量子蒙特卡洛

在量子力学的发展和原子分子研究中，解决多体问题的薛定谔方程是至关重要的。在过去，有不同的近似方法来解决这个问题：从哈特里-福克理论到构型相互作用。这些方法大多依赖于对波函数的物理近似来解决薛定谔方程。量子蒙特卡罗使用一个试探波函数来建模整个积分空间的采样，从而近似求解多体波函数。在变分量子蒙特卡罗中，薛定谔方程被修改为给出局部能量的积分和概率密度，然后通过Metropolis算法求解。在扩散蒙特卡罗分支中，薛定谔方程被写成一个虚时间的扩散方程，通过在这个时间的高值处取渐近极限来得到解。在这项工作中，从不同的量子蒙特卡罗方法（引用）获得的一些结果与其他方法获得的结果进行了比较。

本文的目的是描述一种适用于快速电子计算机的通用方法，用于计算任何可以被视为由相互作用的单个分子组成的物质的性质。假定采用经典统计学，仅考虑双体力，且分子的势场被假定为球对称。这些是液体理论中常见的假设。在上述假设条件下，该方法不受温度或密度范围的限制。本文还将呈现刚球系统的二维计算的初步结果。关于具有Lennard-Jones势的二维情况的工作正在进行中，并将在以后的论文中报告。此外，三维情况正在进行中。

Hartree Fock

在这里和接下来的章节中，我们将讨论处理多电子问题的两种不同方法：Hartree–Fock理论和密度泛函理论。这两种理论都是对多电子在势场中运动的完整问题的简化。事实上，我们想要研究的物理系统，如原子、分子和固体，不仅包括电子，还包括核，而每个粒子都在其他粒子生成的场中运动。第一个近似是将核固定不动，然后在静态核的场中求解电子系统的薛定谔方程。这种方法被称为波恩-奥本海默近似，其合理性在于核比电子重得多，因此它们的运动速度要慢得多。然后就是要解决电子结构问题了。 Hartree–Fock方法可以看作是一种变分方法，其中多电子系统的波函数具有一电子波函数（由于电子的费米特性，反对称化是必要的）的反对称化乘积形式。这种限制导致了一个有效的薛定谔方程，用于单个一电子波函数（称为轨道），其势由其他电子占据的轨道确定。通过势的轨道之间的耦合使得所得方程在轨道中变得非线性，必须通过自洽程序迭代地求解。Hartree–Fock（HF）程序在精神上接近于统计力学中的平均场方法。 我们将看到，在这种变分方法中，电子之间的相关性在某种程度上被忽略。特别是，电子之间的库仑排斥以一种平均化的方式表示。然而，由于电子是遵循泡利原理的费米子，因此它们避免相互作用，如果它们具有相同的自旋，则HF方法中准确地包括了由此产生的有效相互作用。存在几种方法可以改进HF方法中所做的近似。 Hartree–Fock方法在化学家中非常流行，并且也被应用于固体。在本章中，我们将介绍Hartree–Fock方法，并将其应用于简单的双电子系统：氦原子和氢分子。我们将在下一节中稍微详细地描述波恩-奥本海默方法和独立粒子方法（其中HF是一个例子）。在4.3节中，我们将推导一个两电子系统（氦原子）的Hartree方法。在4.3.2节中，描述了用于计算氦原子基态的程序。 在4.4和4.5节中，详细描述了包含多于两个电子的系统的HF方法，在4.6节中描述了用于分子系统的基函数。在4.7和4.8节中，考虑了有关HF方法实现的一些细节。在4.9节中，介绍了HF方法的结果，在4.10节中描述了改进HF方法的配置相互作用（CI）方法。