} 3 个原子轨道的轨道指数分别为 ξ_1、ξ_2 和 ξ_3,它们也需要优化.

电子-电子相关函数采用下列形式[1-3]:

$$S_e = \exp\left[-b\sum_{i,j}\exp(-ar_{ij})\right],$$

其中参数 $a = 0.5/6$, r_{ij} 为电子 i 与电子 j 间的距离.

电子-核相关函数为[1-3]:

$$S_n = \exp\left[\sum_{i,\alpha}\frac{-\lambda r_{i\alpha}}{1-\nu r_{i\alpha}}\right],$$

其中 λ 和 ν 是参数; $r_{i\alpha}$ 是电子 i 与核 α 之间的距离.

两个相关函数中要优化的参数是 b, λ 和 ν 3 个,连同 c_2, c_3, ξ_1, ξ_2 和 ξ_3 共 8 个. 本文用固定样点优化技术[1] 对它们进行了优化.

二、结果与讨论

用经过优化的试探波函数 ψ_T,分别用固定节面 Monte Carlo 和变分 Monte Carlo 计算不同 H_2 键长 R 的势能 E_{QMC} 与 E_V,还计算了与不同 R 对应的 8 个参数优化值(见表 1).

表 1 势能E_{QMC} E, E_V 以及 8 个参数随 H_2 键长 R 的变化($a.u.$)

R	E_{QMC}	E[4]	E_v	c_2	c_3	ξ_1	ξ_2	ξ_3	b	λ	ν
0.80	−1.0202(5)	−1.0201	−1.0182(2)	−0.011	0.0343	1.186	3.6587	1.5624	0.8235	0.2714	0.2274
0.90	−1.0835(7)	−1.0836	−1.0819(1)	−0.0094	0.0422	1.1556	3.5944	1.4482	0.8876	0.2593	0.2137
1.00	−1.1245(6)	−1.1245	−1.1229(1)	−0.0051	0.0337	1.0765	3.5639	1.2776	0.9327	0.2703	0.1433
1.10	−1.1498(5)	−1.1501	−1.1482(2)	−0.0033	0.0262	1.0328	3.5628	1.2812	0.9103	0.2662	0.1143
1.20	−1.1650(7)	−1.1649	−1.1632(1)	−0.0047	0.0270	1.0192	3.5638	1.2839	0.9793	0.2788	0.1414
1.40	−1.1744(5)	−1.1745	−1.1722(1)	−0.004	0.0149	0.9882	3.6029	1.5141	1.0069	0.2583	0.1199
1.60	−1.1685(6)	−1.1686	−1.1654(6)	−0.0025	0.0308	0.9887	3.6050	1.2939	0.9993	0.2297	0.1365
1.80	−1.1550(9)	−1.1551	−1.1513(6)	−0.0014	0.0486	0.9735	3.6097	1.1250	1.1394	0.2108	0.0970
2.00	−1.1380(7)	−1.1381	−1.1332(5)	−0.0015	0.0126	0.8902	3.6112	1.1013	1.1606	0.2316	0.0783
2.50	−1.0935(3)	−1.0936	−1.0840(4)	−0.0004	0.0059	0.8433	3.6107	1.0958	1.2547	0.2578	0.1089
3.00	−1.0564(8)	−1.0573	−1.0401(2)	−0.0002	−0.0019	0.8163	3.6060	2.5728	1.4117	0.2548	0.0876
4.00	−1.0160(9)	−1.0164	−0.9756(4)	−0.0007	−0.0006	0.8174	3.6068	2.5709	1.4065	0.2292	0.1210
5.00	−1.0037(9)	−1.0038	−0.9456(3)	−0.0009	−0.0007	0.6937	3.5955	2.5609	1.8954	0.3566	0.1244
7.00		−1.0002									
10.00		−1.0000									

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为了比较，表 1 中列出了精确实验 H_2 势能 E[4]. 相应的势能曲线见图 1.

从计算结果可看出，用本文作者提出的方法所优化的试探波函数，作固定节面量子 Monte Carlo 计算的势能曲线与精确结果完全一致，在曲线的每一计算点都获得几乎 100% 的相关能；即使用变分 Monte Carlo 方法也能获得约 95% 的相关能. 因而，量子 Monte Carlo 方法可以很好地用于势能面的计算，以满足分子散射和动力学研究的需要，这是有重要科学意义的.

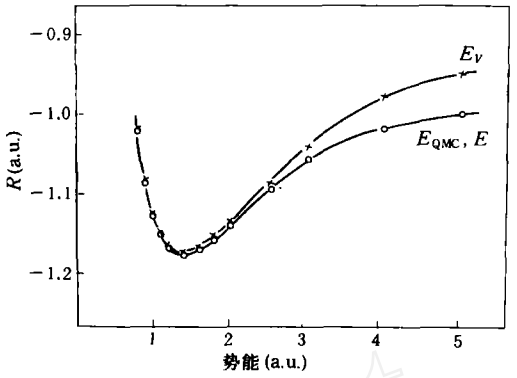

图 1　H_2 分子基态 $X\,^1\Sigma_g^+$ 势能曲线

参　考　文　献

[1]　孙祉伟、黄升堉　王德民，Science in China (Series A)，**34**(1991)，300.
[2]　黄升堉、孙祉伟、王德民，Science in China (Series A)，**34**(1991)，689.
[3]　孙祉伟、王德民，化学物理学报，1989，2：243.
[4]　Lie George, C. & Clementi Enrico, *J. Chem. Phys.*，**60**(1974)，1288.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net