

量子积分的蒙特卡罗模拟*

史友进

(盐城工学院 基础科学部,江苏 盐城 224003)

摘要:用统一的量子积分形式表示量子力学计算中常见的积分,采用蒙特卡罗方法并将诸积分在同一循环中并行计算,提高了计算效率和计算结果的稳定性。

关键词:量子积分;蒙特卡罗方法;数值模拟

中图分类号:O413.1 文献标识码:A 文章编号:1671-532X(2002)03-0068-03

在分子设计、材料模拟、纳米力学等理论和应用领域,量子力学计算占有越来越重要的地位,而量子力学计算的低效率一直是人们试图解决的关键问题。本文的工作是探索性的,用统一的量子积分形式表示量子力学计算中常见的积分,采用蒙特卡罗方法并将诸积分在同一循环中并行计算,提高了计算效率和计算结果的稳定性。

1 量子积分^[1]

量子力学多体问题的量子化学方法中,经常需要计算

$$(\mu\nu | \lambda\sigma)_i = \int dv_1 dv_2 \phi_\mu(1) \phi_\nu(r_{12}) \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) \quad (1)$$

式中希腊字母 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 表示量子数,阿拉伯数字 1, 2 表示电子, r_{12} 表示两电子间的距离, $\phi_\mu(1)$ 等表示单电子波函数。我们把上式叫做量子积分。

采用原子轨道线性组合(LCOA)波函数 $\Psi_i = \sum c_{\mu i} \phi_\mu$ 闭壳分子的 Hartree-Fock 方程为

$$FC = SCE \quad (2)$$

式中 F 为 Fock 矩阵, S 为交叠矩阵, E 为分子能量对角阵。 F, S 的矩阵元用量子积分的形式分别表示为

$$F_{\mu\nu} = (\mu\lambda | \nu\lambda)_1 + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu | \lambda\sigma)_2 - \frac{1}{2}(\mu\lambda | \nu\sigma)_2] \quad (3)$$
$$S_{\mu\nu} = (\mu\lambda | \nu\lambda)_3$$

其中 $f_1 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{2A}}, f_2 = \frac{1}{r_{12}}, f_3 = 1$ 及 $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i C_{\lambda i} C_{\sigma i}$ 。

量子积分为三重积分和六重积分,网格式数值积分的效率较低,且存在积分的不稳定问题,采用蒙特卡罗积分有相对优势。

2 蒙特卡罗积分^[2]

蒙特卡罗方法是一种使用普遍的随机方法,它运用随机数字和统计方法研究问题。蒙特卡罗积分的最基本的方法就是由定积分的定义 $\int_a^b f(x) dx = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N f(x_i) \Delta x_i$ 取 N 为有限整数, $\Delta x_i = (b-a)/N$

* 收稿日期 2002-06-30

盐城工学院青年科研基金资助课题,盐工发[2001]148号。

作者简介:史友进(1960-)男,江苏海安人,盐城工学院副教授,南京航空航天大学在职博士研究生。

N, x_i 为 (a, b) 上的均匀分布, 得

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i) \tag{4}$$

其估值的不确定度 $\sigma = \sqrt{1/N} \sigma_f \sim \sqrt{1/N}$, 对于高维积分也适用。网格数值积分估值的不确定度约为 $N^{-2/d}$ (d 为维数)。可见, 当维数 d 大于 4 时, 蒙特卡罗积分估值的不确定度小于网格数值积分估值的不确定度。量子积分采用蒙特卡罗方法优于网格数值积分方法。

3 量子积分的蒙特卡罗模拟

量子积分的积分变量的变化范围为 $(0, \infty)$, 进行蒙特卡罗方法模拟时可以采用截断半径法。例如要求积分 $\int_0^{R_c} x e^{-x^2} dx$ 与 $\int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx$ 间的误差小于 δ 应取 $R_c \geq [\ln(1/2\delta)]^{1/2}$ 。实际模拟时, R_c 不宜取得太大, 适当的 R_c 取值可通过模拟试验获得。图 1 为截断半径选取的数值模拟结果: 图 1(a) 是积分误差—截断半径曲线, 图 1(b) 是积分函数曲线。由图可见, 随着截断半径的增大, 积分结果的涨落增大, 截断半径取 3~4 为宜。由此可以估算出 δ 约为 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 。通常蒙特卡罗模拟的 N 取值约为 $10^4 \sim 10^6$, σ 约为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 。因此, 截断半径选取产生的误差是可以忽略的。当然, 还要注意 N 的取值也不是越大越好, 这与随机数函数性质很有关系, 模拟时也先作随机数函数的统计性质分析。

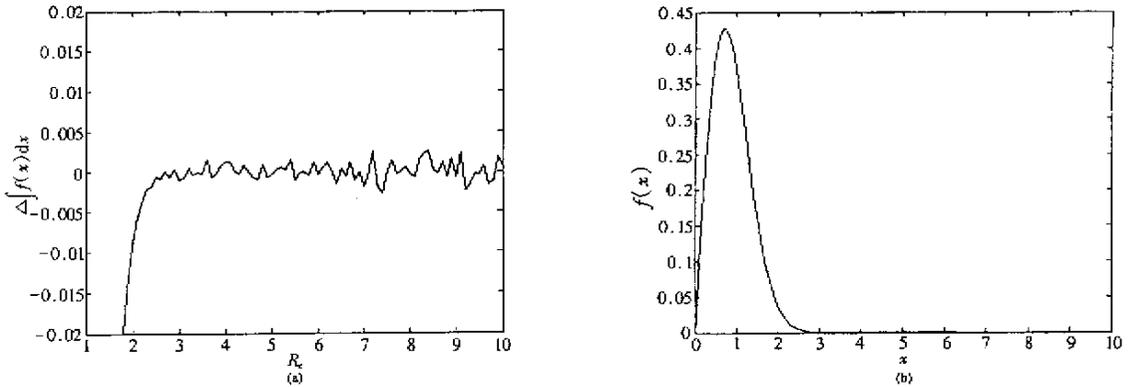


图 1 截断半径选取的数值模拟结果

Fig.1 Result of numerical simulation of cut-off radii

由于 Hartree - Fock 方程中各矩阵的元素可以用统一的表达式式 (1) 计算, 因此, 各矩阵元的计算程序具有相同的结构。在我们的模拟中, 将各矩阵的元素计算在同一循环中并行计算, 大大提高了计算效率, 同时减少了蒙特卡罗模拟的统计涨落。图 2 为用 Hartree - Fock 方程计算所得的氢分子能量 (E) - 氢原子距离 (r) 曲线: 图 2(a) 为在不同的循环中计算量子积分的计算结果, 图 2(b) 为在同一循环中计算量子积分的计算结果。图中物理量采用原子单位 (a. u.): 1 长度原子单位为 $a_0 = 5.29177 \times 10^{-11} m$, 1 能量原子单位为 $E_a = 4.35981 \times 10^{-18} J$ 得到图 2(b) 所需的时间仅为得到图 2(a) 所需时间的 68%。

4 结论

(1) 将量子力学计算中常见的积分用统一的量子积分形式表示, 为采用蒙特卡罗方法并将诸积分在同一循环中并行计算提供了基础。

(2) 研究了截断半径对积分的 Monte Carlo 模拟的影响规律, 发现截断半径选取是影响 Monte Carlo 模拟结果稳定性的次要因素。

(3) 用 Hartree - Fock 方程计算氢分子的能量, 采用将诸积分在同一循环中并行计算与用将诸积分不在同一循环中并行计算的结果比较说明, 前者在计算效率和稳定性上都大大优于后者。

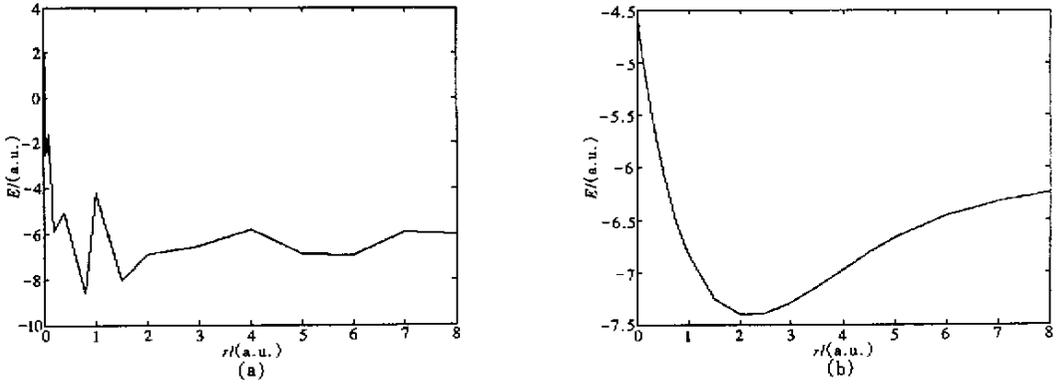


图 2 用 Hartree - Fock 方程计算氢分子能量
 Fig.2 Energy of H_2 calculated by Hartree - Fock equation

参考文献：

[1] Andrw R , Leach. Molecular Modelling[M]. Haduo :Edinburgh Gate , 1996.
 [2] Steven E , Koonin. Computational physic[M]. 秦克诚译 .北京 :高等教育出版社 ,1992.

Monte Carlo Simulations of Quantum Integrations

SHI You-jin

(Department of Basic Science of Yancheng Institute of Technology Jiangsu Yancheng 224003 ,China)

Abstract Integrations in quantum calculations are formulated by a same form equation. Effect of calculations and stability of results are raised by using Monte Carlo method and putting all integrations in a same for - loop.

Keywords quantum integration ; Monte Carlo method ; numerical Simulation