

§2.4 量子 Monte Carlo 方法

量子力学中只有极少数的问题是可以严格求解的,例如谐振子、氢原子、方势阱等问题,绝大多数量子力学中的问题要么是没有严格解的,要么需要其他技巧来进行某种近似程度上的解析计算,如微扰论方法。除了解析方法之外,人们已经发展了许多种数值方法用于处理大多数的量子问题,这里我们只讨论基于 Monte Carlo 方法所产生的计算手法,而另一类基于有限差分法的问题留待下一章讨论。

2.4.1 路径积分

量子力学的两种形式是 Schrodinger 的波动力学和 Heisenberg 的矩阵力学,而 Feynman 在 40 年代又提出了量子力学的另一种理论形式,称为路径积分。其核心是构造量子力学的传播子,它包含了量子体系的全部信息。该理论将传播子与经典力学的 Hamilton 作用量相联系,其优点是易于将非相对论推广到相对论形式,因为作用量是相对论性不变量,所以对于场量子化有其优越性。另外,该理论可以统一处理含时和不含时问题。

2.4.1.1 量子力学回顾

量子力学中,一个粒子的态是由随时间发展的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描述的,通常它是一个复函数,其模的平方 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 正比于在 t 时刻发现该粒子处于 \mathbf{r} 点的几率,因此波函数也称为几率幅。波函数满足随时间发展的量子力学的基本方程—Schrodinger 方程,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.4.1.1-1)$$

其中的 \hat{H} 是 Hamilton 算符:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t), \quad (2.4.1.1-2)$$

第一项即为动能项,其中的动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, 第二项是势能。

对于自由粒子, $V(\mathbf{r}, t) = 0$ 。如果 $t = 0$ 时的波函数用平面波表示的话,

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar), \quad (2.4.1.1-3)$$

(其中的比例系数是为了满足归一化条件,即在单位体积中的几率和为 1),

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1, \quad (2.4.1.1-4)$$

则由方程 (2.4.1.1-1) 得到的在任意时刻 t 时的波函数为,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar]. \quad (2.4.1.1-5)$$

其中, $E = p^2/2m$ 为自由粒子的动能。

按照 Dirac 的左矢右矢 (bra-ket) 记号法, 波函数可写成抽象空间中的一个矢量, 态矢为 $|\Psi\rangle$ (右矢) 或 $\langle\Psi|$ (左矢)。类似于三维空间中的一个矢量 \mathbf{v} , 我们必须指定一个坐标系, 将态矢投影到坐标空间中去。作为 $|\Psi\rangle$ 中一特殊的分量, 定义坐标空间中的态矢 $|\mathbf{r}\rangle$, $\Psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle$ 是 $|\Psi\rangle$ 在 $|\mathbf{r}\rangle$ 上的投影, 为发现粒子处于 \mathbf{r} 的几率幅, 它的复共轭是 $\Psi^*(\mathbf{r}) = \langle\Psi|\mathbf{r}\rangle$ 。因此有正交关系式

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.4.1.1-6)$$

由此式, 可得,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}'\rangle \\ \int d\mathbf{r} \langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| &= \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \langle\mathbf{r}| = \langle\mathbf{r}'| \end{aligned} \quad (2.4.1.1-7)$$

它可归纳为下面的完备关系式, 它是一算符表达式,

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| = 1. \quad (2.4.1.1-8)$$

类似地, 用 $|\mathbf{p}\rangle$ 表示粒子具有动量 \mathbf{p} 的本征态, 在 $|\Psi\rangle$ 动量空间中的投影为 $\Psi(\mathbf{p}) = \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle$, 动量空间和坐标空间是两种用于描述波函数的表象。同样也有正交和完备关系式,

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (2.4.1.1-9)$$

$$\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}| = 1. \quad (2.4.1.1-10)$$

两种表象之间的联系可由 (2.4.1.1-3) 式表示, 因为它正是具有动量 \mathbf{p} 的粒子的坐标空间中的表示,

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar), \quad (2.4.1.1-11)$$

因此, 波函数在坐标表象和动量表象中的变换关系为,

$$\langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = \int d\mathbf{p} \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle, \quad (2.4.1.1-12)$$

$$\langle\mathbf{p}|\Psi\rangle = \int d\mathbf{r} \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle. \quad (2.4.1.1-13)$$

(2.4.1.1-12) 式是将 (2.4.1.1-8) 式直接插入 $\langle\mathbf{p}|$ 与 $|\Psi\rangle$ 之间得到的结果。显然, 上两式也是在两种坐标空间中的 Fourier 变换。

2.4.1.2 传播子

对于不含时的 Hamilton 量, 即 Schrodinger 方程式可写成为,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (2.4.1.2-1)$$

在其后的 t 时刻, 波函数的形式解为,

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\Psi(0)\rangle, \quad (2.4.1.2-2)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}'' | \Psi(t'') \rangle &= \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \Psi(t') \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \Psi(t') \rangle, \end{aligned} \quad (2.4.1.2-3)$$

或直接写成

$$\Psi(\mathbf{r}'', t'') = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t'), \quad (2.4.1.2-4)$$

其中的

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.4.1.2-5)$$

称为传播子。它的物理含义是, 如果粒子在初始时刻 $t=t'$ 时处于空间中 \mathbf{r}' 处, 则 $G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t')$ 为其后的 $t'' > t'$ 时刻时处于 \mathbf{r}'' 点的几率幅。(2.4.1.2-4) 式表示它具有波函数的 Green 函数的性质。

在能量表象中, Hamilton 量的能量本征值为 E_n , 用本征态 $|n\rangle$ 为基矢,

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (2.4.1.2-6)$$

同样有正交和完备式

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}, \quad (2.4.1.2-7)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (2.4.1.2-8)$$

记本征函数为

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}, t | n \rangle = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.4.1.2-9)$$

则 (2.4.1.2-5) 式成为,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= \sum_{nn'} \langle \mathbf{r}'' | n \rangle \langle n | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | n' \rangle \langle n' | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \sum_{nn'} \psi_n(\mathbf{r}'') e^{-iE_n(t''-t')/\hbar} \delta_{nn'} \psi_{n'}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_n \psi_n(\mathbf{r}'', t'') \psi_n^*(\mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (2.4.1.2-10)$$

当 $t''=t'=t$ 时, (2.4.1.2-10) 式退化为 (2.4.1.1-6) 式,

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.4.1.2-11)$$

因此, 如果我们知道了所有本征态就可以构造传播子。但是, 通常这是难于办到的, 因此 Feynman 提出了另一个解决问题的方法, 即路径积分方法。

现在我们推导自由粒子的传播子, (2.4.1.2-5) 式中代入自由粒子的 Hamilton

量和波函数 (2.4.1.1-11) 式, 并积分后可得,

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= \int d\mathbf{p} e^{-iE(\mathbf{p})(t''-t')/\hbar} \langle \mathbf{r}'' | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{p} e^{-ip^2(t''-t')/2m\hbar} e^{ip(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')/\hbar} \quad (2.4.1.2-12) \\
 &= \left(\frac{m}{i2\pi\hbar(t''-t')} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{im(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')^2}{2\hbar(t''-t')} \right\}
 \end{aligned}$$

现在我们考虑上式中指数部分的意义。对于经典自由粒子, Lagrange 量 $L = T - V$ 是守恒量, $L = mv^2/2$, 因此作用量为

$$S(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int_{t'}^{t''} L dt = \frac{1}{2} m \int_{t'}^{t''} \left(\frac{\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'}{t'' - t'} \right)^2 dt = \frac{m(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')^2}{2(t'' - t')}. \quad (2.4.1.2-13)$$

因此 (2.4.1.2-12) 式成为

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \left(\frac{m}{i2\pi\hbar(t''-t')} \right)^{3/2} \exp \{ iS(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t')/\hbar \}. \quad (2.4.1.2-14)$$

尽管该式是对自由粒子推导出的, 但这是一个一般形式, 如果粒子是在仅依赖于坐标的势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动的话, 则传播子的形式就是 (2.4.1.2-14) 式, 唯一的差别是 Lagrange 量中必须含有势能。

2.4.1.3 路径积分

我们把粒子 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 的传播过程细分成 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}_1, t_1) \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 两步, 则有

$$\Psi(\mathbf{r}_1, t_1) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t'), \quad (2.4.1.3-1)$$

$$\begin{aligned}
 \Psi(\mathbf{r}'', t'') &= \int d\mathbf{r}_1 G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) \Psi(\mathbf{r}_1, t_1) \\
 &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t'), \quad (2.4.1.3-2)
 \end{aligned}$$

将该式与 (2.4.1.2-4) 式比较, 可得

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{r}_1 G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t'). \quad (2.4.1.3-3)$$

此为传播子的组合式。

我们还可以进一步细分, 将 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 的传播过程细分成 n 步 (图 2.4.1.3-1), 则有

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}) G(\mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}; \mathbf{r}_{n-2}, t_{n-2}) \cdots G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t'). \quad (2.4.1.3-4)$$

上式中的积分是对路径中各点所有可能的取值进行的。对传播的每一段 $[k, k+1]$,

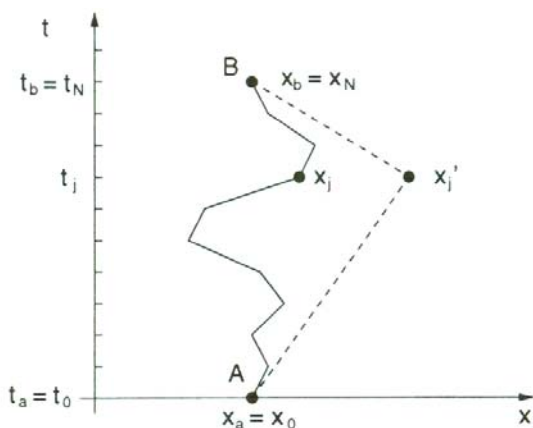


图2.4.1.3-1 时间取离散变量时的粒子在时空中的轨迹,虚线是只分两步的情形,实线是分为 N 步的情形,某一时刻 t_j 对应了相应的位置 x_j 。

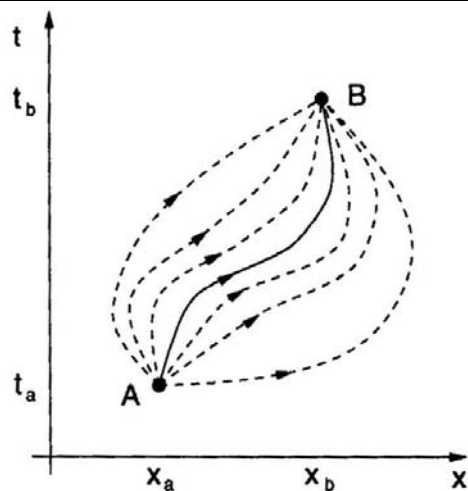


图2.4.1.3-2 量子粒子在两点之间所走的几条可能路径,实线代表粒子的经典最小作用量路径,经典粒子在出发前就已经预知那条路径是作用量极小的。

(2.4.1.2-14) 式均成立, 其中的 S 是经典作用量,

$$G(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) = \left(\frac{m}{i2\pi\hbar\Delta t} \right)^{3/2} \exp \{ iS(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) / \hbar \}, \quad (2.4.1.3-5)$$

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} L dt. \quad (2.4.1.3-6)$$

其中 $(\mathbf{r}_0, t_0) = (\mathbf{r}', t')$, $(\mathbf{r}_n, t_n) = (\mathbf{r}'', t'')$, 将它们代入(2.4.1.3-4)后得,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \prod_{k=0}^{n-1} \exp [iS(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) / \hbar] \\ &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp \left[i \sum_{k=0}^{n-1} S(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) / \hbar \right] \\ &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp [iS(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') / \hbar] \end{aligned} \quad (2.4.1.3-7)$$

式中的归一化常数用 Z 表示, 以便于将它在形式上相比于统计力学的配分函数。

现在我们讨论(2.4.1.3-7)式的物理意义。将它作形式上的简化后, 我们得到 $A \rightarrow B$ 的传播子

$$G(B, A) = C \sum_{\text{所有路径}} \exp \{ iS[\mathbf{r}(t)] / \hbar \}, \quad S[\mathbf{r}(t)] = \int_{t_A}^{t_B} L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) dt, \quad (2.4.1.3-8)$$

其中的作用量积分是沿着路径 $\mathbf{r}(t)$ 进行的, 但是路径是包括所有可能取的路径, 而非象经典力学中那样取的是作用量为最小的路径。由于所有可能的路径是连续变化的, 所以(2.4.1.3-8)式的求和等价于对所有连续变化的路径进行积分, 即为(2.4.1.3-7)式, 这就是路径积分名称的由来。

按照Feynman的思想, 微观粒子取各种可能的路径(图2.4.1.3-2), 各条路径对传播子的贡献是相同的, 但是由于每条路径给出的几率幅的相位不同, 而发现粒子在终点 B 的几率 $P(A \rightarrow B) = |G(B, A)|^2$ 将因各条路径的相位叠加造成微观粒

子的干涉效果。对于宏观粒子，即在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下，两条路径之间的相位差可以很大，即 $\delta S/\hbar \gg 1$ ，因此它们是相消的，除非是在 S 取最小值附近的路径，它们是相干叠加的，因此宏观粒子总是沿最小作用量所取的路径，这就是经典力学的 Hamilton 最小作用量原理。

(2.4.1.3-7) 式指出，用路径积分求解量子力学问题有两个优势：一是式中只有经典作用量，不出现算符和波函数，一般来说便于求解。而用常规的含时 Schrodinger 偏微分方程的话，通常是难于严格求解的，因此要用微扰法。但是对相互作用很强的情形，微扰法失效，而路径积分法是仅可能采用的少数方法之一。二是作用量积分可以用非常小的时间间隔 Δt 进行，在此小时间内，积分值等于被积函数的平均值乘以 Δt 而仍然具有足够高的精度，因此计算步骤被大大简化了，这就有可能计算很复杂的相互作用问题，如量子色动力学中的夸克问题。

2.4.1.4 Monte Carlo 路径积分

由 (2.4.1.3-7) 式可以看出，理论上对积分有贡献的路径可能是无以数计的。为了达到很好的精度，我们要求 n 很大，在 $n \rightarrow \infty$ 时，路径数目为无穷多。因此，按照 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟思路，这时我们要对这些路径进行重要抽样，沿有限的路径条数对重要的物理量取平均值。当系统达到平衡态时，围绕平均值的热涨落就是在时空中围绕经典轨迹的 Feynman 量子涨落。

定义虚时间 $\tau = it$ ，(2.4.1.3-6) 式成为，

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) = -i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} L d\tau, \quad (2.4.1.4-1)$$

式中的 Langrange 量在虚时间代换下为，

$$L = T - V = \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 - V(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} \right)^2 - V(\mathbf{r}) = -E(\mathbf{r}, \tau). \quad (2.4.1.4-2)$$

对于小的虚时间间隔 $\Delta\tau = i\Delta t$ ，作用量积分可写成

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) = -i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} [-E(\mathbf{r}, \tau)] d\tau \approx i\bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \Delta\tau. \quad (2.4.1.4-3)$$

(2.4.1.3-7) 式中的作用量积分变为

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}'', \tau''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') &= \sum_{k=0}^{n-1} S(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \\ &\approx i\Delta\tau \bar{E}(\mathbf{r}'', \tau''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') = i\Delta\tau \sum_{k=0}^{n-1} \bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \end{aligned} \quad (2.4.1.4-4)$$

故 (2.4.1.3-7) 式变为，

$$G(\mathbf{r}'', -i\tau''; \mathbf{r}', -i\tau') = Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp \left[-\bar{E}(\mathbf{r}'', \tau''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') \Delta\tau / \hbar \right]. \quad (2.4.1.4-5)$$

这样，我们同样得到了 Boltzmann 分布。与 Ising 模型相比较，Boltzmann 分布中的温度因子现在等价于 $k_B T \rightarrow \hbar / \Delta\tau$ 。 $\Delta\tau \rightarrow 0$ 的极限相当于高温极限。由

于分布中的指数因子,许多路径对积分的贡献很小。其主要贡献的是虚时间下能量极小的路径(对应于实时间下作用量极小的经典轨迹)。用 Monte Carlo 方法计算时,我们将时空离散化,形成格子点阵,在此点阵上先构造一条初始路径。然后根据 Metropolis 抽样法,变形该路径,计算路径变形前后的能量差,如果能量减小的话,则接受该路径,否则只以部分几率接受。能否快速达到平衡态与初始的路径选择有关,显然,如果我们能猜出经典路径的话是一个较好的选择。

在(2.4.1.2-10)式中代入 $t'=0$, $t''=-i\tau$ 后有,

$$G(\mathbf{r}'', -i\tau; \mathbf{r}', 0) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}'') \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-E_n \tau}. \quad (2.4.1.4-6)$$

因此当时间 τ 很大时,只有基态才对传播子有贡献。反过来说,基态可用传播子表示出来,

$$|\psi_0(\mathbf{r})|^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, -i\tau; \mathbf{r}, 0) e^{E_0 \tau}, \quad (2.4.1.4-7)$$

计算出传播子就可以得到基态波函数的几率分布。注意上式中的传播子的空间路径是由 \mathbf{r} 点出发再回到 \mathbf{r} 点的。上式中要求的 $\tau \rightarrow \infty$ 的极限使得我们要对长虚时间(与特征时间 $\hbar/\Delta E$ 相比较)下行走的路径进行积分。

2.4.1.5 一维谐振子

一维谐振子是可以严格求解的模型,因此这里采用谐振子模型仅仅是为了具体说明计算步骤。一维谐振子的势能是,

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2. \quad (2.4.1.5-1)$$

定义两个无量纲量,长度量 η 和时间量 ξ :

$$x = \eta \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \tau = \frac{\xi}{\omega} \quad (2.4.1.5-2)$$

因为这里用 ω^{-1} 为时间单位,因此动能项可写成,

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\tau_{k+1} - \tau_k} \right)^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta \xi} \right)^2, \quad (2.4.1.5-3)$$

作用量积分(2.4.1.4-4)式可写成,

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) &\approx i\bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \Delta \tau \\ &= i\Delta \tau \left\{ \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} + x_k}{2} \right)^2 \right\}. \quad (2.4.1.5-4) \\ &= i \frac{\hbar \Delta \xi}{2} \left\{ \left(\frac{\eta_{k+1} - \eta_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (\eta_{k+1} + \eta_k)^2 \right\} \end{aligned}$$

其中 $\Delta \tau = \Delta \xi / \omega$,

$$|\psi_0(\eta)|^2 \approx G(\eta, -i\tau; \eta, 0) e^{E_0 \tau} = \frac{e^{E_0 \tau}}{Z} \int d\eta_1 \cdots d\eta_{n-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Delta \xi \bar{E}(\eta, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta) \right\},$$

(2.4.1.5-5)

将空间坐标分成格点, $\eta_k = m_k \Delta \eta$, 记 $\eta_0 = \eta_n = \eta$

$$\begin{aligned} \bar{E}(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_n) &= \sum_{k=0}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\eta_{k+1} - \eta_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (\eta_{k+1} + \eta_k)^2 \right\} \\ &= (\Delta \eta)^2 \sum_{k=0}^{n-1} \left\{ \left(\frac{m_{k+1} - m_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (m_{k+1} + m_k)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.4.1.5-6)$$

现在, 我们将一个粒子的量子力学问题转化成了 n 个“原子”环链的统计力学问题, 给定的 n 个“原子”坐标值 $(\eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{n-1}, \eta_0)$ 形成一条粒子的行走的路径, 该路径对系综平均的贡献是 $\exp\{-\Delta \xi \bar{E}(\eta, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta)/2\}$, 但是要注意到, 对于按 Metropolis 重要抽样法产生的路径, 该因子已经包含在路径的产生权重上了, 因此每条产生后的路径对系综平均的贡献是单位 1。

在计算 $|\psi_0(\eta)|^2$ 时, 需要逐一对空间点 η 的每个取值, 重复路径积分的模拟计算, 这样才能得到一条离散的 $|\psi_0(\eta)|^2$ 曲线, 如此这般的计算是相当耗时的。为了提高效率, 我们可以从 (2.4.1.5-5) 式本身的特点出发发展一个技巧。式中, 为计算 η_0 点的波函数 $|\psi_0(\eta_0)|^2$, 构造了一条闭合路径 $(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_0)$, 其中的起始点和终点位于同一点 η_0 。同样, 我们可以在这同一条路径上将起点移到 η_1 , 而系统的能量 (2.4.1.5-6) 式在此移动下是保持不变的, 因此该路径对 $|\psi_0(\eta_1)|^2$ 也有等价的贡献, 于是, 由一条路径 $(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_0)$ 可以求出曲线 $|\psi_0(\eta)|^2$ 上 n 个点 $\eta = \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{n-1}$ 对应的贡献 (=1), 相当于对一条路径计算了 n 个点。

在按 Metropolis 方法计算各条路径的积分时, 原则上它是和 Ising 模型改变自旋构型的做法相同, 构型相当于路径, 单个自旋相当于路径中的坐标值。由于有约束条件, 即起点和终点必须相同, 故要有效地改变路径, 不是去构造一条完整的新路径, 而是在 Monte Carlo 的每一步中改变路径中的某一个 η 值。随机选择 $(\eta_1 \cdots \eta_{n-1})$ 中的一点 k , 它的坐标值变化为步长 $\Delta \eta$ 乘以常量 δ , 即 $\eta_k \rightarrow \eta_k + \delta \Delta \eta$, 或 $m_k \rightarrow m_k + \delta$ 。考虑到坐标值可以变大也可以变小, 因此 δ 应可正可负, 可以采用另外一个随机数来决定每次改变坐标值时 δ 的符号 (最简单的选取是 η_k 变一个步长, 即 $\delta = \pm 1$, 能保证起点与终点重合)。

在坐标变化后, 需要计算能量的变化, 考虑到 k 点与它前后两点的联系, 由 (2.4.1.5-6) 式可得,

$$\begin{aligned} \Delta_k \bar{E} &= \left(\frac{\Delta \eta}{\Delta \xi} \right)^2 \left[(m_{k+1} - m_k - \delta)^2 - (m_{k+1} - m_k)^2 + (m_k + \delta - m_{k-1})^2 - (m_k - m_{k-1})^2 \right] \\ &\quad + \left(\frac{\Delta \eta}{2} \right)^2 \left[(m_{k+1} + m_k + \delta)^2 - (m_{k+1} + m_k)^2 + (m_k + \delta + m_{k-1})^2 - (m_k + m_{k-1})^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.4.1.5-7)$$

该试探路径被接受的几率为

$$r = \exp\{-\Delta \xi \Delta_k \bar{E}/2\}. \quad (2.4.1.5-8)$$

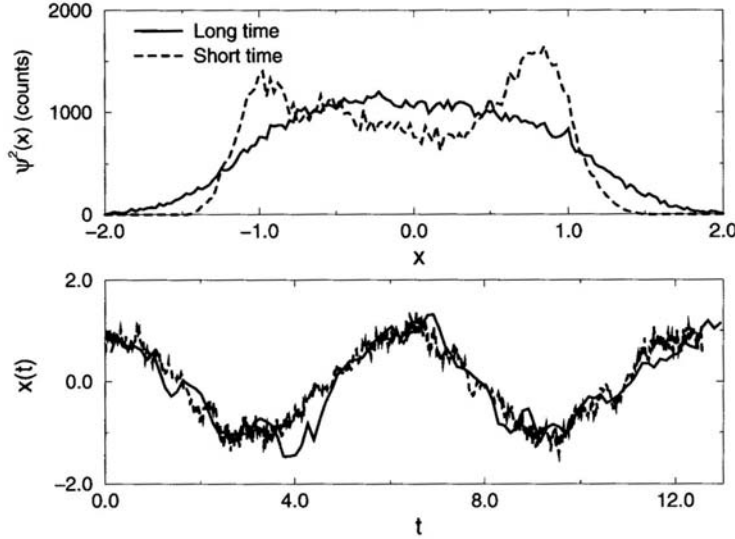


图2.4.1.5-1 由路径积分计算出的
一位谐振子的基态波函数和
位置随时间的变化。虚线是短
时间($\tau=2T$)下的计算,实线是长
时间($\tau=20T$)下的计算结果,其
中周期 $T=2\pi$ 。

$r > 1$ 时接受, 否则产生一随机数 R , 当 $R < r$ 时接受。接受时对 $|\psi_0(\eta)|^2$ 上的1个点 $\eta = \eta_k + \delta$ 加1, 不接受时对原来的路径上的 n 个点 $\eta = \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{n-1}$ 同时加1。

模拟之前首先要设定初始参数, 即总时间 τ , 时间分割数目 n ($\Delta\tau = \tau/n$), 坐标增量 $\Delta\eta$ 。模拟开始时要取一条初始路径, 我们可以任取一种路径开始, 然后经过相当步骤的模拟以“热化”轨迹。模拟最后要对 $|\psi_0(\eta)|^2$ 进行归一化处理。认为基态波函数是实函数, 即忽略相位因子后可得波函数,

$$\psi_0(x) = \sqrt{|\psi_0(x)|^2}。 \quad (2.4.1.5-9)$$

基态能量可由Hamilton算符的期待值得到,

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_0^* \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) \psi_0。 \quad (2.4.1.5-10)$$

其中在数值计算二阶微分时需要用差分公式,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{f(x - \Delta x) + f(x + \Delta x) - 2f(x)}{(\Delta x)^2}。 \quad (2.4.1.5-11)$$

理论上, 要求基态波函数计算的是对 $\tau \rightarrow \infty$ 时的情形, 但实际上只能取有限值, 因此小时间下的计算结果更似激发态, 只有当 τ 在20个经典振动周期以上时的结果才是谐振子的基态波函数 (图2.4.1.5-1), 它是Gauss型函数,

$$\psi_0(\eta) = \pi^{-1/4} \exp(-\eta^2/2)。 \quad (2.4.1.5-12)$$

图2.4.1.5-1中所示的量子路径在经典路径附近进行涨落, 这个涨落是因为按照Metropolis方法, 允许有一定几率的路径是取能量增加的。如果我们只允许路径的选取是往低能走的话, 在达到平衡态后, 必然处于虚时间中能量最低或实时时间下的最小作用量路径状态, 轨迹 $x(t)$ 一定是个经典的三角函数形式。但是, 如此这般就消灭了粒子的量子行为! 因为量子效应就是围绕经典轨迹附近的涨落。

2.4.2 变分法

Monte Carlo方法可用于模拟经典和量子的多体体系,本节中我们在变分法的框架下对Metropolis方法的应用作更为直接的推广。量子体系的解决方法可以有几种,如上面所讲的路径积分法,有限差分法以及求解相应的本征值矩阵方法。变分法的重点是在求多粒子体系的基态能和波函数,已经成功地应用于液氦、电子气、小分子等研究领域。

2.4.2.1 变分原理

我们从最一般的量子多体体系开始讨论,设体系中有多个相同的粒子处在外势场 U 中,它们之间通过势能 V 进行相互作用,该体系的Hamilton量是,

$$\hat{H} = \sum_{i=1} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i>j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.4.2.1-1)$$

一般来说相互作用势只依赖于两个粒子之间的距离,即 $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V(r_{ij})$ 。

我们可以把该体系不含时的Schrodinger方程形式上写成,

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{R}) = E_n\Psi_n(\mathbf{R}), \quad (2.4.2.1-2)$$

其中 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, $\Psi_n(\mathbf{R})$ 和 E_n 分别是 \hat{H} 的本征波函数和本征值。由于有粒子间的相互作用势,该方程对于两个以上的粒子来说就很难找到严格的解析解。因此,我们需要用近似方法来求解。

变分原理是说,任意一个态的能量期待值都要大于基态能。因此我们可以引入一个基态波函数的试探解,用选定的包含了试探参数因子的一种特定函数形式 $\Phi(\mathbf{R}|\alpha)$ 来对基态波函数 $\Psi_0(\mathbf{R})$ 作逼近。对各种变分参数 $\{\alpha\} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ 的选择,都有不等式

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int d\mathbf{R} \Phi^* \hat{H} \Phi}{\int d\mathbf{R} \Phi^* \Phi} \geq E_0. \quad (2.4.2.1-3)$$

该式可以这样来证明:将 $\Phi(\mathbf{R})$ 按本征态 $\Psi_n(\mathbf{R})$ 进行展开,

$$\Phi(\mathbf{R}|\alpha) = \sum_n a_n(\alpha) \Psi_n(\mathbf{R}), \quad (2.4.2.1-4)$$

并且所选的 $\Phi(\mathbf{R})$ 和 $\Psi_n(\mathbf{R})$ 一样满足相同的边界条件。将上式代入(2.4.2.1-3)式中,由于 $E_n \geq E_0$,因此有

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_{nm} a_n^* a_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle}{\sum_{nm} a_n^* a_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle} = \frac{\sum_n E_n |a_n|^2}{\sum_n |a_n|^2} \geq E_0. \quad (2.4.2.1-5)$$

故求解波函数满足的微分方程问题化成了极值问题,最接近于基态的波函数必须使得能量有极小值。将变分参数看成是Euler-Langrange方程中的独立变量,即有

$$\frac{\delta E(\alpha)}{\delta \alpha_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots. \quad (2.4.2.1-6)$$

现在将 (2.4.2.1-3) 式改写成,

$$E(\alpha) = \frac{\int d\mathbf{R} \Phi^*(\mathbf{R}|\alpha) \hat{H} \Phi(\mathbf{R}|\alpha)}{\int d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R}|\alpha)|^2} = \frac{\int d\mathbf{R} |\Phi|^2 [\Phi^{-1} \hat{H} \Phi]}{\int d\mathbf{R} |\Phi|^2} = \int p(\mathbf{R}|\alpha) \varepsilon(\mathbf{R}|\alpha) d\mathbf{R}, \quad (2.4.2.1-7)$$

其中的

$$p(\mathbf{R}|\alpha) = \frac{|\Phi(\mathbf{R}|\alpha)|^2}{\int d\mathbf{R}' |\Phi(\mathbf{R}'|\alpha)|^2}, \quad (2.4.2.1-8)$$

可认为是构型 $\{\alpha\}$ 中的几率密度分布函数,

$$\varepsilon(\mathbf{R}|\alpha) = \Phi^{-1}(\mathbf{R}|\alpha) \hat{H} \Phi(\mathbf{R}|\alpha) \quad (2.4.2.1-9)$$

则是该构型中的局域能量。因此, 在给定的参数 $\{\alpha\}$ 下可以得到能量的期待值, 而用 Monte Carlo 方法则求对应于最小能量期待值的 $\Phi(\mathbf{R}|\alpha)$ 。

变分法与通常的重要抽样 Monte Carlo 方法有别的是: 变分法中的抽样不允许能量增大, 只能减小; 而重要抽样中允许能量增大时仍有一定的接受几率。因此, 变分法相当于低温极限 ($T = 0$) 下的重要抽样 Monte Carlo 方法。

2.4.2.2 单粒子的模拟步骤

对于单粒子, 经常不是给定含参数 $\{\alpha\}$ 试探解 $\Phi(\mathbf{R}|\alpha)$ 的形式以求最佳参数值, 而是直接用 Monte Carlo 方法求波函数 $\Phi(\mathbf{r})$, 这时 Metropolis 方法中的构型就是指 $\{\mathbf{r}\}$ 。我们要求试探解 $\Phi(\mathbf{r})$ 是归一化的, 因此按照 (2.4.2.1-8) 式, 只要构型 $\{\mathbf{r}\} = (\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ 是根据几率密度 $p(\mathbf{r}) = |\Phi(\mathbf{r})|^2$ 抽样得到的, 构型的能量平均值即为,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon(\mathbf{r}^{(i)}). \quad (2.4.2.2-1)$$

因此, Monte Carlo 模拟步骤为: 1、首先在离散的空间点阵 $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ 上构造一个初始波函数的试探解 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \{\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_i)\}$, 得到分布密度函数 $p^{(0)}(\mathbf{r}) = |\Phi^{(0)}(\mathbf{r})|^2$; 2、以此几率分布抽样得到坐标 $\{\mathbf{r}^{(i)}\} = (\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ (注意它不是原来的点阵 $\{\mathbf{r}_i\}$, 如选取 $\{\mathbf{r}_i\}$ 是空间均匀分割的离散点阵, 而 $\{\mathbf{r}^{(i)}\}$ 同样是离散点阵, 但它一般不是均匀分布的, 在 $p^{(0)}(\mathbf{r})$ 有较大值附近的点数较密); 3、由 (2.4.2.2-1) 式得到该构型的能量平均值 $\bar{\varepsilon}^{(0)}$, 其中由 (2.4.2.1-9) 式计算局域能量时需要用微分的差分公式, 如一维时的 (2.4.1.5-11) 式。对于非均匀分割的 $\mathbf{r}^{(i)}$ 还需要进行插值; 4、随机选取一点 $\mathbf{r}^{(k)}$, 使 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}^{(k)})$ 的值在一个小范围 $\pm \delta \Phi$ 内变化, $\Phi^{(1)}(\mathbf{r}^{(k)}) = \Phi^{(0)}(\mathbf{r}^{(k)}) \pm \delta \Phi$, 变化量 $\delta \Phi$ 是自定的一个小量, 符号是随机选取的, 由此形成一个新的试探解; 5、重复上面的 2-3 步, 判断新构型下的能量平均值是增加还是降低。降低时接受该试探解, 增加时拒绝该解, 返回到第 4

步重新寻找试探解。

另外一种相似的模拟步骤是：1、首先在离散的空间点阵 $\{\mathbf{r}_i\}$ 上构造一个初始波函数试探解 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \{\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_i)\}$, ($i=1,2,\dots,N$)，由 (2.4.2.1-7) 式计算它所对应的能量；2、从点阵中随机抽出一一点 \mathbf{r}_k ，使 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_k)$ 的值在一个小范围内 $\pm\delta\Phi$ 变化， $\Phi^{(1)}(\mathbf{r}_k) = \Phi^{(0)}(\mathbf{r}_k) \pm \delta\Phi$ ；3、将试探解的波函数代入到 (2.4.2.1-7) 式中计算能量是增加还是降低。降低时接受该试探解，增加时拒绝该解，返回到第2步重新寻找试探解。该方法比上面的要简单，省略了由分布密度函数抽样求构型及对构型的能量平均等步骤。显然，如果初始试探解就是严格的基态波函数的话，则得到的能量期待值就是能量最低的基态能，任何其后的 Monte Carlo 调整波函数的步骤都将被拒绝。因此，选择合理的初始波函数有助于快速得到解，但最终解不依赖于初始解的具体选择。

2.4.2.3 单粒子：一维和二维

现在我们以单个处在外势场中的粒子为例来说明具体的模拟步骤。首先考虑一维 Lennard-Jones 势，

$$V(x) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right], \quad (x > 0). \quad (2.4.2.3-1)$$

该势能有个能量极小值，因此可以期望基态波函数也是局域在此附近。对于基态波函数，我们总是认为它是正的实函数。因此，仅在极小值的附近 $[a,b]$ 构造一个初始解，最简单的是取常数，即

$$\begin{aligned} \Phi^{(0)}(x_i) &= c, \quad (i=1,2,\dots,N) \\ x_i &= a + i\Delta x, \quad \Delta x = (b-a)/N \end{aligned} \quad (2.4.2.3-2)$$

从点阵中随机抽出一一点 x_k ，得试探解 $\Phi^{(1)}(x_k) = \Phi^{(0)}(x_k) \pm \delta\Phi$ ，由上述的第二种模拟步骤求试探解是否被接受。注意，由于每一步波函数 $\Phi^{(n)}(x_k)$ 要进行归一化处理，当试探解被拒绝时要保证返回归一化处理之前的原来的波函数 $\Phi^{(n-1)}(x_k)$ 。

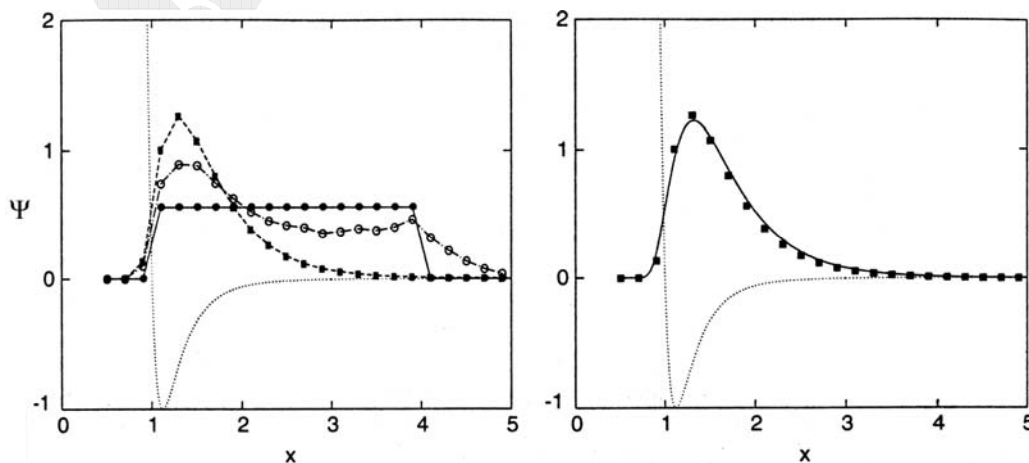


图2.4.2.3-1(左): 变分不同阶段时的试探波函数: 实心圆点连接的直线是初始解, 中间阶段的解是空心圆点, 最后阶段的解是实心方块点。虚线显示势能; (右): 变分法与匹配法(实线)的比较。

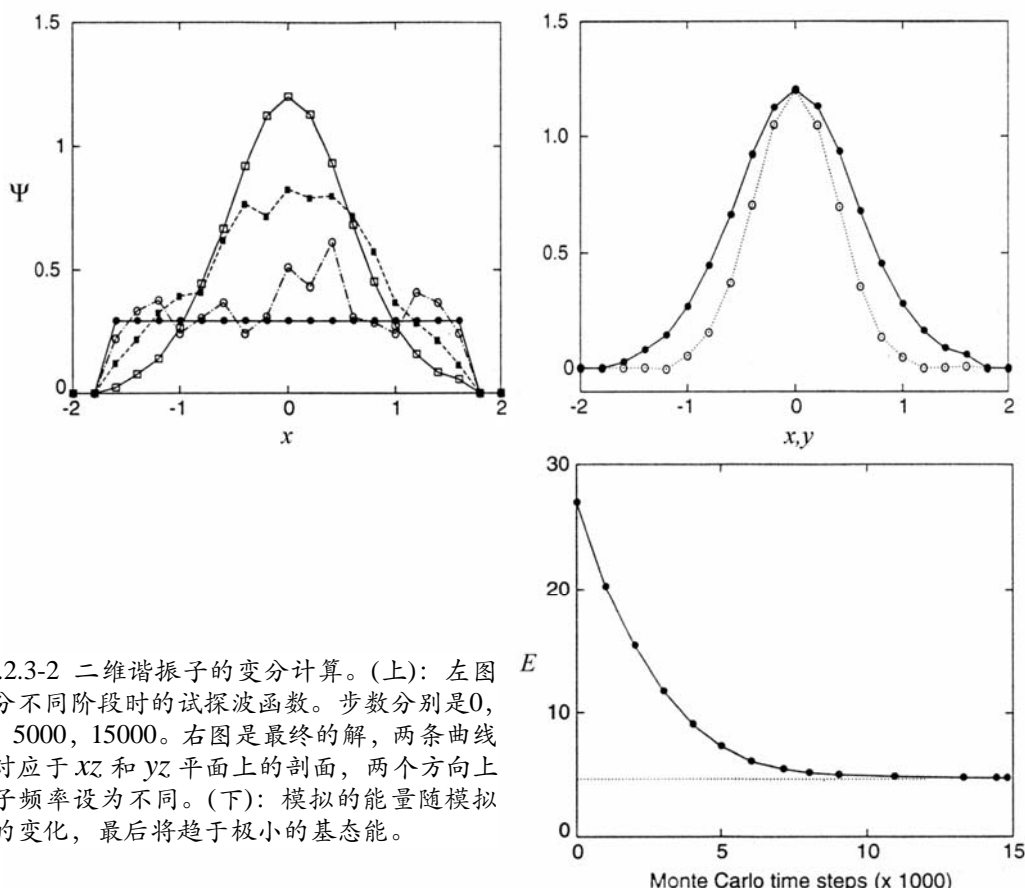


图2.4.2.3-2 二维谐振子的变分计算。(上): 左图是变分不同阶段时的试探波函数。步数分别是0, 2000, 5000, 15000。右图是最终的解, 两条曲线分别对应于 xz 和 yz 平面上的剖面, 两个方向上的振子频率设为不同。(下): 模拟的能量随模拟步数的变化, 最后将趋于极小的基态能。

图2.4.2.3-1显示模拟计算结果 (其中的参数选取是 $\sigma=1, \varepsilon=10$), 当模拟步数较少时, 基态波函数有较大的涨落, 而当经过大量的Monte Carlo调整波函数的试探步数之后, 其解趋于严格解, 此时的基态能 $E_0 = -2.18$ 。

另外一个例子是二维的谐振子,

$$V(x, y) = \frac{1}{2} m \omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega_y^2 y^2. \quad (2.4.2.3-3)$$

此时Schrodinger方程可分离变量, 变成两个一维谐振子问题, 因此可以严格求解。变分法得到的数值解可以与解析式进行比较。

将 x 和 y 轴进行分割, 分割的步长分别是 Δx 和 Δy , 在 $[-N\Delta x, N\Delta x]$ 和 $[-N\Delta y, N\Delta y]$ 区间内构造一个网格点阵 ($x_i = i\Delta x, y_j = j\Delta y$) 上的试探波函数 Φ_{ij} , 最简单的还是取常数。因此总共有 $(2N+1)^2$ 个格点, 按上述Monte Carlo步骤, 从中任选一点进行波函数的调整。

图2.4.2.3-2中显示了最后得到的波函数, 其曲线形式类似于解析解的Gauss函数。最后的能量也和解析解接近一致, 误差主要来源于格子大小的选择。

由于平面上有 $(2N+1)^2$ 个格点需要调整, 高精度计算需要大数目的点数, 但同时也降低了计算速度。为了提高计算效率, 除了选择适当的初始波函数外, 还可以在算法上作改进。对于该问题, 它的边界条件要求当 $x, y = \pm\infty$ 时 $\Phi = 0$, 显然, 数值计算中只可能取有限大小的坐标值, 因此边界坐标值取得越大, 在同样的分割尺寸下格点数就越多。但是, 边界越远, 边界附近的波函数也越不重要。在上面的计算中, 我们对于所有 $(2N+1)^2$ 个格点是按等同地位随机选取的, 更好

的办法是根据其值的大小确定调整的几率。因此，我们可以采用舍选抽样法用两个随机数选取待调整的一个格点。另外，还可以将波函数用本征函数展开，如用不同宽度的 Gauss 函数展开，Monte Carlo 方法则变为确定最佳展开系数的问题。

2.4.2.4 H₂ 分子

现在我们讨论一个简单的多粒子体系—H₂ 分子，它有两个质子和两个电子，由于质子的质量远比电子大，认为相应的运动速度也较慢。质子间的势能是它们的静电相互作用势加上电子的基态能，即

$$U(s) = \frac{e^2}{s} + E_0(s), \quad (2.4.2.4-1)$$

这里的 s 是质子之间的间距。电子的能量本征值满足 Schrodinger 方程，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(s) \right] \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s) = E_0(s) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s), \quad (2.4.2.4-2)$$

其中的相互作用势为，

$$V(s) = -e^2 \left[\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2R}} \right] + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (2.4.2.4-3)$$

这里我们用 L 和 R 分别表示处在左边和右边的两个质子，它们之间联线的中点设为坐标系原点，1 和 2 表示两个电子。假设两个电子已经处在反对称自旋态，基态波函数在电子交换坐标 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 下是对称的。我们的问题是，求解对应于每个 s 值下分子的基态能和波函数，相应的坐标变量有 6 个。然后得到分子的势能 $U(s)$ ，它有一个最小值，势能曲线的形式决定了分子光谱。

设分子轨道的波函数形式是，

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) f(r_{12}), \quad (2.4.2.4-4)$$

头两项是围绕两个质子运动的单电子波函数，可以选择它的形式是，

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \exp(-r_{iL}/a) + \exp(-r_{iR}/a), \quad (2.4.2.4-5)$$

其中 a 是待定的变分参数。对于函数 f ，希望它的形式满足：当 r_{12} 小时它也小，当 r_{12} 大时它为一个常数，因此选择，

$$f(r) = \exp[r/\alpha(1 + \beta r)], \quad (2.4.2.4-6)$$

α 和 β 也是变分参数。但是由于 Coulomb 势能项在距离 $r \rightarrow 0$ 是发散的，为了保

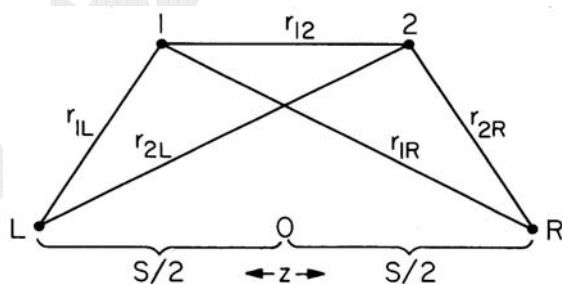


图2.4.2.4-1 H₂ 分子中质子和电子的坐标。

证局域能量的变化是平滑和有限的，可以推得常数 α 和 a 之间存在一个关系，这样待定的变分参数是 a 和 β 。和上面的单粒子情形相比较，这个计算中不是要调整波函数，而是要调节变分参数，其模拟的步骤基本相同。

参考文献

- [1] J.M. Thijssen, Computational Physics (Cambridge University Press, 1999) (第十二章，量子 Monte Carlo 方法)。