

【研究简报】

Hartree-Fock 量子 Monte Carlo 方法

黄宏新^① 谢青季^① 曹泽星^② 刘述斌^③

(^①湖南师范大学化学系, 长沙 410081; ^②厦门大学化学系, 厦门 361005; ^③Department of Chemistry, University of North Carolina, Chapel Hill, NC 27599, USA)

关键词 Hartree-Fock 量子 Monte Carlo 方法 局部能 统计误差

量子 Monte Carlo (QMC)方法已成功地应用于量子化学领域, 对 QMC 的评述请参考文

比 3 组分高.

催化剂反应后 FTIR 的漫反射谱如图 5 所示, $2\ 920$ 和 $2\ 957\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带为表面吸附 CH_2 的对称振动, $2\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 为吸收的 CO_2 振动, $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ 为碳酸盐的吸收振动, $2\ 850$ 和 $1\ 586\ \text{cm}^{-1}$ 为甲酸盐的吸收^[4], 比较图 5 可见 4 组分催化剂甲酸盐吸收峰较强, 这与渗 Mn 的 4 组分催化剂甲醇合成活性较高呈平行对应关系. 由此可推测合成气合成甲醇经过甲酸盐这个中间态.

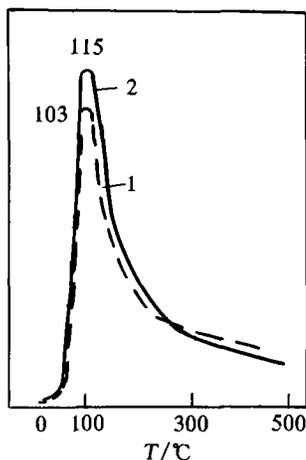


图 4 催化剂的 TPD 谱

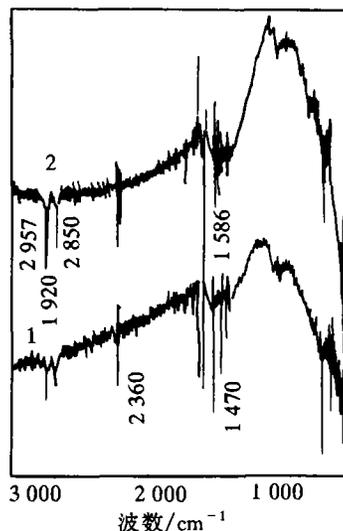


图 5 催化剂反应后的漫反射光谱

参 考 文 献

- 1 蔡启瑞, 彭少逸编著. 碳—化学中的催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1995. 1~8, 216~237
- 2 Lee G V D, Ponc V. On Some problems of selectivity in syngas reaction on the group VIII metals. Catal Rev Sci Eng, 1987, 29(2, 3): 183
- 3 Robinson W R A M, Mol J C. Support effects in methanol synthesis over copper-containing catalysts. Appl Catal, 1991, 76: 117
- 4 Klier K, Methanol synthesis. Advances in Catalysis, 1982, 31: 243

(1996-07-18 收稿, 1997-01-03 收修改稿)

献[1, 2]. QMC 的缺点在于存在统计误差, 而且随着体系的增大, 统计误差迅速增大. 我们曾提出过一个算法^[3]: 用相关取样技术改进 QMC 方法, 精度有所提高, 误差有所降低; 但该算法有两个缺点: (1) 计算过程中的“随机项”与“Hartree-Fock (H-F)项”处于不对称的地位, 使这两者在“涨落性”的总和方面有差异, 尤其是体系较大时比较明显, 因此统计误差随体系增大而迅速增大的问题得不到解决; (2) 在计算所谓“局部能”时, 使用的是数值微分, 而不是局部能的解析式, 这当然又增加了微分误差. 本文提出的 Hartree-Fock 量子 Monte Carlo (HFQMC) 方法是对以前算法的进一步改进: (1) 首次在变分 Monte Carlo (VMC) 计算中按混合密度函数取样, 将 H-F 方法与 QMC 方法有机结合起来, 使 H-F 项和随机项处于对等的地位. (2) 首次导出了局部能的解析式, 并在 HFQMC 计算中使用它. 为了和以前的数据作比较, 我们用 HFQMC 方法处理了 H₂, LiH, Li₂, H₂O 4 个分子的基态能, 获得了 83%~99% 的相关能, 统计误差为 0.000 6~0.002; 这样的结果可以和最好的 CI 计算相比拟, 更重要的是统计误差随体系增大而明显增大的缺点得到了有效的克服.

1 HFQMC 算法

为了计算 1 个体系的总能量, H-F 方法和 VMC 方法分别给出如下公式:

$$E_{\text{HF}} = \frac{\langle \Psi_{\text{D}} | H | \Psi_{\text{D}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{D}} | \Psi_{\text{D}} \rangle}, \quad E_{\text{V}} = \frac{\langle \Psi_{\text{V}} | H | \Psi_{\text{V}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{V}} | \Psi_{\text{V}} \rangle} \quad (1)$$

这里 H 是体系的 Hamilton 算符, Ψ_{D} 是 H-F 方法的波函数; 而 Ψ_{V} 是 VMC 方法中使用的试探函数, 一般取 $\Psi_{\text{V}} = \Psi_{\text{D}} \cdot U$, 这里 U 是相关函数. 我们用 VMC 方法直接计算这 2 个能量值的差, 按混合密度函数 $(\Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}} / \int \Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}} d\tau)$ 取样 N 个构型, 可以得到:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{\text{V}} - E_{\text{HF}} &= \frac{\int (\Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}}) (\Psi_{\text{V}}^{-1} H \Psi_{\text{V}}) (\Psi_{\text{V}} / \Psi_{\text{D}}) d\tau}{\int (\Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}}) (\Psi_{\text{V}} / \Psi_{\text{D}}) d\tau} - \\ &= \frac{\int (\Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}}) (\Psi_{\text{D}}^{-1} H \Psi_{\text{D}}) (\Psi_{\text{D}} / \Psi_{\text{V}}) d\tau}{\int (\Psi_{\text{V}} \Psi_{\text{D}}) (\Psi_{\text{D}} / \Psi_{\text{V}}) d\tau} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_c [(\Psi_{\text{V}}^{-1} H \Psi_{\text{V}}) W_{\text{V}} - (\Psi_{\text{D}}^{-1} H \Psi_{\text{D}}) W_{\text{D}}]_c, \end{aligned} \quad (2)$$

这里 N 为构型数, 求和由 1 加到 N . 而

$$W_{\text{V}} = \frac{\Psi_{\text{V}} / \Psi_{\text{D}}}{\frac{1}{N} \sum_c [\Psi_{\text{V}} / \Psi_{\text{D}}]_c}, \quad W_{\text{D}} = \frac{\Psi_{\text{D}} / \Psi_{\text{V}}}{\frac{1}{N} \sum_c [\Psi_{\text{D}} / \Psi_{\text{V}}]_c} \quad (3)$$

分别是 Ψ_{V} 和 Ψ_{D} 对应的权重. 由(2), (3)式可知, 随机项和 H-F 项完全处于对等的地位, 这两者在“涨落性”的总和方面比较一致, 正相关性好, 因此统计误差减小.

2 局部能的解析式

预备公式 1. 若 $f = f(\dots x_i, y_i, z_i \dots)$, 其中 x_i, y_i, z_i 表示 i 电子的坐标, f 为任意品优函数, 显然

$$\frac{\partial^2 \ln f}{\partial x_i^2} = \frac{1}{f} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} - \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \quad (4)$$

预备公式 2. 若 $|B|$ 为 n 阶行列式, 它是由 n 条分子轨道经过 n 个电子的坐标赋值后形成的; 设分子轨道是由 t 个原子轨道线性组合而成, 则分子轨道系数矩阵 C 是 $n \times t$ 阶矩阵; 原子轨道矩阵 A 是 $n \times t$ 阶矩阵, 它是由 t 个原子轨道经过 n 个电子的坐标赋值后形成的; 原子轨道的一阶、二阶 x 方向偏导数矩阵分别记为 H 和 W , 它们也都是 $t \times n$ 阶的矩阵. 可以证明:

$$\frac{1}{|B|} \frac{\partial |B|}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^n (CA)^{-1}_{ik} (CH)_{ki}, \quad \frac{1}{|B|} \frac{\partial^2 |B|}{\partial x_i^2} = \sum_{k=1}^n (CA)^{-1}_{ik} (CW)_{ki}, \quad (5)$$

式中 (CA) 为 C 乘以 A 后形成的矩阵, $(CA)^{-1}_{ik}$ 表示逆矩阵 $(CA)^{-1}$ 的第 i 行第 k 列的元素...

预备公式 3. 设体系有 m 个电子, i, j 两个电子之间的相关因子为 $f_{ij} = f(r_{ij})$, 体系总的相关因子 $g = \sum_{i < j} f_{ij} = 0.5 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_{ij}$. 注意到 g 中只有 f_{kj} 和 f_{ik} 才与 k 电子的坐标有关, 于是有

$$\frac{\partial g}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial f_{ki}}{\partial x_k} \right), \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} = \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial^2 f_{ki}}{\partial x_i^2} \right), \quad (6)$$

这里我们已令 $f_{ji} \equiv f_{ij}$, $f_{ii} \equiv 0$, $\partial f_{kk} / \partial x_k \equiv \partial^2 f_{kk} / \partial x_k^2 \equiv 0$.

为了叙述方便, 不妨设体系为有 $2n$ 个电子的闭壳层分子, 则试探函数一般形式为: $\Psi = D \uparrow \cdot D \downarrow \cdot U$, 这里 $D \uparrow$ ($D \downarrow$) 表示自旋向上(向下)的 n 阶行列式, 其组成见预备公式 2. U 的形式为: $U = \exp(g)$, g 为总相关因子, 其组成见预备公式 3. 由预备公式 1 容易得到:

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} = \frac{\partial^2 [\ln D \uparrow + \ln D \downarrow + \ln U]}{\partial x_i^2} + \left[\frac{\partial [\ln D \uparrow + \ln D \downarrow + \ln U]}{\partial x_i} \right]^2, \quad (7)$$

这里 x_i 是电子 i 的 x 坐标, $D(\uparrow)$ 仅与前 n 个电子的坐标有关, $D(\downarrow)$ 仅与后 n 个电子的坐标有关, U 则与 $2n$ 个电子的坐标有关. 为了叙述方便, 不妨假定 $i \leq n$, 再使用预备公式 1, 上式简化为

$$\frac{1}{\Psi} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} = \frac{1}{D \uparrow} \frac{\partial^2 D \uparrow}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial x_i^2} + \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{D \uparrow} \frac{\partial D \uparrow}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right). \quad (8)$$

根据局部能的定义 $E_L = H\Psi / \Psi$ 和(8)式, 可以得到:

$$E_L = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2 D \uparrow}{D \uparrow} + \sum_{i=n+1}^{2n} \frac{\nabla_i^2 D \downarrow}{D \downarrow} + \sum_{i=1}^{2n} \nabla_i^2 g + \sum_{i=1}^{2n} (\nabla_i g) (\nabla_i g) + 2 \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\nabla_i D \uparrow}{D \uparrow} \right) \cdot (\nabla_i g) + \sum_{i=n+1}^{2n} \left(\frac{\nabla_i D \downarrow}{D \downarrow} \right) \cdot (\nabla_i g) \right] \right\} + V, \quad (9)$$

这里 ∇_i^2 为 i 电子的 Laplace 算符, ∇_i 为 i 电子的三维梯度算符, V 是体系的势能函数. (9) 式就是局部能的解析式, 要计算核式, 必须计算 $\nabla_i g$, $\nabla_i D \uparrow / D \uparrow$ 等量, 这些量均可由预备公式 2, 3 得到.

3 计算结果及讨论

我们用 HFQMC 方法计算了 H_2 , LiH , Li_2 和 H_2O 分子的基态能, 计算过程及试探函数形式参考文献[3], 优化方法参考文献[4]; 计算结果列于表 1. 为了便于比较, 表 1 中还列出了 H-F 方法、一般 VMC 方法、CI 方法以及我们以前的算法对这 4 个分子的处理数据, 这些数据取自文献[2, 5]. 表 1 中圆括号内的数值表示方差 σ , 单位是 10^{-3}a.u. , 方括号内的数据表示所获相关能百分率. 由表 1 数据可知, HFQMC 方法的精度比一般 VMC 方法高得多, 和最好

【研究简报】

MoS₄Ag₂(PPh₃)₃ 和 MoS₄Cu₂Ag(PPh₃)₃Br 的 固相合成及非线性光学性能

龙德良 施舒 梅毓华 忻新泉*

(南京大学化学系, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093. * 联系人)

关键词 簇合物 固相合成 非线性光学性

在无机氧化物及含氧酸盐、半导体材料、有机化合物、聚合物和金属有机化合物等领域近年来关于非线性光学材料的研究引起人们的广泛兴趣^[1]. 原子簇化合物由于其特有的结构与性能特点, 它们实际上是一类具有广泛应用前景的非线性光学材料. 我们的实验发现, Mo(W)-Cu(Ag)-S簇合物呈现出很强的三阶非线性光学效应, 特别是一些含银的簇合物的光限制能力超出 C₆₀ 的 2~3 倍^[2,3]. 我们已对蝶状^[4]、离子型类立方烷^[5]、鸟巢状^[6,7]和双鸟巢状^[8,9]、六棱柱状^[3]及二十核超笼状簇合物^[10]等 Mo(W)-Cu(Ag)-S簇合物的非线性光学性研究作了报道. 在这些报道中有关铜的簇合物较多, 而银的相对较少^[11]. 本文报道直链状簇合

的 CI 计算结果可以比拟. 例如 H₂O 分子, 一般 VMC 所获相关能百分率为 17.0%, CI 为 81.2%, 而 HFQMC 为 83.9%. 一般 VMC 方法统计误差随体系增大迅速增大, 例如由 H₂ 到 H₂O, 方差由 0.001 增到 0.070, 增大了 70 倍; 而 HFQMC 方法仅由 0.000 6 增到 0.002. 很明显, HFQMC 方法比我们以前的算法要好, 这在统计误差方面尤为明显. 对这 4 个分子而言, 以前的算法方差为 0.001~0.006. 综上两点, 可见 HFQMC 方法是非常成功的.

表 1 不同方法对 H₂, LiH, Li₂, H₂O 分子基态能处理的结果(能量单位: Hartree)

	H ₂		LiH		Li ₂		H ₂ O	
实验值	-1.174 47		-6.069 9		-14.996 7		-76.437 6	
H-F 极限	-1.133 6		-7.987		-14.872		-76.067 5	
最好的 CI	-1.173 7	[98.1]	-8.064 7	[93.7]	-14.903	[89.1]	-76.3683	[81.2]
一般 VMC	-1.162 (1)	[67.5]	-8.041 (8)	[65.1]	-14.950 (10)	[62.6]	-76.130 (70)	[17.0]
以前工作	-1.174 (1)	[98.9]	-8.058 (2)	[85.6]	-14.981 (3)	[87.4]	-76.367 (6)	[80.9]
本工作	-1.174 0 (0.6)	[98.9]	-8.060 9 (1.3)	[89.3]	-14.984 1 (1.4)	[89.8]	-76.378 0 (2)	[83.9]

参 考 文 献

- 1 Ceperley D, Alder B. Quantum Monte Carlo. *Science*, 1986, 231: 555~560
- 2 Anderson J B. Fixed-node quantum Monte Carlo. *International Reviews in Physical Chemistry*. 1995, 14: 85~112
- 3 Huang Hongxin, Liu Shubin. Variational Monte Carlo treatment of molecules. *J Mol Struct (Theochem)*, 1994, 312: 281~288
- 4 Huang Hongxin, Cao Zexing. A novel method for optimizing quantum Monte Carlo wavefunctions. *J Chem Phys*, 1996, 104: 200~205
- 5 黄宏新, 曾跃, 何显东, 等. 定域分子轨道量子 Monte Carlo 方法. *科学通报*, 1995, 40(7): 610~612

(1996-05-07 收稿, 1996-12-30 收修改稿)