

量子多体课程 (施均仁, 李新征)

Quantum Monte Carlo (QMC)

量子蒙特卡洛方法基础 及近期发展简介

陈基

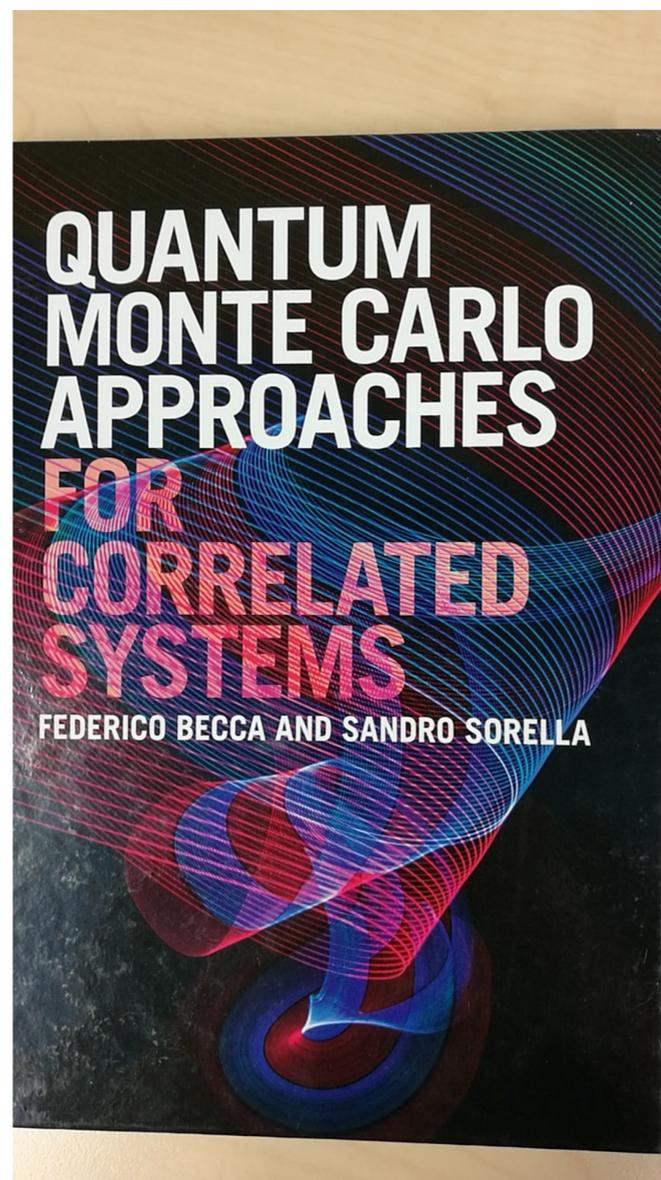
北京大学物理学院

2019年5月23日

办公室: 物理西楼315

邮箱: ji.chen@pku.edu.cn

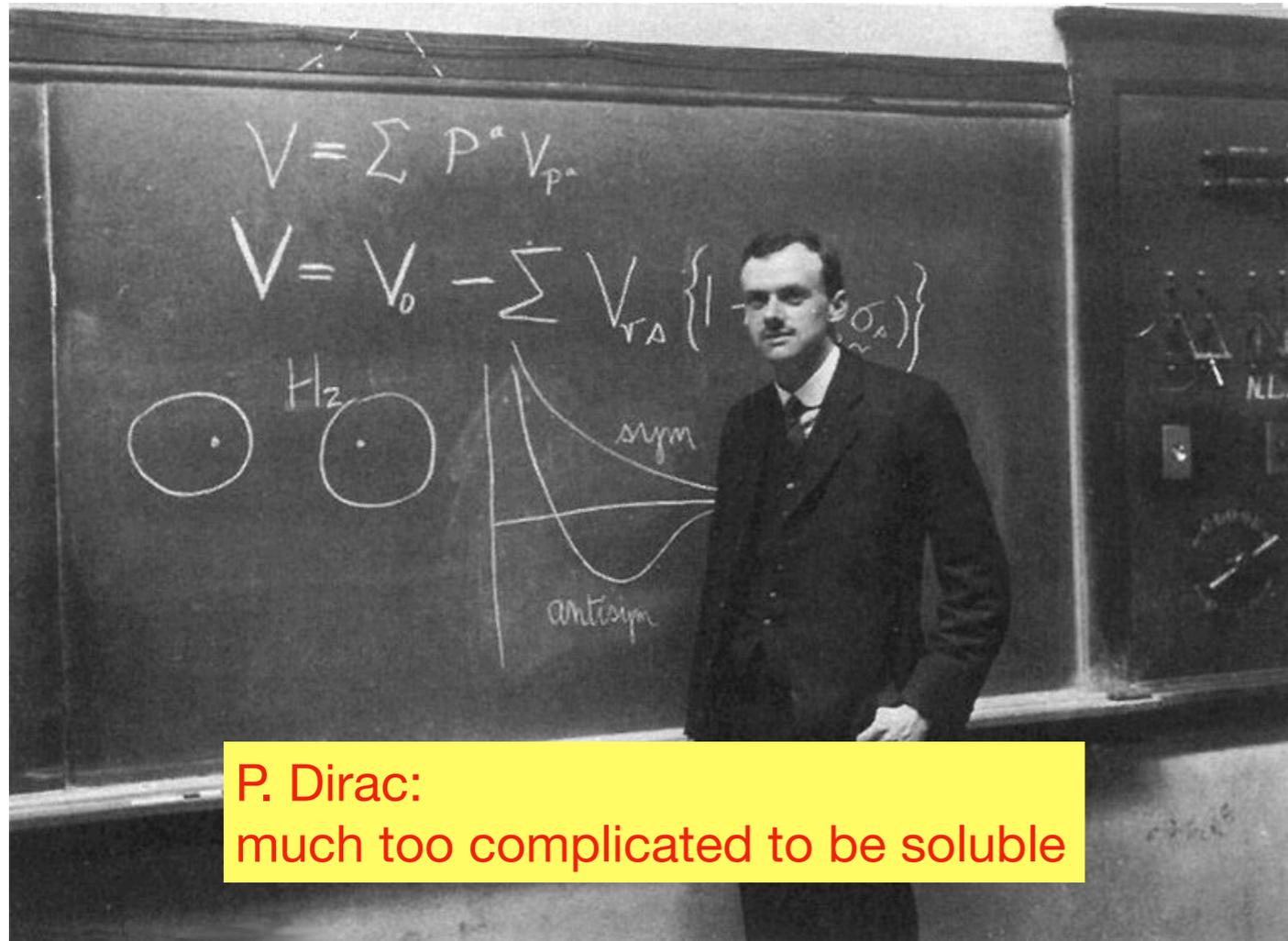
参考书



提纲

- 量子蒙特卡洛的发展背景
 - ✓ 量子多体问题
- 概率论
 - ✓ 中心极限定理
- 统计抽样算法
 - ✓ Metropolis算法
- 变分方法
 - ✓ 变分蒙特卡洛 (VMC: Variational Monte Carlo)
- 投影方法
 - ✓ 扩散蒙特卡洛 (DMC: Diffusion Monte Carlo)
- 近期发展
 - ✓ 全组态量子蒙特卡洛 (FCIQMC: Full configuration interaction QMC)

量子蒙特卡洛方法的背景



量子多体问题不好解!

密度泛函理论:
多体效应考虑不到位

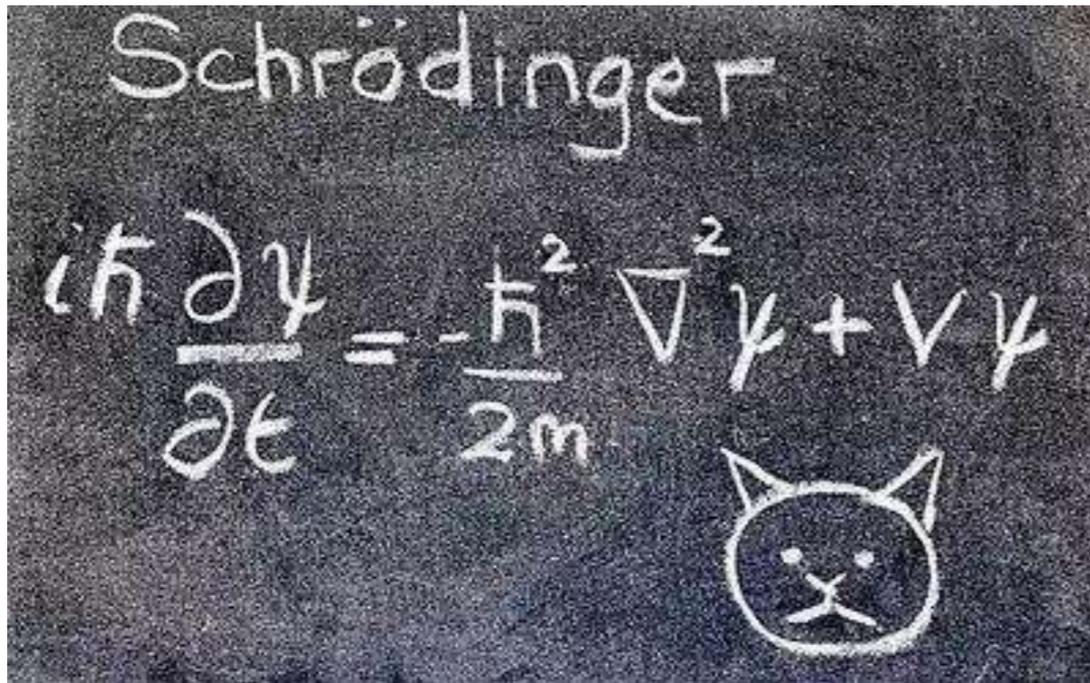
量子化学post HF方法:
效率很难提高, 尤其不适合凝聚态体系

量子蒙特卡洛方法:
适合凝聚态体系, 多体效应, 高于精确的量子化学方法

多体微扰方法:
适合凝聚态体系, 不适合强关联体系

量子蒙特卡洛

= 量子 + 骰子



欢迎来到赌徒的量子世界!

概率论

概率 $P(E_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N} \geq 0$

期望值 $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x \cdot P(x)$

误差 $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot (x - \langle x \rangle)^2 \cdot P(x)$

$y = f(x)$ $\langle y \rangle = \int dx \cdot f(x) \cdot P(x)$

中心极限定理

Walker $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

电子分布 $P(\vec{R}) \geq 0$ $\int d\vec{R} \cdot P(\vec{R}) = 1$

物理量 $f(\vec{R})$ 期望值 $\mu_f = \int d\vec{R} \cdot f(\vec{R}) \cdot P(\vec{R})$

误差 $\sigma_f^2 = \int d\vec{R} \cdot [f(\vec{R}) - \mu_f]^2 \cdot P(\vec{R})$

一组walkers $\{\vec{R}_m : m = 1, \dots, M\}$

$$Z_f = \frac{[f(R_1) + \dots + f(R_M)]}{M} \quad \text{符合正态分布} \quad \text{期望值} \mu_f \quad \text{误差} \frac{\sigma_f^2}{M}$$

取足够多组的walker进行独立无关联的采样，就可以在未知P(R)分布的情况下求得它的平均值

中心极限定理

$$I = \int d\vec{R} \cdot g(\vec{R}) = \int d\vec{R} \cdot \frac{g(\vec{R})}{P(\vec{R})} \cdot P(\vec{R})$$

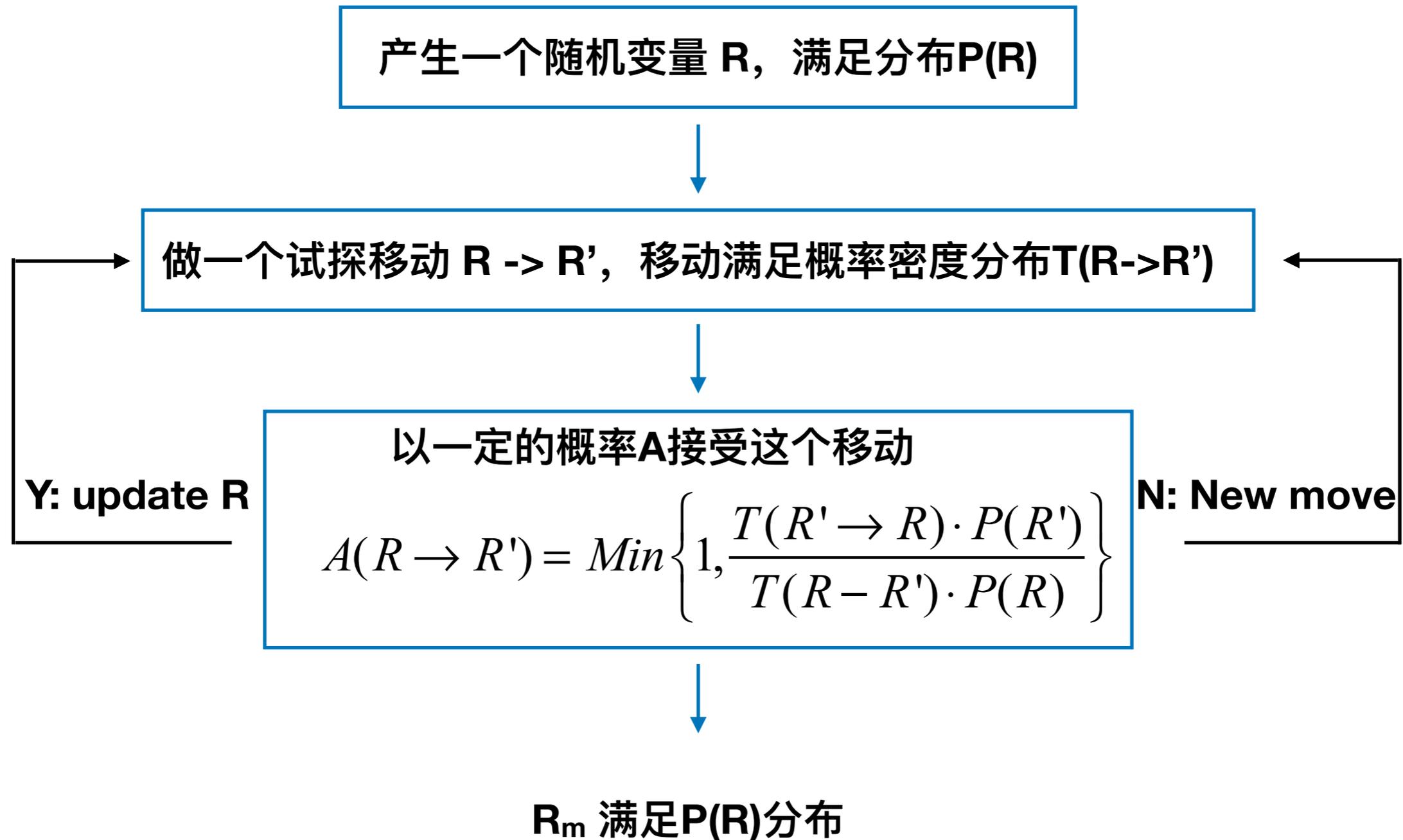
$$= \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \frac{g(\vec{R}_m)}{P(\vec{R}_m)} \right\}$$

Metropolis算法

问题：如何在 $3N$ 维度空间中产生有效的随机分布？

随机行走

Metropolis统计抽样算法



量子蒙特卡洛方法

求电子的基态

变分方法

投影方法

变分原理

最小作用原理

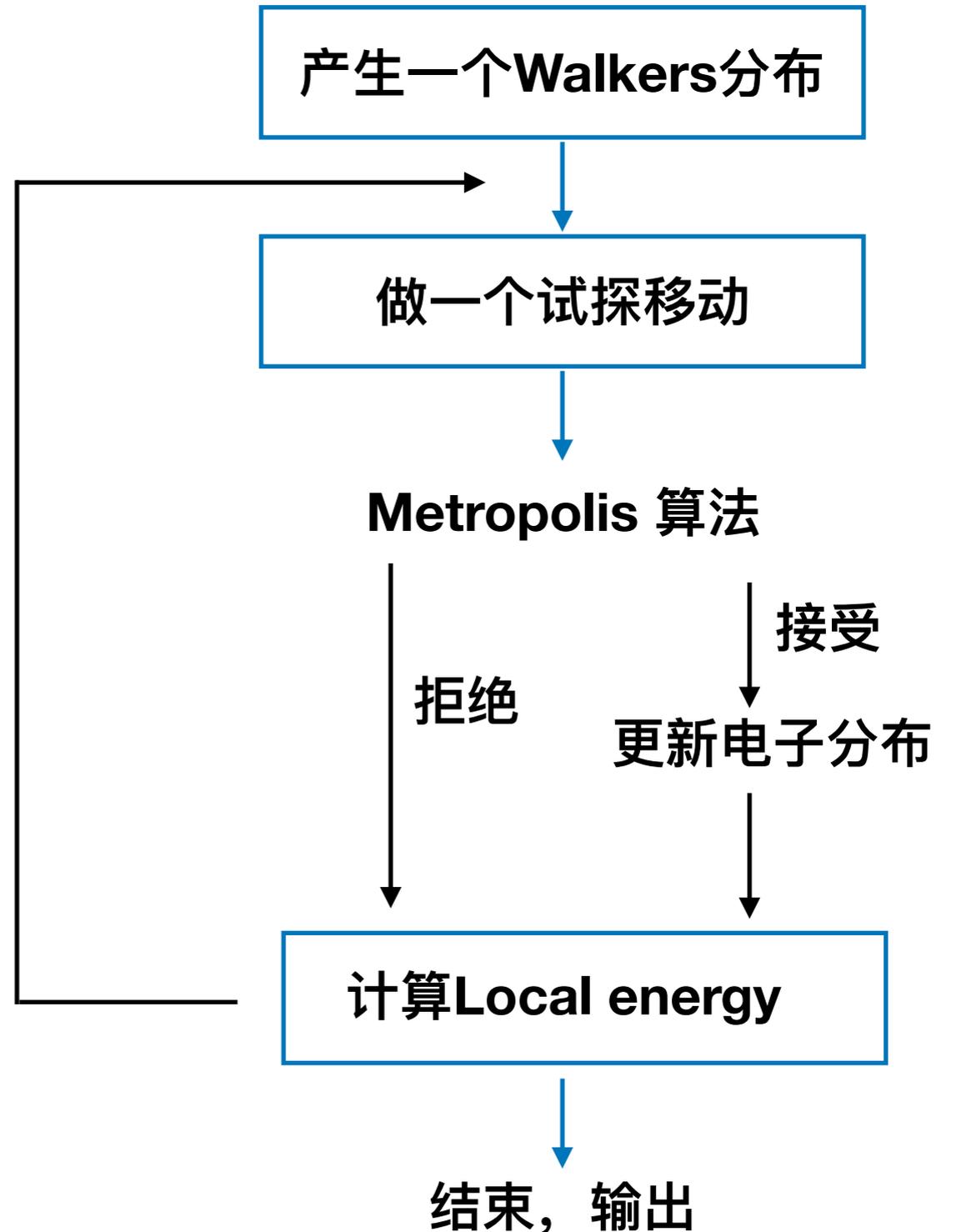
已经知道体系的哈密顿算符 H 。如果不能解薛定谔方程来找出波函数，可以任意猜测一个归一化的波函数，比如说 ϕ ，结果是根据猜测的波函数得到的哈密顿算符的期望值将会高于实际的基态能量。

变分方法

$$E_v = \frac{\int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T dR}{\int \Psi_T^* \Psi_T dR} = \frac{\int |\Psi_T|^2 [\Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T] dR}{\int |\Psi_T|^2 dR}$$

$$P(R) = \frac{|\Psi_T|^2}{\int |\Psi_T|^2 dR}$$

$$E_L = \Psi_T^{-1} \hat{H} \Psi_T \approx \frac{1}{M} \sum E_L(R_m)$$



波函数优化

目标：试探波函数更接近真实波函数

计算机实现要求波函数展开成一些简单的轨道（或者基组）

量子多体波函数简化参数空间

Hartree Fock

Gutzwiller

Jastrow

Backflow

Haldane-Shastry

Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

Resonating Valence Bond (RVB)

$$|\Psi_J\rangle = J|\Psi_0\rangle$$

$$J = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j} v_{i,j} (n_i - n)(n_j - n)\right]$$

投影方法

$$|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\Phi_i\rangle$$

$$|\Psi_{n+1}\rangle = (\Lambda - H)|\Psi_n\rangle$$

$$\begin{aligned} (\Lambda - H)^n |\Psi_0\rangle &= \sum_i a_i (\lambda - E_i)^n |\Phi_i\rangle \\ &= (\lambda - E_0)^n \left[a_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda - E_i}{\lambda - E_0} \right)^n |\Phi_i\rangle \right] \end{aligned}$$

$$\text{Max}_i |\lambda - E_i| = |\lambda - E_0|$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |\Psi_n\rangle \propto |\Psi_0\rangle$$

投影方法

Green Function Monte Carlo (GFMC)

Reptation QMC

Diffusion Monte Carlo (DMC)

Auxiliary field QMC

Full Configuration Interaction QMC

扩散蒙特卡洛 DMC

$$-\partial_t \Psi(R, t) = (\hat{H} - E_T) \Psi(R, t)$$

$$\Psi(R, t + \tau) = \int G(R \leftarrow R', \tau) \Psi(R', t) dR'$$

格林函数 $G(R \leftarrow R', \tau) = \langle R | \exp[-\tau(H - E_T)] | R' \rangle$

$$-\partial_t G(R \leftarrow R', t) = (\hat{H} - E_T) G(R \leftarrow R', t)$$

初始条件 $G(R \leftarrow R', 0) = \delta(R \leftarrow R')$

$$\begin{aligned} \Psi_{\tau \rightarrow \infty} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int G(R \leftarrow R', \tau) \Phi_{init}(R') dR' \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \Psi_i(R) \exp[-\tau(E_i - E_T)] \langle \Psi_i | \Phi_{init} \rangle \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi_0(R) \exp[-\tau(E_0 - E_T)] \langle \Psi_0 | \Phi_{init} \rangle \end{aligned}$$

扩散蒙特卡洛 DMC

$$G(R \leftarrow R', \tau) \approx (2\pi\tau)^{-3N/2} \exp\left[-\frac{(R-R')^2}{2\tau}\right] \times \exp\left[-\tau[V(R) - V(R') - 2E_T]/2\right]$$

扩散 + 重整

E_T 是一项平移项，可根据体系能量调控，控制总的Walker数，防止体系计算发散

重整算法举例

$P < 1$ 时，粒子以 P 的概率继续演化， $1-P$ 的概率粒子湮灭；

$P \geq 1$ 时，原粒子继续演化，并在当前位置以 $P-1$ 的概率产生一个新的粒子；

固定节点近似

(The fixed node approximation)

费米子符号问题，由于电子是费米子，体系波函数必定存在波函数的反对称性，也就是波函数的必须同时具有正负系数，使得必定存在波函数为0的点，也就是节点。节点的存在使得普通的DMC方法数值不稳定。

固定节点近似即预先提供一些节点信息，并在节点处设置非常大的排斥势使得walker不能靠近节点。

目前固定节点近似是DMC的主要误差来源之一，也是限制DMC进一步发展的主要原因。

全组态量子蒙特卡罗

FCIQMC

单粒子波函数

Hartree Fock: 单粒子波函数占据态轨道的Slater 行列式

组态函数: 任何一个可能的由占据态和非占据态轨道的Slater行列式

组态相互作用: 多体波函数中考虑某一个组态对应的相互作用

全组态相互作用: 多体波函数中考虑所有组态对应的相互作用

全组态构成的希尔伯特空间大小 A_m^n **指数级**

FCIQMC:量子蒙特卡罗算法抽样全组态空间

FCIQMC

算法

$$\Psi_0^{FCI} = \sum_i C_i |D_i\rangle$$

$$K_{ij} = \langle D_i | \hat{H} | D_j \rangle - E_{ref} \delta_{ij}$$

投影方法

$$\Psi_0 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} e^{-\tau(H-E_0)} D_0$$

繁衍

$$P(j, i_\alpha) = \frac{\delta\tau |K_{i_\alpha j}|}{P_{gen}(j, i_\alpha)}$$

克隆

$$P = \delta\tau (K_{i_\alpha i_\alpha} - S)$$

湮灭

在每一步之后去除符号相反的walker对

Initiator近似

initiator指的是我们定义的FCI空间中的一组特殊的点，它说的是，在繁衍过程中，如果从这些initiator上产生的后代它是可以自动存活的。而如果是非initiator上产生的后代，它能不能活下来还需要根据它繁衍后的位置上是否已经有walker了，如果已经有了，它可以存活，如果没有，它就不能存活。所以定义initiator的时候常用的选择就是当walker数达一定的值就被选定成initiator。

总结

