arXiv:2301.03570v2 [cond-mat.str-el] 3 May 2024

通过量子蒙特卡罗与 Δ-学习研究氘主体贡约特曲线

Giacomo Tenti,[1,*] Kousuke Nakano,[2,†] Andrea Tirelli,[1] Sandro Sorella,[1] 和 Michele Casula[3]

[1] *International School for Advanced Studies (SISSA), Via Bonomea 265, 34136 Trieste, Italy*

[2] *Center for Basic Research on Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan*

[3] *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC),Sorbonne Université, CNRS UMR 7590, MNHN, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France*（日期：2024年5月7日）

我们研究了压力高达 150 吉帕的氘主体贡约特曲线，使用以量子蒙特卡罗（QMC）能量、力和压力训练的机器学习势（MLP）。具体而言，我们采用了一种近期提出的工作流程，该流程结合了高斯核回归与 Δ-学习。通过充分利用该方法，我们在动力学中显式考虑了有限温度电子；当温度高于 10 千开尔文时，其影响尤为显著。我们的机器学习势得到的雨贡纽曲线与最新实验结果吻合良好，尤其是在 60 吉帕以下的范围内。在更高压力下，我们得到的雨贡纽曲线略比实验结果更易压缩，不过实验结果的不确定性通常也会随压力升高而增大。我们的工作表明，量子蒙特卡罗可以与 Δ-学习成功结合，以部署适用于不同热力学条件下复杂扩展系统的可靠机器学习势，同时将量子蒙特卡罗的精度保持在平均场计算的计算成本水平。

I. 引言

极端条件下氢的研究一直是凝聚态物理领域十分活跃的课题。氢是宇宙中最丰富的元素，准确了解其在数百吉帕压力下的相图，对于诸多应用都极为重要，例如模拟恒星和气态巨行星的内部结构 [1–3]，惯性约束聚变 [4]，以及高压T_c 氢基超导体 [5, 6]。然而，即使在定性层面上，这一系统的若干性质仍存在很大争议 [7–10]。

妨碍我们全面理解高压氢的主要原因之一，是在实验室中重现极端压力十分困难。典型的冲击波实验 [11] 利用加速的飞片在极短时间内压缩材料样品，从而得以研究处于高温高压下的试样。具体而言，系统从给定初始条件能够达到的所有可能终态，也称为主雨贡纽曲线，必须满足一组称为兰金–雨贡纽（RH）关系式的方程 [12]，，这些方程将最终冲击态的热力学性质与初始状态的热力学性质联系起来。多年来，研究人员已在广泛的压力范围内测量了氘主雨贡纽曲线，且精度很高 [13–20]，尤其是在较低压力（$\lesssim$ 60 吉帕）区域，近期实验中密度的相对误差低至 2%。

在此背景下，数值方法，尤其是从头算 分子动力学（从头算分子动力学）模拟，具有极高的价值，因为它们不受任何实验装置的限制，因此能够进一步揭示相图的这一部分 [21]。由于有实验数据可用于评估不同理论方法，雨贡纽区域尤为重要。其中，密度泛函理论（DFT）已被广泛用于计算雨贡纽曲线 [22–28]。在这一框架下，特定交换-相关泛函所采用的近似往往导致现有 DFT 方案之间出现差异，其准确性会随热力学条件而变化。采用更易控制的近似的量子蒙特卡罗（QMC）模拟也已开展[29, 30]。尽管原则上这类计算更准确且可系统改进，但其计算成本远高于 DFT，因此系统规模和模拟时长均受到限制。此外，先前的量子蒙特卡罗计算 [29] 似乎得出了与最新实验数据不一致的主雨贡纽曲线结果，而这种差异可能源于何处，近期仍在讨论之中 [31]。

为克服从头算模拟的巨大计算成本，以构建精确势能面的机器学习技术日益受到青睐。在这一方法中，人们使用由构型组成的数据集，即训练集，来构建机器学习势（MLP），使其能够复现使用给定目标方法计算得到的能量和力 [32]。与密度泛函理论机器学习势相比，量子蒙特卡罗机器学习势较为少见，因为其计算成本更高，因此难以生成通常为构建精确机器学习势所必需的大型数据集。

在这项工作中，我们利用氘雨贡纽曲线区域内的量子蒙特卡罗能量、力和压力，通过所谓的 Δ-学习方法构建了一个精确的机器学习势

* gtenti@sissa.it

† kousuke˙1123@icloud.com

方法。我们通过量子蒙特卡罗-机器学习势计算得到的雨贡纽曲线与最新的低密度实验结果高度吻合；而在温度高于 10 千开尔文时，压缩率则略高，此时实验数据点的误差范围也较大。

II. 计算细节

为了利用 QMC 参考数据构建机器学习势，我们结合采用了高斯核回归（GKR）、原子位置平滑重叠（SOAP）描述符 [33], 和 Δ-学习方法。该方法最近已在文献 34 中提出，并应用于类似热力学条件下高压氢的研究。遵循 Δ-学习方法，机器学习势以目标方法与通常廉价得多的基准势之间的差值为训练对象。在此，我们分别使用以变分蒙特卡罗（VMC）和晶格正则化扩散蒙特卡罗（LRDMC） [35, 36] 数据点为目标，并采用两种不同的密度泛函理论基准势，即使用 Perdew-Zunger 局域密度近似（PZ-LDA） [37]和 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE） [38]泛函的基准势。

为确定主雨贡纽曲线，我们使用了 RH 跳跃方程：

$$H(\rho,T) = e(\rho,T) - e_0 + \frac{1}{2}(\rho^{-1} - \rho_0^{-1})\,[p(\rho,T) + p_0] = 0, \tag{1}$$

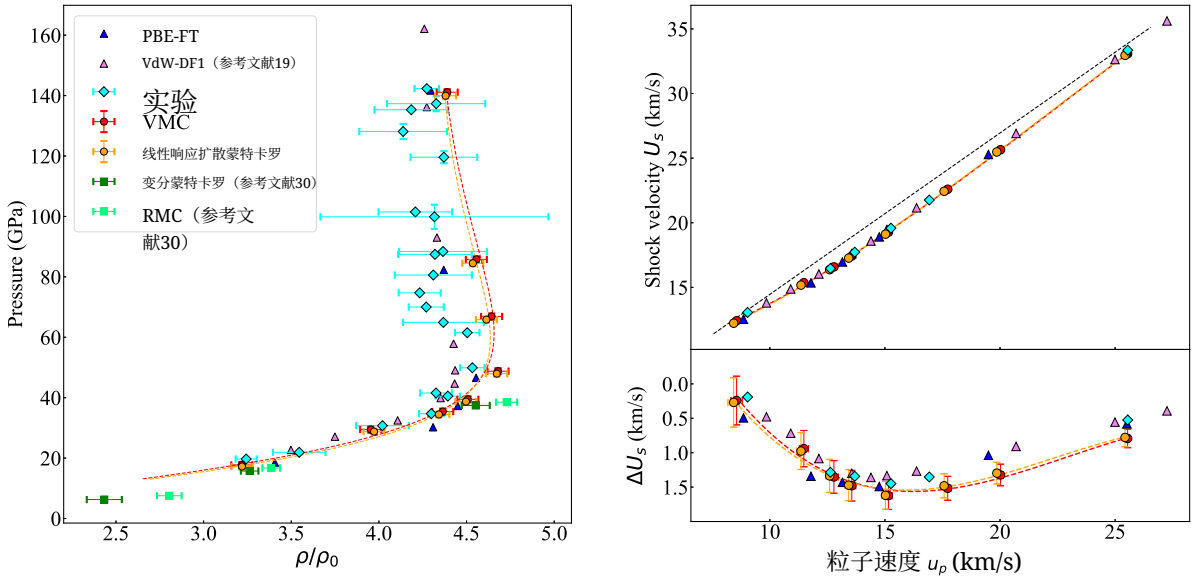
其中， ρ, T, $e(\rho,T)$、 $p(\rho,T)$以及 ρ_0, T_0, e_0, p_0 分别表示终态和初态的密度、温度、粒子能量和压力。具体而言，我们首先针对一个由 N =128 个原子组成的系统，在 [4 千开尔文至 8 千开尔文]的若干温度以及 1.80 玻尔至 2.24 玻尔的维格纳-塞茨半径范围内，开展了第一组 NVT 模拟；该范围对应于预期$H(\rho,T)$为零的区域。模拟中采用经典原子核和基态电子，因为研究表明，在这些温度下，量子修正和热效应可以忽略 [30]。每一步均使用 Quantum Espresso 软件包的图形处理器加速版本 [39–41] ，在选定的泛函（大多数情况下为 PBE）下计算能量、力和压力，然后利用我们根据量子蒙特卡罗与密度泛函理论数据之差训练的机器学习势进行修正。所得动力学模拟的效率与标准的密度泛函理论从头算分子动力学模拟相当，速度约为原始量子蒙特卡罗模拟的 100 倍。对于密度泛函理论模拟，我们采用 60 Ry 的平面波截断能、投影缀加波（PAW）赝势 [42]和$4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack k点网格；对于动力学模拟，则采用 0.25 fs 的时间步长和朗之万恒温器 [43, 44] ，阻尼系数为 $\gamma = 13$ ps^{-1}。对于每个温度，雨贡纽曲线(ρ^*, p^*)的坐标为通过对雨贡纽函数 $H(\rho,T)$和压力 $p(\rho,T)$进行样条函数拟合，并通过数值方法求得 ρ^* 及其对应的 p^*，从而确定。

量子蒙特卡罗计算使用了TurboRVB 软件包 [45, 46]。在构建 QMC-MLP 模型时，我们特别注重训练集的构建，训练集所依据的能量、力和压力均在量子蒙特卡罗（变分蒙特卡罗或线性响应扩散蒙特卡罗）层级计算。一般而言，量子蒙特卡罗计算得到的力和压力不一定与相应的势能面保持一致，这是因为在给定的变分蒙特卡罗波函数（波函数）试探波函数形式中，优化所有参数在实际操作上存在困难。这通常称为自洽误差 [47–49]。尽管机器学习框架通常在构造时就满足一致性，但训练数据中存在有偏的力和压力，可能会损害模型的准确性，并原则上导致非预期结果。因此，为避免这些问题，我们不仅直接优化了 Jastrow 因子，也优化了变分蒙特卡罗波函数的行列式部分，以减轻自洽误差。量子蒙特卡罗模拟的详情见补充材料（补充材料） [50]。

在我们的方法中，通过估算热化电子对计算的影响，我们可以充分利用 Δ-学习方法。为此，我们在温度为 $T = 10$ 千开尔文、15 千开尔文、20 千开尔文和 35 千开尔文时进行了模拟，并在基础 PBE 能量和力中考虑了有限 T 的影响。这样一来，我们无需改变机器学习势，便可将热激发电子的影响纳入其中，至少在密度泛函理论层面如此。这里没有考虑密度泛函对 T 的显式依赖所产生的影响，因为已有研究表明，对于氢体系及本文分析的温度范围，这种影响可以忽略不计 [28, 51, 52]。我们指出，当以密度泛函理论机器学习势代替第一性原理计算作为基线时，这种方法同样适用；此时可根据密度泛函理论态密度估算有限温度效应 [53]。

III. 结果与讨论

图1a 展示了我们的结果，以及压力低于 150 吉帕时的若干实验值 [16,19, 20]。我们还报告了直接采用 PBE 基线得到的主雨贡纽曲线，以及参考文献 30中的耦合电子离子蒙特卡罗（CEIMC）结果，以作比较。对于高于 T =10 千开尔文的温度，结果对应于以有限温度密度泛函理论为基线获得的分子动力学模拟。变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗模型给出的雨贡纽线非常相似，并且在低密度、低压区域很好地再现了实验点。与参考文献 19中最精确的数据相比，我们对压缩率峰值处相对密度 ρ/ρ_0的估计高出 $\sim 3-4$%，但仍在误差范围内。对于更高的压力，我们预测



(a) (b)

图1：1a）密度-压力空间中的主雨贡纽曲线。红色和黄色圆点分别表示使用 VMC 和 LRDMC 数据点训练的机器学习势所得结果，以及 PBE 基线。蓝色和粉色三角形分别表示本研究计算的 PBE 结果和参考文献 19 中的 VdW-DF1 结果。参考文献 30 中的 CEIMC 结果基于变分蒙特卡罗（VMC）和爬行蒙特卡罗（RMC），以绿色方块表示。青色菱形表示参考文献 16、19和20的实验结果。虚线仅作视觉参考。（1b） [上图] 密度- u_p–U_s 空间中的雨贡纽曲线。黑色虚线表示参考文献 19报告的重新分析气炮拟合，即由低压下分子氘测量结果外推得到的冲击波速度 [13]。 [下图] 相对于气炮拟合的相对冲击波速度。仅列出参考文献 19 中的实验数据点。

雨贡纽曲线与实验结果大体相符，但系统性地表现出更高的压缩率。然而，在这一范围内，测量结果的不确定性也相应较大，因此无法明确评估我们的结果。我们的结果也在统计精度范围内与参考文献 30 报告的低温CEIMC结果一致。

图1b 展示了 $u_p - U_s$ 空间中的相同点，其中 u_p 是粒子速度，而 U_s 是冲击波速度，二者通过以下RH关系计算得出：

$$u_p = \sqrt{(p + p_0)(\rho_0^{-1} - \rho^{-1})},$$
$$U_s = \rho_0^{-1}\sqrt{\frac{p + p_0}{\rho_0^{-1} - \rho^{-1}}}.$$

这些点 ΔU_s 与参考文献19中重新分析的气炮数据线性拟合之间的差异也显示在图1b的下图中。请注意， U_s 相对于 u_p 的斜率下降恰逢分子-原子（MA）转变的开始，而其 ΔU_s 最小值的大小与相对压缩峰的位置相关。具体而言，PBE雨贡纽曲线显示解离开始得过早，但正确预测了压缩率最大值。我们的QMC结果正确预测了峰值的位置和起始斜率

，但在 $u_p \gtrsim 10$ km/s处与参考文献19的数据存在一些差异。在这一范围内，密度泛函理论，尤其是采用VdW-DF1泛函 [54, 55], 得到的结果似乎与实验更加吻合，这得益于雨贡纽曲线中有利的误差抵消 [31]。我们注意到，在本研究中，与实验结果的差异远小于先前量子蒙特卡罗计算在接近压缩率峰值的密度和压力下所报告的差异[29]。这可能是因为我们的波函数试探形式对波函数节点面进行了显式优化，从而减小了参考文献31中提到的固定节点误差；这是任何投影蒙特卡罗计算（如线性响应扩散蒙特卡罗和RMC）中唯一剩余的近似。补充材料中给出的各种方法的状态方程也显示出彼此之间的差异 [50]。

图中研究了是否存在 MA 转变。2中报告了径向分布函数， $g(r)$，该函数是利用线性响应扩散蒙特卡罗模型在接近雨贡纽曲线的多个密度下，针对若干温度所得的轨迹计算得出的。图2 的插图展示了分子分数的数值 m，其定义为：在超过特征时间（此处设为 6 fs）的时段内，与另一粒子保持距离小于 2 玻尔（大致对应分子峰之后的第一个 $g(r)$极小值）的原子所占的百分比。结果表明

在 $T \geq 10$ 千开尔文时呈现出明显的原子特征，而在较低温度下则有清晰的分子峰。与 PBE 和 VdW-DF1 模型相比，线性响应扩散蒙特卡罗模型中的分子分数随温度升高而下降得更慢；当温度高于 10 千开尔文时，其结果与后两者相符。

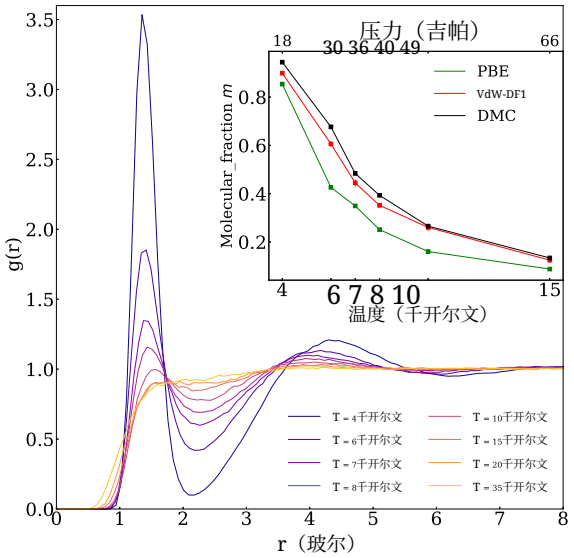


图2： $g(r)$，采用LRDMC模型计算得到，涵盖了主雨贡纽曲线附近的若干温度和密度。温度不超过15千开尔文时，每个温度对应的分子分数值 m均标注在插图中。上方横轴还显示了雨贡纽曲线上相应的压力。同时，为便于比较，还列出了采用PBE和VdW-DF1泛函进行从头算密度泛函理论动力学得到的数值

在相同温度下（请注意，由于各方法采用的状态方程不同，此处不同方法之间的压力和密度可能并不匹配）。

IV. 误差分析

为了评估我们确定主雨贡纽曲线的质量，我们分析了与机器学习方案相关的潜在误差来源。主要有三个误差来源：拟合 $H(\rho, T)$ 时的不确定性、机器学习势的预测误差，以及参考态能量估算的不确定性，即e_0 在方程（1）中。我们确认，在本研究中，拟合产生的误差相较于另外两个来源可以忽略，接下来将讨论后两者。

如前所述，我们遵循参考文献34 来构建机器学习势，并使用基于修改版 SOAP核的 GKR模型 [33]。我们的最终数据集包括训练集和测试集，共包含 561 个构型，这些构型通过迭代过程选取得到，每个构型均含有 128 个氢原子，我们计算了在变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗层级下的能量、压力和力。这些构型对应的温度范围为 4 千开尔文至 20 千开尔文，维格纳-塞茨半径范围为 1.80 玻尔至 2.12 玻尔。我们还使用 KZK 泛函估算了有限尺寸修正（FSC）[56]。有关训练集构建和量子蒙特卡罗计算的详细信息，以及所有机器学习势模型的性能，可参见补充材料 [50]。特别是，我们发现，在测试集上计算得到的最终均方根误差（RMSE）约为：能量 7 meV/原子，力 250 meV/ $^{\circ}$A，以及压力 0.75 吉帕。

此时，值得强调我们机器学习方法的一些有利特点，尤其是在与量子蒙特卡罗等计算成本高昂的方法结合应用时。这些特点可列举如下：

- 可迁移性：系统的总能量表示为局域项之和 [32]，因此，我们的模型能够对训练集中从未出现过尺寸的构型作出准确预测。特别是，我们的机器学习势适用于具有任意数量原子的系统 N。

- 效率和准确性：在 Δ-学习框架下，机器学习任务变得更加简单。事实上，我们通过在小型数据集上训练模型，获得了非常准确的量子蒙特卡罗势，从而减少了所需的计算量。此外，由于机器学习推理的计算成本与基准密度泛函理论计算相比可以忽略不计，我们得以以密度泛函理论动力学的计算成本进行量子蒙特卡罗驱动的分子动力学模拟。

- 防止过拟合：使用基于最远点采样（参见参考文献局部稀疏化技术（见参考文献 34 的补充材料），我们从每个构型中剔除了相当大比例的相应 N 局部环境，从而防止过拟合，并提高模型对未见数据的预测能力。由于预测的计算成本随训练集大小而增长，这一过程显著提高了最终模型的效率。

我们进一步比较了使用两种势得到的雨贡纽曲线，以验证机器学习势的准确性。这两种势均以相同的目标（例如变分蒙特卡罗）为依据独立训练，但采用了不同的基准势。综合考虑这些结果和模型的均方根误差，我们可以估计预测的不确定度为：相对密度 ρ/ρ_0 的不确定度为 0.06，压力的不确定度为 1 吉帕。

现在我们转而讨论所确定的最后一个误差来源，即与 e_0 和 p_0的计算有关的误差。为估算参考态能量和压力，我们采用了与参考文献 30类似的流程。我们进行了

路径积分分子动力学（PIMD）模拟 [57]，模拟系统包含 $N = 64$ 个氘原子，温度为 $T = 22$K，密度为 $\rho_0 = 0.167$ g/cm^3 （对应参考文献19报告的初始条件），并采用 DFT-PBE 能量和力。该模拟的详情见补充材料 [50]。从路径积分分子动力学轨迹中，我们提取了 170 个构型，并使用 DFT-PBE 和量子蒙特卡罗分别在变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗层级计算能量和压力，同时加入必要的有限尺寸修正。通过随机选取轨迹去相关快照中的一个快照，再从中随机选取 128个珠子之一的原子位置，生成参考样本。各种方法得到的 e_0 结果列于表 I。未报告参考态压力 p_0 ，因为它比冲击压力小两个数量级，因此与雨贡纽曲线的确定无关。在本例中，我们也研究了在其置信区间内改变 e_0 对雨贡纽曲线密度和压力的影响。为此，我们还考虑了能量差 $e(\rho, T) - e_0$ 可能存在的不确定性，该不确定性源于我们在波函数优化中估算能量梯度时所用批次大小有限。我们通过对三个不同的 128原子构型进行逐步增大批次大小的优化，估算了这一不确定性。结果表明， $e(\rho, T) - e_0$上的误差为 $\lesssim 0.5$ 毫哈特里/原子。综合考虑所有因素，在标准差范围内改变能量所导致的最终主雨贡纽曲线偏移，仍落在此前估算的预测误差范围内。

总之，我们估计机器学习势预测误差是雨贡纽曲线最主要的不确定性来源；如前所述，这会导致相对密度和压力的绝对误差分别为 0。06 和 1 吉帕，这一点反映在图 1 的误差棒中。

V. 结论

总之，采用我们最近提出的机器学习势构建工作流程，我们得以开展可靠的、基于变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗的分子动力学模拟，并研究与实验相关压力范围内的氘主体贡约特曲线。其精度已通过广泛测试，证实了本文所用机器学习势的准确性，为计算结果的有效性提供了支持，并估计了其不确定性。所得雨贡纽曲线总体上与最新实验测量结果吻合良好，尤其是在低温分子态区间。利用 Δ学习框架，我们还得以在 QMC-MLP 中处理有限温度电子效应，从而在更高温度下开展精确模拟。在这些温度下，结果一致显示雨贡纽曲线比实验结果更易压缩，不过该温度区间的实验误差棒较大。上述差异比先前报道的量子蒙特卡罗计算 [29, 30]，更小，且处于测量不确定性范围内。具体而言，这表明采用经过优化和改进的波函数，对于获得高压氢的可靠结果至关重要。因此，我们相信这些结果将有助于未来的实验研究和雨贡纽曲线的数值研究。通过采用比密度泛函理论成本更低的基准势等方式，还可以进一步提高计算方法的效率，从而开展更长时间的模拟并研究更大的系统。其他成本甚至高于量子蒙特卡罗的多体方法，也可作为此类机器学习势的目标，因为所需数据集的规模至少比其他机器学习方法小一个数量级。最后，我们的机器学习势，尤其是那些基于线性响应扩散蒙特卡罗数据点训练的势，有望在广泛的热力学条件下保持较高精度，用于探索氢相图。

	e_{pot} (哈特里/原子)	e_0(哈特里/原子)
PBE	-0.58217(2)	-0.58055(2)
VMC	-0.58622(2)	-0.58460(2)
线性响应扩散蒙特卡罗	-0.58660(2)	-0.58498(2)
变分蒙特卡罗 + 有限尺寸修正	-0.58503(2)	-0.58342(2)
线性响应扩散蒙特卡罗 + 有限尺寸修正	-0.58542(2)	-0.58380(2)

表 I：不同方法下参考态在 $\rho_0 = 0.167$ g/cm^3 和 $T = 22$ K 时每个原子的势能（ e_{pot} ）和总能量（ e_0 ）估计值，包含和不包含有限尺寸修正。

数据可用性

本研究使用的机器学习代码可按需提供。其他信息，例如数据集、模型和模拟的详细结果，可在此处获取：https://github.com/giacomotenti/QMC_雨贡纽曲线。

致谢

本研究的计算主要使用了理化学研究所通过HPCI系统研究项目（项目编号：hp210038和hp220060）提供的富岳超级计算机，以及CINECA通过ISCRA项目（编号：HP10BGJH1X）和SISSA 2022年三年协议提供的Marconi100超级计算机。A.T.感谢意大利教育、大学与研究部国家重大研究项目（PRIN）2017年度计划（资助编号：2017BZPKSZ）提供的经费支持。K.N.感谢日本学术振兴会海外研究员奖学金、青年科学家研究资助（资助编号：JP21K17752）以及科学研究补助金（资助编号：

JP21K03400），并感谢文部科学省优秀青年研究人员领先计划（资助编号：JPMXS0320220025）提供的经费支持。本研究还得到了欧洲百亿亿次计算卓越中心TREX——面向百亿亿次计算的真实化学精度项目的支持。本项目获得了欧盟地平线2020研究与创新计划的资助（资助协议编号：952165）。

作者感谢 Guglielmo Mazzola 博士和 Cesare Cozza 提供的宝贵建议并参与讨论。本文谨以此纪念 Sandro Sorella 教授（SISSA）。他在本项目进行期间不幸离世。我们铭记他是量子蒙特卡罗领域最具影响力的贡献者之一；尤其是他开发的从头算 QMC 代码 TurboRVB，为本研究带来了深刻启发。

[1] D. Saumon、G. Chabrier 和 H. M. van Horn，《天体物理学杂志增刊》99，713（1995）。[2] J. J. Fortney 和 N. Nettelmann，《空间科学评论》152，423（2009）。[3] Y. Miguel、T. Guillot 和 L. Fayon，《天文学与天体物理学》596，A114（2016）。[4] S. Hu、V. Goncharov、T. Boehly、R. McCrory、S. Skupsky、L. A. Collins、J. D. Kress 和 B. Militzer，《等离子体物理学》22，056304（2015）。[5] A. P. Drozdov、M. I. Eremets、I. A. Troyan、V. Ksenofontov 和 S. I. Shylin，《自然》525，73（2015）。[6] M. Somayazulu、M. Ahart、A. K. Mishra、Z. M. Geballe、M. Baldini、Y. Meng、V. V. Struzhkin 和 R. J. Hemley，《物理评论快报》122，027001（2019）。[7] J. M. McMahon、M. A. Morales、C. Pierleoni 和 D. M. Ceperley，《现代物理评论》84，1607（2012）。[8] B. Cheng、G. Mazzola、C. J. Pickard 和 M. Ceriotti，《自然》585，217（2020）。[9] V. V. Karasiev、J. Hinz、S. X. Hu 和 S. B. Trickey，《自然》600，E12（2021）。[10] B. Cheng、G. Mazzola、C. J. Pickard 和 M. Ceriotti，《自然》600，E15（2021）。[11] W. J. Nellis，《物理学进展报告》69，1479（2006）。[12] G. E. Duvall 和 R. A. Graham，《现代物理评论》49，523 1977（）。[13] W. J. Nellis、A. C. Mitchell、M. van Thiel、G. J. Devine、R. J. Trainor 和 N. Brown，《化学物理学杂志》79，1480（1983），https://doi.org/10.1063/1.445938。[14] M. D. Knudson、D. L. Hanson、J. E. Bailey、C. A. Hall、J. R. Asay 和 W. W. Anderson，《物理评论快报》87，225501 2001（）。[15] G. V. Boriskov、A. I. Bykov、R. I. Il'kaev、V. D. Selemir、G. V. Simakov、R. F. Trunin、V. D. Urlin、A. N. Shuikin 和 W. J. Nellis，《物理评论B辑》71，092104（2005）。[16] M. D. Knudson、D. L. Hanson、J. E. Bailey、C. A. Hall、J. R. Asay 和 C. Deeney，《物理评论B辑》69，144209（2004）。[17] D. G. Hicks、T. R. Boehly、P. M. Celliers、J. H. Eggert、S. J. Moon、D. D. Meyerhofer 和 G. W. Collins，《物理评论B辑》79，014112（2009）。[18] P. Loubeyre、S. Brygoo、J. Eggert、P. M. Celliers、D. K. Spaulding、J. R. Rygg、T. R. Boehly、G. W. Collins 和 R. Jeanloz，《物理评论B辑》86，144115（2012）。[19] M. D. Knudson 和 M. P. Desjarlais，《物理评论快报》118，1（2017）。[20] A. Fernandez-Pa˜nella、M. Millot、D. E. Fratanduono、M. P. Desjarlais、S. Hamel、M. C. Marshall、D. J. Erskine、P. A. Sterne、S. Haan、T. R. Boehly、G. W. Collins、J. H. Eggert 和 P. M. Celliers，《物理评论快报》122，255702（2019）。[21] M. D. Knudson 和 M. P. Desjarlais，《应用物理学杂志》129，10.1063/5.0050878（2021）。[22] T. J. Lenosky、S. R. Bickham、J. D. Kress 和 L. A. Collins，《物理评论B辑》61，1（2000）。[23] G. Galli、R. Q. Hood、A. U. Hazi 和 F. m. c. Gygi，《物理评论B辑》61，909（2000）。[24] S. Bagnier、P. Blottiau 和 J. Cl´erouin，物理评论E 63，015301（2000）。[25] S. A. Bonev、B. Militzer 和 G. Galli，《物理评论B辑》69，014101 2004( )。[26] B. Holst、R. Redmer 和 M. P. Desjarlais，《物理评论B辑》77，184201（2008）。[27] L. Caillabet、S. Mazevet 和 P. Loubeyre，《物理评论B辑》83，094101（2011）。[28] V. V. Karasiev、S. X. Hu、M. Zaghoo 和 T. R. Boehly，物理评论B 99，1（2019）。[29] N. M. Tubman、E. Liberatore、C. Pierleoni、M. Holzmann 和 D. M. Ceperley，《物理评论快报》115，1（2015）。[30] M. Ruggeri、M. Holzmann、D. M. Ceperley 和 C. Pierleoni，物理评论B 102，144108（2020），2008.00269。[31] R. C. Clay、M. P. Desjarlais 和 L. Shulenburger，物理评论B 100，75103（2019）。[32] J. Behler 和 M. Parrinello，《物理评论快报》98，1 2007( )。[33] S. De、A. P. Bart´ok、G. Cs´anyi 和 M. Ceriotti，物理化学与化学物理18，13754（2016）。[34] A. Tirelli、G. Tenti、K. Nakano 和 S. Sorella，《物理评论B辑》106，L041105（2022）。[35] M. Casula、C. Filippi 和 S. Sorella，《物理评论快报》95，100201（2005）。[36] K. Nakano、R. Maezono 和 S. Sorella，《物理评论B辑》101，155106（2020）。[37] J. P. Perdew 和 A. Zunger，《物理评论B辑》23，5048（1981）。[38] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》77，3865（1996）。[39] P. Giannozzi、S. Baroni、N. Bonini、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、G. L. Chiarotti、M. Cococcioni、I. Dabo、A. D. Corso、S. de Gironcoli、S. Fabris、G. Fratesi、R. Gebauer、U. Gerstmann、C. Gougoussis、A. Kokalj、M. Lazzeri、L. Martin-Samos、N. Marzari、F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、P. Umari 和 R. M. Wentzcovitch，《凝聚态物理杂志》21，395502（2009）。

[40] P. Giannozzi、O. Andreussi、T. Brumme、O. Bunau、M. B. Nardelli、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、M. Cococcioni、N. Colonna、I. Carnimeo、A. D. Corso、S. de Gironcoli、P. Delugas、R. A. DiStasio、A. Ferretti、A. Floris、G. Fratesi、G. Fugallo、R. Gebauer、U. Gerstmann、F. Giustino、T. Gorni、J. Jia、M. Kawamura、H.-Y. Ko、A. Kokalj、E. K¨u¸c¨ukbenli、M. Lazzeri、M. Marsili、N. Marzari、F. Mauri、N. L. Nguyen、H.-V. Nguyen、A. O. de-la Roza、L. Paulatto、S. Ponc´e、D. Rocca、R. Sabatini、B. Santra、M. Schlipf、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、I. Timrov、T. Thonhauser、P. Umari、N. Vast、X. Wu 和 S. Baroni，《凝聚态物理杂志》29，465901（2017）。[41] P. Giannozzi、O. Baseggio、P. Bonf`a、D. Brunato、R. Car、I. Carnimeo、C. Cavazzoni、S. de Gironcoli、P. Delugas、F. Ferrari Ruffino、A. Ferretti、N. Marzari、I. Timrov、A. Urru 和 S. Baroni，《化学物理学杂志》152，154105（2020），https://doi.org/10.1063/5.0005082。[42] H.PBEK-JPAW PSL.1.0.0.UPF 赝势可在 http://pseudopotentials.quantum-espresso.org/ legacy_tables/ps-library/h 获取。[43] A. Ricci 和 G. Ciccotti，《分子物理学》- MOL PHYS 101，1927（2003）。[44] C. Attaccalite 和 S. Sorella，《物理评论快报》100，114501 2008( )。[45] K. Nakano、C. Attaccalite、M. Barborini、L. Capriotti、M. Casula、E. Coccia、M. Dagrada、C. Genovese、Y. Luo、G. Mazzola、A. Zen 和 S. Sorella，《化学物理学杂志》152，204121 2020( )。[46] K. Nakano、O. Kohul´ak、A. Raghav、M. Casula 和 S. Sorella，《化学物理学杂志》159，224801（2023）。[47] J. Tiihonen、R. C. Clay III 和 J. T. Krogel，《化学物理学杂志》154，204111（2021）。[48] K. Nakano、A. Raghav 和 S. Sorella，《化学物理学杂志》156，034101（2022）。[49] K. Nakano、M. Casula 和 G. Tenti（2023），arXiv:2312.17608。[50]关于量子蒙特卡罗计算的计算细节、机器学习势训练与验证、参考态计算、有限尺寸修正、有限温度密度泛函理论模拟以及与先前结果的比较，请参阅补充材料 [*URL will be insertedby publisher*] [28, 30, 31, 34–37, 39–41, 44, 47–49, 56–69]. [51] V. V. Karasiev、T. Sjostrom、J. Dufty 和 S. B. Trickey，《物理评论快报》112，076403（2014）。[52] V. V. Karasiev、J. W. Dufty 和 S. B. Trickey，《物理评论快报》120，076401（2018）。[53] C. Ben Mahmoud、F. Grasselli 和 M. Ceriotti，《物理评论B辑》106，L121116（2022）。[54] M. Dion、H. Rydberg、E. Schr¨oder、D. C. Langreth 和 B. I. Lundqvist，《物理评论快报》92，246401（2004）。[55] K. Berland、V. R. Cooper、K. Lee、E. Schr¨oder、T. Thonhauser、P. Hyldgaard 和 B. I. Lundqvist，《物理学进展报告》78，066501（2015）。[56] H. Kwee、S. Zhang 和 H. Krakauer，《物理评论快报》100，126404（2008）。[57] F. Mouhat、S. Sorella、R. Vuilleumier、A. M. Saitta 和 M. Casula，《化学理论与计算杂志》13，2400（2017）。[58] M. Casula 和 S. Sorella，《化学物理学杂志》119，6500（2003）。[59] S. Sorella、N. Devaux、M. Dagrada、G. Mazzola 和 M. Casula，《化学物理学杂志》143（2015）。[60] F. Becca 和 S. Sorella，*Quantum Monte Carloapproaches for correlated systems*（剑桥大学出版社，2017）。[61] K. Nakano、T. Morresi、M. Casula、R. Maezono 和 S. Sorella，《物理评论B辑》103，L121110（2021）。[62] C. J. Umrigar，《国际量子化学杂志》36，217（1989）。[63] S. Sorella 和 L. Capriotti，《化学物理学杂志》133，234111（2010）。[64] C. Filippi、R. Assaraf 和 S. Moroni，《化学物理学杂志》144，194105（2016）。[65] J. van Rhijn、C. Filippi、S. De Palo 和 S. Moroni，《化学理论与计算杂志》18，118（2021）。[66] S. Pathak 和 L. K. Wagner，《AIP进展》10，085213（2020）。[67] P. Reynolds、R. Barnett、B. Hammond、R. Grimes 和 W. Lester Jr，《国际量子化学杂志》29，589（1986）。[68] C. Lee、W. Yang 和 R. G. Parr，《物理评论B辑》37，785（1988）。[69] N. D. Mermin，《物理评论》137，A1441（1965）。

arXiv:2301.03570v2 [cond-mat.str-el] 3 May 2024

补充材料：通过量子蒙特卡罗和 Δ-学习研究氘主体贡约特曲线

Giacomo Tenti，[1]，* Kousuke Nakano，[2]，† Andrea Tirelli，[3] Sandro Sorella，[1] 和 Michele Casula[4]
[1]意大利的里雅斯特 *34136*，*Via Bonomea 265*，国际高等研究院（*SISSA*）[2]日本茨城筑波 *305-0047*，日本国立材料科学研究所（*NIMS*）材料基础研究中心[3]意大利的里雅斯特 *34136*，*Via Bonomea 265*，国际高等研究院（*SISSA*）[4]法国巴黎 *75252*，*4 Place Jussieu*，索邦大学矿物学、材料物理与宇宙化学研究所（*IMPMC*），法国国家科学研究中心（*CNRS*）*UMR 7590*，法国国家自然历史博物馆（*MNHN*）
（日期：2024年5月7日）

I. 量子蒙特卡罗计算的计算细节

本研究中的变分蒙特卡罗（VMC）和晶格正则化扩散蒙特卡罗（LRDMC）[1] 计算由 TurboRVB 软件包 [2]完成。该软件包采用多体波函数试探形式 Ψ，可写成两个项的乘积，即 $\Psi = \Phi_{\mathrm{AS}} \times \exp \mathrm{J}$，其中 $\exp \mathrm{J}$ 和 Φ_{AS} 通常分别称为 Jastrow 部分和反对称部分。反对称部分表示为反对称化幺正配对态（AGP），其形式为：$\Phi_{\mathrm{AGP}}(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) = \hat{\mathrm{A}}\, \mathrm{h}\ \Phi\left(\mathrm{r}_1^{\uparrow}, \mathrm{r}_1^{\downarrow}\right) \Phi\left(\mathrm{r}_2^{\uparrow}, \mathrm{r}_2^{\downarrow}\right) \cdots \Phi\left(\mathrm{r}^{\uparrow}\, \mathrm{N}/2, \mathrm{r}^{\downarrow}\, \mathrm{N}/2\right) \mathrm{i}$，其中 $\hat{\mathrm{A}}$ 是反对称化算符，而 $\Phi\left(\mathrm{r}^{\uparrow}, \mathrm{r}^{\downarrow}\right)$ 称为配对（幺正配对）函数 [3]。幺正配对函数的空间部分由高斯型原子轨道（GTO）展开：$\Phi\left(\mathrm{r}_i, \mathrm{r}_j\right) = \mathrm{P}\, \mathrm{a,b,l,m}\, \mathrm{f}_{\{a,l\},\{b,m\}} \psi_{a,l}(\mathrm{r}_i)\, \psi_{b,m}(\mathrm{r}\, \mathrm{j})$，其中 $\psi_{a,l}$ 和 $\psi_{b,m}$ 是原始高斯原子轨道，其指标 l 和 m 表示以原子 a 和 b 为中心的不同轨道，i 和 j 分别是自旋向上和自旋向下电子的坐标，而 $\mathrm{f}_{\{a,l\},\{b,m\}}$ 是变分参数。配对函数也可写为 $\Phi\left(\mathrm{r}_i, \mathrm{r}_j\right) = \mathrm{P}_{k=1}^{M} \lambda_k \phi_k(\mathrm{r}_i) \phi_k(\mathrm{r}_j)$，其中 $\lambda_k > 0$，这里 $\phi_k(\mathrm{r})$ 是分子轨道，即 $\phi_k(\mathrm{r}) = \mathrm{P}_{i=1}^{L} \mathrm{c}_{i,k} \psi_i(\mathrm{r})$，L 是原子轨道总数。当配对函数由 M 个分子轨道展开，且 M 等于电子总数的一半（N/2）时，AGP 与斯莱特行列式试探形式一致。本研究中，我们取 $\mathrm{M} = \mathrm{N}/2$。

Jastrow项由单体、双体和三体/四体因子组成（$\mathrm{J} = \mathrm{J}_1 + \mathrm{J}_2 + \mathrm{J}^{3/4}$）。单体因子和双体因子主要分别用于满足电子-离子和电子-电子尖点条件，而三体/四体因子则用于进一步考虑电子-电子关联（例如电子-原子核-电子）。单体 Jastrow 可分解为所谓的均匀部分和非均匀部分，即 $\mathrm{J}_1 = \mathrm{J}_1^{\mathrm{hom}} + \mathrm{J}_1^{\mathrm{inh}}$。均匀单体 Jastrow 因子为 $\mathrm{J}_1{}^{\mathrm{hom}}(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) = \mathrm{P}\, \mathrm{i,I}\left(-(2Z_I)^{3/4} \mathrm{u}\ \left((2Z_I)^{1/4} |\mathrm{r}_i - \mathrm{R}_I|\right)\right)$，其中 r_i 表示电子位置，R_I 表示原子位置，Z_I为相应的原子序数，而 u (r) 是包含变分参数 b 的短程函数：$\mathrm{u}(\mathrm{r}) = \mathrm{b}_2\left(1 - \mathrm{e}^{-r/b}\right)$。非均匀单体 Jastrow 因子 J_1^{inh}表示为：

$$\bar{\mathrm{J}_1^{\mathrm{inh}}}(\mathrm{r}_1, \ldots, \mathrm{r}_N) = \mathrm{P}_N \mathrm{i}=1\, \mathrm{P}_{N_{\mathrm{atom}}} \mathrm{a}=1 \left(\mathrm{P}\, \mathrm{l}\, \mathrm{M}_{a,l} \chi_{a,l}(\mathrm{r}_i)!\right.$$

，其中 r_i 为电子位置，R_a 为原子位置，其对应的原子序数为 Z_a；l 遍历以原子 a 为中心的原子轨道 $\chi_{a,l}$（例如 GTO）；$\mathrm{N}_{\mathrm{atom}}$ 为系统中的原子总数，而 $\{\mathrm{M}_{a,l}\}$ 为变分参数。双体 Jastrow 因子定义为：$\mathrm{J}_2(\mathrm{r}_1, \ldots \mathrm{r}_N) = \exp \mathrm{P}\, \mathrm{i<j}\, \mathrm{v}\left(|\mathrm{r}_i - \mathrm{r}_j|\right)!$，其中 $\mathrm{v}(\mathrm{r}) = \frac{1}{2}\mathrm{r} \cdot (1 - \mathrm{F} \cdot \mathrm{r})^{-1}$，F 为变分参数。三体 Jastrow 因子为：$\mathrm{J}^{3/4}(\mathrm{r}_1, \ldots \mathrm{r}_N) = \exp \mathrm{P}\, \mathrm{i<j}\, \Phi_{\mathrm{Jas}}\left(\mathrm{r}_i, \mathrm{r}_j\right)!$，且 $\Phi_{\mathrm{Jas}}\left(\mathrm{r}_i, \mathrm{r}_j\right) = \mathrm{P}\, \mathrm{l,m,a,b}\, \mathrm{g}_{a,l,b,m} \chi_{a,l}(\mathrm{r}_i)\, \chi_{b,m}\left(\mathrm{r}_j\right)$，与前文相同，指标 l 和 m 表示分别以原子 a 和 b 为中心的不同轨道。此处，当 a , b 时，三体/四体 Jastrow 因子的系数设为零；这大幅减少了变分参数的数量，且很少影响变分能量。本研究分别为反对称部分和 Jastrow 部分采用了 [4 s2p1d] 和 [2s2p1d] GTO 基组。高斯轨道中的指数已针对特定系统及热力学条件预先优化。我们验证了，在所考察的密度和温度范围内，最优指数变化不大，因此将其固定用于数据集中的所有构型。对于反对称部分，我们还通过使用收缩轨道进一步减少了变分参数的数量。具体而言，首先使用 TurboRVB 软件包内置的密度泛函理论（DFT）代码，在 Γ 点初始化波函数（WF），然后将其投影到由 6 个杂化轨道（成对嵌入轨道或 GEO）构成的基组中

* gtenti@sissa.it
† kousuke 1123@icloud.com

轨道或 GEO） [4]。所得成对波函数随后表示为 $\Phi\left(\mathrm{r}_i, \mathrm{r}_j\right) = \mathrm{P}\ \mathrm{a,b,\mu,}_{\nu}\ \mathrm{f}_{\{a,\mu\},\{b,\nu\}}\tilde{\psi}_{a,\mu}\left(\mathrm{r}_i\right)\tilde{\psi}_{b,\nu}(\mathrm{r}j)$，此时求和遍历 GEO $\tilde{\psi}_{a,\mu}$（通常，当 a , b 时，$\psi_{a,\mu}$, $\psi_{b,\mu}$ ）。新基组中的波函数通过在 Baldereschi点 k = (0.25, 0.25, 0.25)（以晶体单位表示）进行密度泛函理论局域密度近似计算来初始化。使用海森矩阵法优化 Jastrow 因子和波函数的反对称部分。最后，仅优化对应于距离小于截断半径 r_c = 4.0 玻尔的原子的变分参数 $\mathrm{f}_{\{a,\mu\},\{b,\nu\}}$ 。约束优化技术的细节见参考文献 5。为确保优化稳定，我们在每一步都将 AGP 投影到 N/2 个分子轨道上 [5], ，使所得的优化波函数等价于最优 JSD 波函数。我们发现，对波函数的行列式部分进行显式优化，不仅有助于获得更准确的能量和力，也能减轻 JSD 试探波函数形式中存在的自洽误差 [6–8] 。使用优化后的波函数，在变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗层级计算总能量和力。线性响应扩散蒙特卡罗计算采用原始的单网格方案 [1] ，离散网格尺寸为 a = 0.20 玻尔。与量子蒙特卡罗中常用的 JSD 试探波函数形式相比，所得波函数有明显改进；常用方法仅优化 Jastrow 因子参数，并以冻结的密度泛函理论轨道定义 SD。将基于我们优化工作流程和标准 JSD 波函数计算的参考态平均势能进行比较，即可看出这一改进（见表 I）。为获得具有有限方差的变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗力的统计有效值 [9], ，需要采用所谓的重加权技术，因为当最小电子-原子核距离趋近于零时，Hellmann–Feynman（HF）项可能发散；当电子构型接近节点面时，Pulay项也可能发散 [7]。第一项的无限方差可通过所谓的空间翘曲坐标变换（SWCT）算法消除 [7, 10–12], ；第二项的无限方差则可通过修改变分蒙特卡罗采样分布来缓解：采用一种仅在节点面附近不同于原始试探波函数的修正试探波函数 [13], ，我们将其称为 Attaccalite 和 Sorella（AS）正则化。AS 正则化并非此用途的最优正则化方法，因为它会在节点面上强制产生有限的行走者密度 [14]。因此，本研究采用了 Pathak和Wagner 最近提出的正则化技术 [15] ，并结合 Reynolds 提出的混合平均力 [16]。

VMC 的能量、力和压力的最终统计噪声分别约为 7×10^{-6} Ha/原子、1 毫哈特里/玻尔和 0.05 吉帕；LRDMC 的相应数值分别约为 2×10^{-5} Ha/原子、2 毫哈特里/玻尔和 0.1 吉帕。

II. 机器学习势训练与验证

A. 数据集构建

为构建数据集，我们首先使用 PBE 泛函 [17] 对一个含有N = 128 个原子的系统进行从头算密度泛函理论分子动力学模拟，温度范围为 [4千开尔文、20千开尔文] ，密度范围为 [1.80 玻尔、2.12 玻尔], ，并从中提取了一组初始的去相关快照。随后，我们按照主动学习方案添加其他构型：使用基于该初始数据集训练的模型运行分子动力学模拟，并迭代选取预计机器学习势表现不佳的新点。具体而言，我们通过监测每个未见构型的以下量来实现这一点

$$\chi = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\min_{\mu \in training\ set} K(R_i, R_\mu) \tag{1}$$

其中，$K(R_i,R^{\mu})$ 是构型 R_i 的第 i 个局部环境与训练集 R^{μ} 中第 μ 个局部环境之间归一化的 SOAP 核。在式（1）中定义的数值 χ ，定量衡量了未知构型与训练集中已有构型之间的“距离”。具体而言，在动力学过程中，当 χ 未降至固定阈值 0.80 以下时，我们便停止添加构型。最终数据集共包含 561 个构型，涉及 128 个原子。这些构型涵盖的温度和维格纳-塞茨半径 r_s 范围分别为 [4 千开尔文：20 千开尔文] 和 [1.80 玻尔：2.12 玻尔], 。这些构型在 r_s –T 空间中的分布如图1所示。

	JSD	优化后的 Jastrow-Slater 行列式
e_{VMC} (Ha / 原子)	-0.58465(3)	-0.58622(2)
e_{LRDMC} (哈特里 / 原子)	-0.58653(2)	-0.58660(2)

表 I：参考态的平均变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗能量，分别在经过 Jastrow 优化并采用 $4 \times 4 \times 4$ k 点积分的 Jastrow-Slater 试探波函数形式上，以及通过我们的工作流程在 Baldereschi 点获得的优化 Jastrow-Slater 行列式波函数上计算。

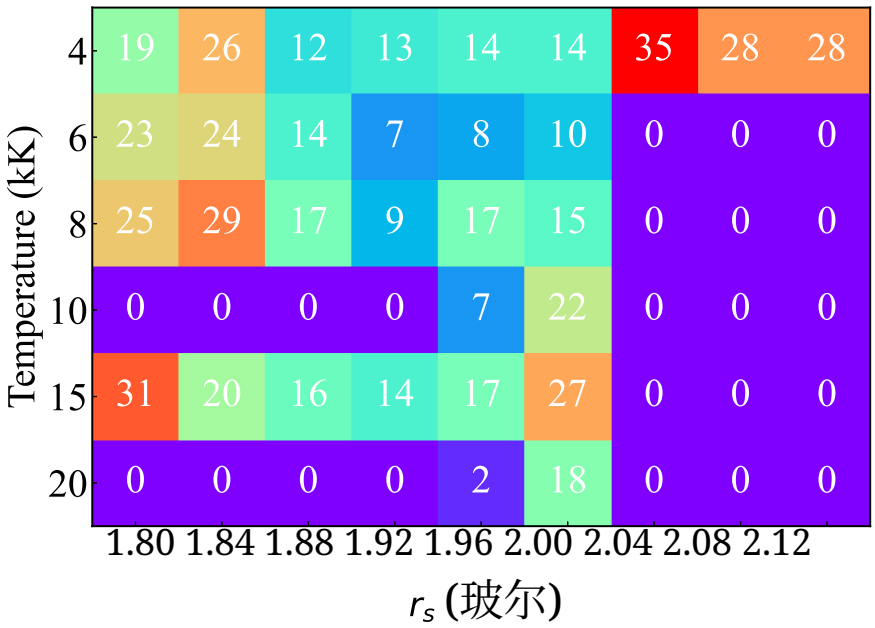


图1：所用最终数据集中各构型的温度和维格纳-塞茨半径分布。图中还显示了构型的确切数量。

B. 训练细节

对于训练过程，我们遵循了 [18, §I.B]中概述的策略。能量分解为如下形式的局部贡献：

$$e(R, c_\mu) = e_0 + e_{2body}(R, \{\alpha_i\}) + \sum_{j=1}^{N_{envs}} \beta_j K\left(R, \bar{R}_j\right)$$

其中 e_{2body} 是由样条函数线性组合表示的成对项，$K(R, R_j)$ 是 [18]中定义的 SOAP核，用于表示待预测的局部环境与训练集中的 N_{envs} 个环境之一之间的关系，而 $(e_0, \{\alpha_i\}, \{\beta_j\}) \equiv c^\mu$ 是待优化的变分参数。采用的代价函数C 是对可观测量的均方误差进行正则化加权求和，即

$$C = C(c_\mu) = \alpha \mathrm{MSE}(E, \hat{E}(c_\mu)) + \beta \mathrm{MSE}(F, \hat{F}(c_\mu)) + \gamma \mathrm{MSE}(P, \hat{P}(c_\mu)) + \lambda \|c_\mu\|^2,$$

其中 E、F、P 以及 $\hat{}E$、$\hat{}F$、$\hat{}P$ 分别是通过量子蒙特卡罗模拟和 GKR 获得的能量、力和压力向量。对于模型超参数的选择，交叉验证测试得出如下结果：

- 用于计算局部环境的截断半径设为 $r_c = 4.0$ 玻尔。
- 术语e_{2body} 表示为定义在 10 个等间距点网格上的三次样条线性组合，网格范围从$r_{min} = 0.3$ 玻尔到$r_{max} = 5.5$ 玻尔。

• 参数 α β γ λ 20 10 10^7 10^{-5} 20 10 2×、和（它们决定代价函数$C(c_\mu)$）分别为 10^7 10^{-5} VMC 和 LRDMC 模型设置为、、、和、、、（单位为相应的原子单位倒数）。

• T在全部 128 个原子构型中选取的环境数量为 $N_{envs} = 6000$.

C. 模型性能

通过模型在测试集上对其训练所用可观测量的均方根误差（RMSE）来衡量所采用模型的性能。这些 RMSE 报告于表 II 中。

	$RMSE_E$（毫哈特里 / 原子）	$RMSE_f$（毫哈特里 / 玻尔）	$RMSE_P$（吉帕）
变分蒙特卡罗 - PBE	0.26	4.9	0.76
变分蒙特卡罗 - PBE（含有限尺寸修正）	0.29	5.1	1.1
变分蒙特卡罗 - 局域密度近似	0.35	5.5	0.80
LRDMC - PBE（含 FSC）	0.36	5.5	0.72

表 II：用于模拟的最终模型在测试集上计算得出的不同可观测量的均方根误差。

D. 不同基准势的影响

为了进一步验证机器学习势（MLP）的准确性，一种常见策略是：至少针对某些较小的体系尺寸，将使用训练模型获得的动力学结果与直接采用目标从头算方法获得的结果进行比较。在我们的情况下，这并非易事，因为使用量子蒙特卡罗（QMC）计算每一步的能量和力都需要耗费大量计算时间。评估模型性能的另一种方法，是考察使用不同基准势训练的机器学习势所得结果的方差。图2展示了在 = 8 千开尔文的T下，使用分别基于变分蒙特卡罗（VMC）与两种密度泛函理论泛函（即 PBE 和局域密度近似（LDA））之间差值训练的模型，计算得到的雨贡纽函数$H(\rho, T)$和压力。我们发现，雨贡纽相对密度和压力的变化幅度与根据均方根误差（RMSE）估算的数值相符（即$\Delta_{\rho/\rho_0} = 0.06$ 和 $\Delta_p = 1$ 吉帕）。

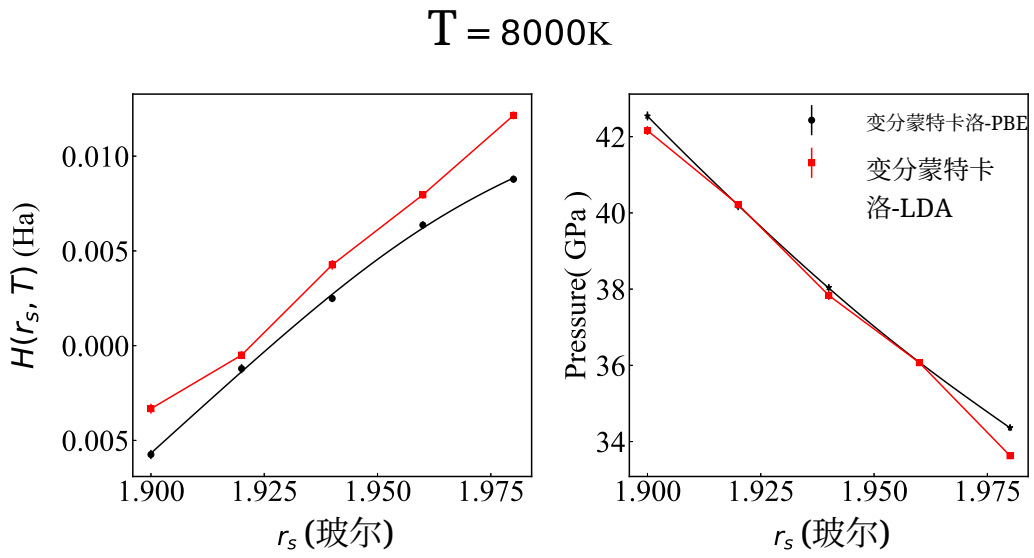


图2：使用不同基准势、基于 VMC 数据训练的不同机器学习势，在 = 8 千开尔文下的雨贡纽函数 $H(r_s, T)$ 和压力的结果。

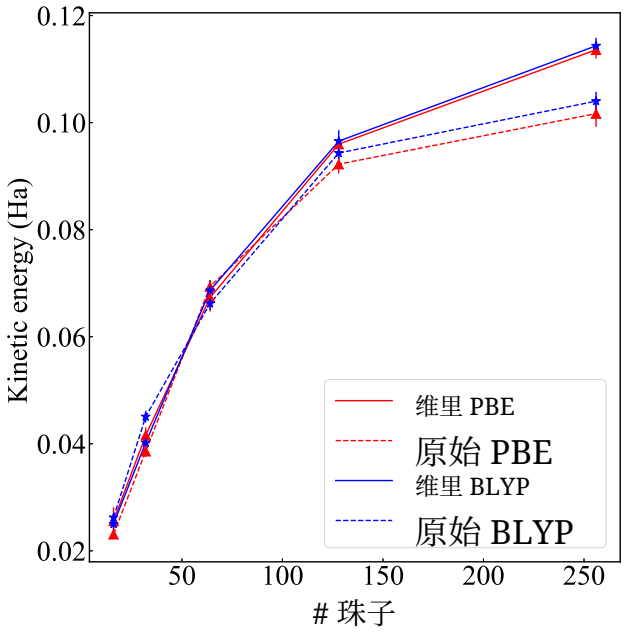


图 3：使用 PIMD 模拟中的副本数计算得到的量子动能维里估计量和原始估计量的收敛情况，计算采用公式 (2) 和 (3)。

III. 参考态计算

如正文所述，数值确定雨贡纽曲线的一个关键环节，是估算参考态原子能e_0和压力p_0。尤其是，在目标方法中获得精确的e_0值十分重要，这有助于利用可能存在的误差抵消效应，并消除与有限基组相关的偏差。我们考虑了一个由$N = 64$个氘原子组成的体系，其温度为$T_0 = 22$开尔文、密度为$\rho_0 = 0.167\ \mathrm{g/cm^{-3}}$，并进行了路径积分奥恩斯坦-乌伦贝克分子动力学（PIOUD）模拟，以考虑量子效应；由于氘质量较轻且温度较低，这些效应不可忽略。通过 Quantum Espresso 软件包[20–22]，使用密度泛函理论计算力和能量。我们通过研究不同副本数（或珠子数）M下的量子动能T，并采用 BLYP [23] 和 PBE 泛函，检验了热力学量对副本数及密度泛函理论泛函选择的依赖性。具体而言，我们考虑了T的两种估算方法，即维里估算量和原始（或 Barker）估算量，分别定义为

$$T_{M,vir} = \frac{N}{2\beta} + \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{M}\left(x_i^{(j)} - \bar{x}_i\right)\partial_{x_i^{(j)}}V \tag{2}$$

$$T_{M,pri} = \frac{3NM}{2\beta} - \frac{mM}{2\beta^2\hbar^2}\sum_{j=1}^{M}\left(x_i^{(j)} - x_i^{(j-1)}\right)^2 \tag{3}$$

其中，M是 PIOUD 模拟中使用的副本数，$\mathbf{x}^{(j)} = \left(x_1^{(j)}, \ldots, x^{(j)}{}_{3N}\right)$是属于第$j$个珠子的系统坐标，$\bar{\mathbf{x}}_i = {}^{1}{}_{M}\,\mathrm{P}_{j=1}^{M}\,\mathbf{x}^{(j)}{}_{i}$是质心位置，且$\beta = k_B T_0$。结果如图 3 所示。

我们注意到，要获得充分收敛的结果，需要非常多的副本；而对于所有M值，两种泛函得到的数值都极为相似。最终，我们选择使用 PBE 泛函和$M = 128$个副本，以在收敛性和计算成本之间取得合理的平衡。密度泛函理论计算中，我们采用 60 Ry 的平面波截断能和 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack k 点网格；动力学模拟中，我们采用 0.3 fm 的时间步长，并让系统热化 0.3 ps。随后，每隔 10 个分子动力学步数，从随机选取的一个珠子中提取一个构型，总共得到$N_{sample} = 170$个快照。最后，使用相应的方法（PBE、变分蒙特卡罗或线性响应扩散蒙特卡罗）计算这些构型的势能。随后，我们估算了各方法的e_0，具体如下

$$e_0 = \frac{1}{N}\left(\frac{1}{N_{sample}}\sum_{sample} E_{pot}(\mathbf{x}_i) + T^{PBE}_{256,pri}\right) \tag{4}$$

使用$M = 256$ 个珠子时的原始估计量数值，作为动能收敛值的最佳估计。通过对这组数据进行 PBE 模拟，并确认“真实”的平均值（即对珠子和轨迹取平均所得的值）与我们通过对样本取平均得到的估计一致，从而检验了势能近似。

IV. 有限尺寸修正

本节研究有限尺寸修正（使用 KZK 泛函 [24] 估算）对结果的影响。图 4 展示了分别基于 VMC 数据和包含有限尺寸修正的 VMC 数据训练的两个模型给出的雨贡纽函数（在 $T = 4$ 千开尔文、$T = 8$ 千开尔文和 $T = 35$ 千开尔文下），两个模型均采用 PBE 基准势。对于模拟所用的系统尺寸（即 $N = 128$），两者之间的差异与 II D 节讨论的预测误差相近。最后，我们决定仅对使用 LRDMC 数据训练的模型应用有限尺寸修正。

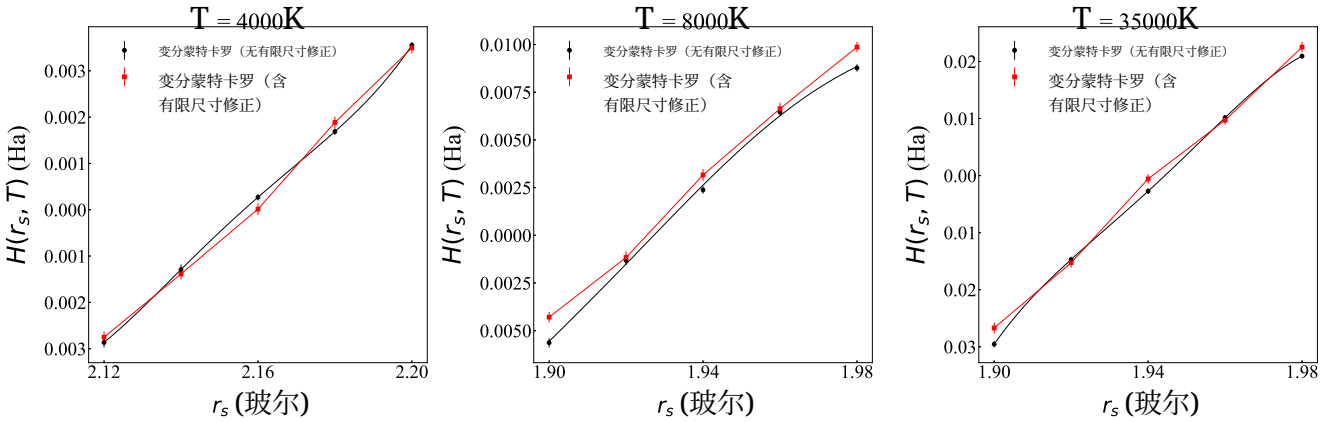


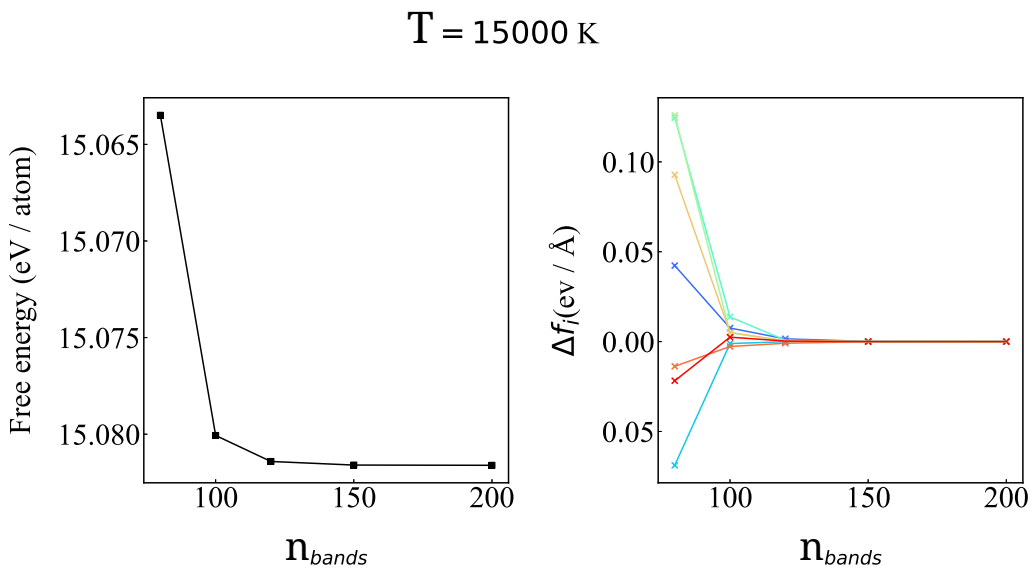
图 4：使用两个机器学习势得到的雨贡纽函数。这两个机器学习势分别基于 PBE 与含有限尺寸修正的 VMC 之间的差值，以及 PBE 与不含有限尺寸修正的 VMC 之间的差值进行训练，条件为 $T = 4$千开尔文、$T = 8$千开尔文和 $T = 35$千开尔文。

V. 有限温度密度泛函理论模拟 IONS

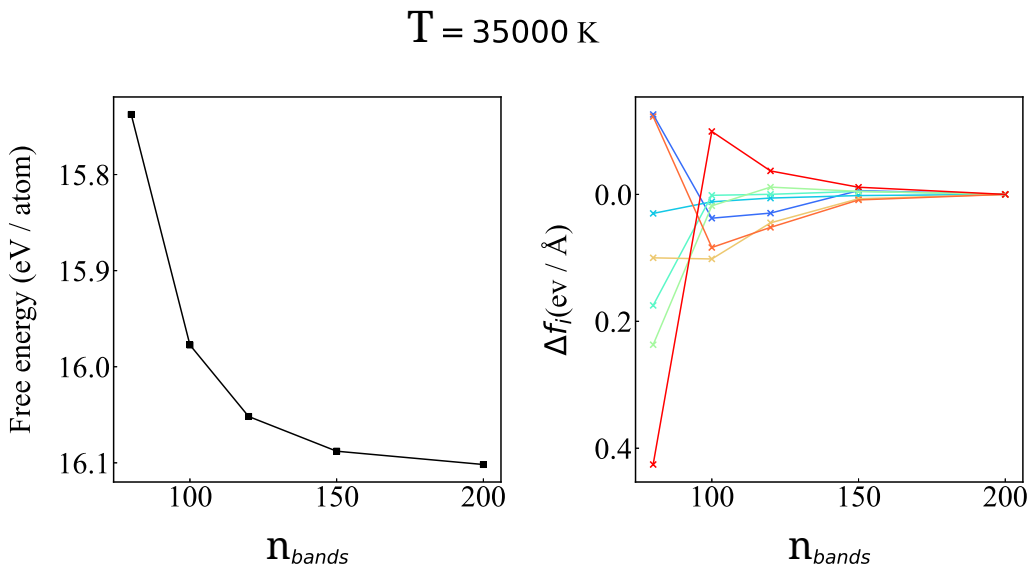
利用 Mermin 将 Hohenberg-Kohn 定理推广至非零温度的结果， [25] 我们可以通过按照费米-狄拉克分布恰当占据系统的能带，并最小化亥姆霍兹自由能泛函 $A = E - TS$，在密度泛函理论中处理有限温度电子。在本研究中，我们进行了有限温度密度泛函理论（FT-DFT）模拟，以获得 PBE 雨贡纽曲线，并估算其对量子蒙特卡罗雨贡纽线的影响。在这两种情况下，我们都在模拟中使用了零温 PBE 泛函。尽管这种做法并不严格，但近期采用温度相关广义梯度近似泛函 [26]进行的雨贡纽曲线有限温度密度泛函理论研究表明，对于 $T \lesssim 40$ 千开尔文，这种近似能够给出一致的结果。图5展示了在两个温度下，采用有限温度 PBE 泛函计算时，自由能和部分力分量随能带数变化的收敛情况。在模拟中，对于 $T = 10$千开尔文和 $T = 15$千开尔文，我们决定使用 120 条能带；对于 $T = 20$千开尔文和 $T = 35$ 千开尔文，则使用 150 条能带。

VI. 状态方程之间的比较

图 6 展示了文献 [27] 报道的$T = 8$ 千开尔文下的状态方程，包括变分蒙特卡罗和爬行蒙特卡罗的结果，以及 VMC-MLP、LRDMC-MLP（采用 PBE 基线）和从头算得到的 PBE 与 vdW-DF1 结果。从图中可以看出，我们的机器学习势估算的压力与文献 [27], 中的压力相差 ~ 4 吉帕，这是导致雨贡纽位置略有不同的原因之一



(a)



(b)

图5：使用 DFT-PBE 计算时，自由能 $A = E - TS$ 以及部分力分量随能带数目的收敛性，T = 15 千开尔文（5a）和T = 35 千开尔文（5b）。对于力分量，显示了使用$N = n_{bands}$ 条能带和N = 200 条能带得到的力之间的差值 Δf_i。根据相应温度下的费米-狄拉克分布对能带进行占据。

。事实上，将文献 [27] 报道的数据平移这一数值后，可以看到雨贡纽位置几乎完全吻合（图 7）。在我们的研究中，用于训练的变分蒙特卡罗和线性响应扩散蒙特卡罗压力，是通过伴随算法微分法直接求得总能量对晶胞参数的导数而计算的。正如正文所述，自洽误差原则上可能破坏系统压力与势能面之间的一致性。我们通过直接优化波函数节点面来减轻这一问题，具体方法如前所述。尽管如此，我们发现压力是一个特别敏感且难以可靠获得的物理量，因此在将其纳入训练时格外谨慎。文献 [27] 使用了维里估计量；如文献 [28] 所示，原则上这种方法可能产生与此处观察到的同量级偏差。我们还指出，在雨贡纽位置附近，我们的两种模型和 vdW-DF1 泛函预测的压力都略高于 PBE 给出的压力，这与文献 [27]，报道的状态方程相反，后者预测的压力较低。如果确实如此

对于给定构型，量子蒙特卡罗计算得到的压力始终低于 PBE 计算结果。我们发现，系统的不同动力学会对相空间中的不同点进行采样，因此在某些情况下，我们的机器学习势得到的平均压力甚至更高。为证明这一点，我们分别从从头算 PBE 轨迹和线性约束扩散蒙特卡罗机器学习势轨迹中提取了两组构型样本，然后计算了 PBE 压力和 Δ 修正。结果表明，线性约束扩散蒙特卡罗机器学习势轨迹采样得到的 PBE 压力升高，可以抵消机器学习势修正带来的负贡献（表 III 和图 8）。

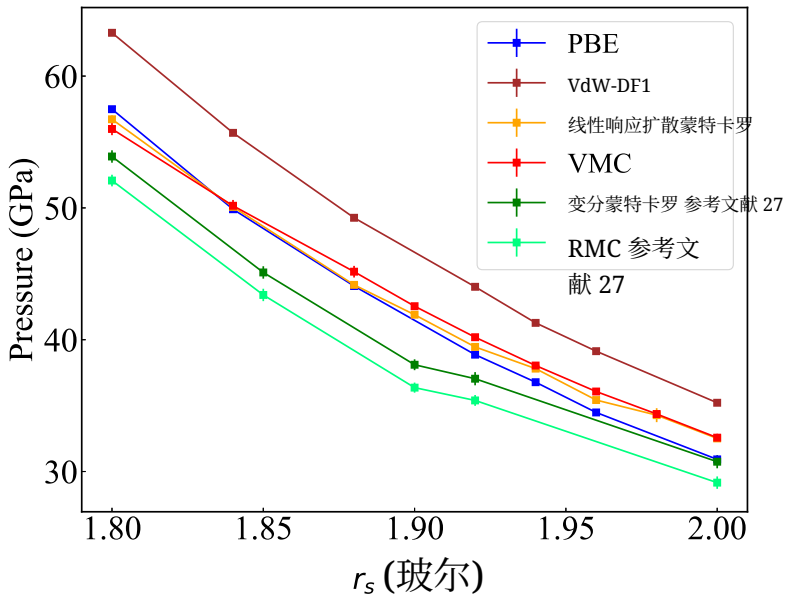


图 6：r_s 对应的平均压力，温度为T = 8 千开尔文。图中展示了使用我们的机器学习势得到的结果，以及文献 [27] 报道的结果和使用 PBE、vdW-DF1 泛函计算的结果。

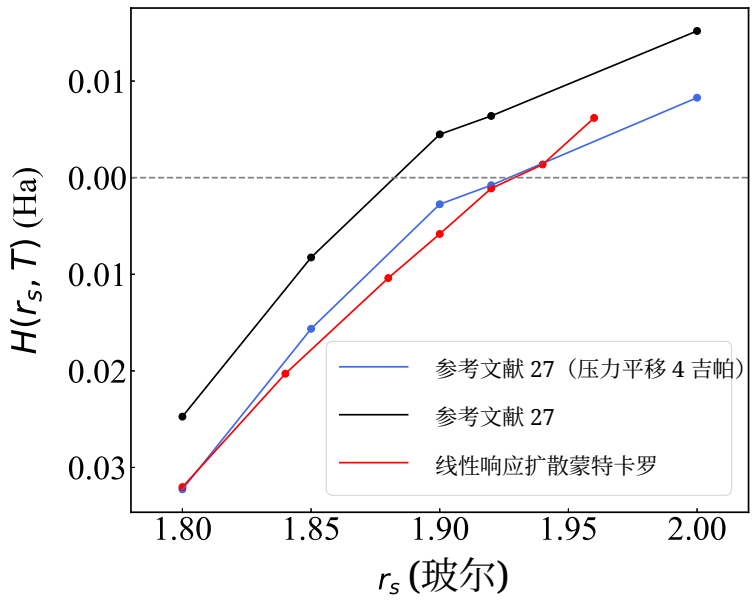


图 7：温度为T = 8千开尔文时，线性响应扩散蒙特卡罗（本工作）和 RMC（参考文献[27]）的雨贡纽曲线。对于后者，我们还展示了施加恒定的 4 吉帕正压力平移后的结果。

维里压强（吉帕）	PBE 样本	线性响应扩散蒙特卡罗样本
PBE	14.6(4)	17.7(4)
线性响应扩散蒙特卡罗	11.1(4)	14.5(5)
Δ 修正	−3.57(4)	−3.17(4)

表 III：在热力学条件 $r_s = 1.92$ 玻尔和$T = 8$千开尔文下，使用两种方法获得的采样轨迹上，通过 DFT-PBE 和 LRDMC 多体局域密度近似计算的维里压强平均值。文中还报告了平均 Δ 修正。

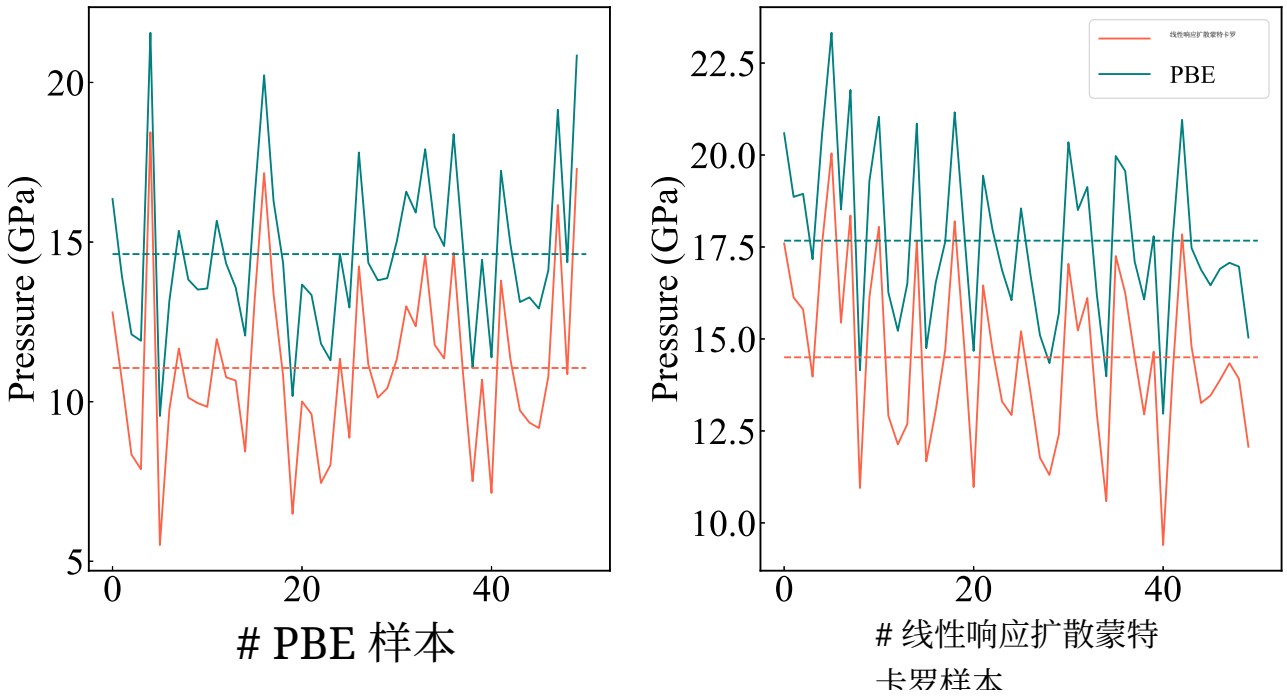


图 8：在热力学条件 $r_s = 1.92$ 玻尔和$T = 8$千开尔文下，使用两种方法获得的采样轨迹上，通过 DFT-PBE 和 LRDMC 多体局域密度近似计算的维里压强。

[1] M. Casula、C. Filippi 和 S. Sorella，带晶格正则化的扩散蒙特卡罗方法，《物理评论快报》**95**，100201（2005）。[2] K. Nakano、C. Attaccalite、M. Barborini、L. Capriotti、M. Casula、E. Coccia、M. Dagrada、C. Genovese、Y. Luo、G. Mazzola、A. Zen 和 S. Sorella，TurboRVB：用于量子蒙特卡罗第一性原理电子模拟的多体工具包，《化学物理学杂志》**152**，204121（2020）。[3] M. Casula 和 S. Sorella，具有 Jastrow 关联的双电子函数：在原子中的首次应用，《化学物理学杂志》**119**，6500（2003）。[4] S. Sorella、N. Devaux、M. Dagrada、G. Mazzola 和 M. Casula，用于关联计算中最优原子基组构建的双电子嵌入方案，《化学物理学杂志》**143**（2015）。[5] F. Becca 和 S. Sorella，关联体系的量子蒙特卡罗方法（剑桥大学出版社，2017）。[6] J. Tiihonen、R. C. Clay III 和 J. T. Krogel，面向较重离子的量子蒙特卡罗力：标度性质，《化学物理学杂志》**154**，204111 2021( )。[7] K. Nakano、A. Raghav 和 S. Sorella，用于高效离子力计算的空间翘曲坐标变换，《化学物理学杂志》**156**，034101（2022）。[8] K. Nakano、M. Casula 和 G. Tenti，从头算变分蒙特卡罗中的无偏且经济的原子力，（2023），arXiv:2312.17608。[9] K. Nakano、T. Morresi、M. Casula、R. Maezono 和 S. Sorella，量子蒙特卡罗计算原子力：在声子色散计算中的应用，《物理评论B辑》**103**，L121110（2021）。[10] C. J. Umrigar，量子蒙特卡罗的两个方面：精确波函数的确定以及分子势能面的确定，《国际量子化学杂志》**36**，217（1989）。

[11] S. Sorella 和 L. Capriotti，利用算法微分和量子蒙特卡罗计算力，《化学物理学杂志》**133**，234111（2010）。[12] C. Filippi、R. Assaraf 和 S. Moroni，量子蒙特卡罗中高效导数计算与多行列式展开的简明形式体系，《化学物理学杂志》**144**，194105（2016）。[13] C. Attaccalite 和 S. Sorella，通过一种新颖的从头算分子动力学计算研究高压下的稳定液态氢，《物理评论快报》**100**，114501（2008）。[14] J. van Rhijn、C. Filippi、S. De Palo 和 S. Moroni，实空间扩散蒙特卡罗中的能量导数，《化学理论与计算杂志》**18**，118（2021）。[15] S. Pathak 和 L. K. Wagner，量子蒙特卡罗中波函数参数梯度的一种轻量级正则化方法，《AIP进展》**10**，085213 2020( )。[16] P. Reynolds、R. Barnett、B. Hammond、R. Grimes 和 W. Lester Jr，量子蒙特卡罗量子化学：超越基态能量计算，《国际量子化学杂志》**29**，589（1986）。[17] J. P. Perdew 和 A. Zunger，多电子体系密度泛函近似的自相互作用修正，《物理评论B辑》**23**，5048 1981( )。[18] A. Tirelli、G. Tenti、K. Nakano 和 S. Sorella，利用机器学习和量子蒙特卡罗研究高压氢，《物理评论B辑》**106**，L041105（2022）。[19] F. Mouhat、S. Sorella、R. Vuilleumier、A. M. Saitta 和 M. Casula，祖德尔离子的完整量子描述：结合变分量子蒙特卡罗与路径积分朗之万动力学，《化学理论与计算杂志》**13**，2400（2017）。[20] P. Giannozzi、S. Baroni、N. Bonini、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、G. L. Chiarotti、M. Cococcioni、I. Dabo、A. D. Corso、S. de Gironcoli、S. Fabris、G. Fratesi、R. Gebauer、U. Gerstmann、C. Gougoussis、A. Kokalj、M. Lazzeri、L. Martin-Samos、N. Marzari、F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、P. Umari 和 R. M. Wentzcovitch，QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《凝聚态物理杂志》**21**，395502（2009）。[21] P. Giannozzi、O. Andreussi、T. Brumme、O. Bunau、M. B. Nardelli、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、M. Cococcioni、N. Colonna、I. Carnimeo、A. D. Corso、S. de Gironcoli、P. Delugas、R. A. DiStasio、A. Ferretti、A. Floris、G. Fratesi、G. Fugallo、R. Gebauer、U. Gerstmann、F. Giustino、T. Gorni、J. Jia、M. Kawamura、H.-Y. Ko、A. Kokalj、E. K¨uç¨ukbenli、M. Lazzeri、M. Marsili、N. Marzari、F. Mauri、N. L. Nguyen、H.-V. Nguyen、A. O. de-la Roza、L. Paulatto、S. Ponc´e、D. Rocca、R. Sabatini、B. Santra、M. Schlipf、A. P. Seitsonen、A. S mogunov、I. Timrov、T. Thonhauser、P. Umari、N. Vast、X. Wu 和 S. Baroni，借助 Quantum ESPRESSO 实现材料建模的高级功能，《凝聚态物理杂志》**29**，465901（2017）。[22] P. Giannozzi、O. Baseggio、P. Bonf`a、D. Brunato、R. Car、I. Carnimeo、C. Cavazzoni、S. de Gironcoli、P. Delugas、F. Ferrari Ruffino、A. Ferretti、N. Marzari、I. Timrov、A. Urru 和 S. Baroni，迈向百亿亿次级的 Quantum Espresso，《化学物理学杂志》**152**，154105 2020 10 1063 5 0005082 ( ), https://doi.org/ 。/ . . [23] C. Lee、W. Yang 和 R. G. Parr，将 Colle-Salvetti 关联能公式发展为电子密度泛函，《物理评论B辑》**37**，785（1988）。[24] H. Kwee、S. Zhang 和 H. Krakauer，多体电子结构计算中的有限尺寸修正，《物理评论快报》**100**，126404（2008）。[25] N. D. Mermin，非均匀电子气的热性质，《物理评论》**137**，A1441（1965）。[26] V. V. Karasiev、S. X. Hu、M. Zaghoo 和 T. R. Boehly，冲击氘中的交换-关联热效应：使主雨贡纽曲线软化及热物理性质，《物理评论B》**99**，1（2019）。[27] M. Ruggeri、M. Holzmann、D. M. Ceperley 和 C. Pierleoni，利用量子蒙特卡罗确定氘的主雨贡纽曲线，《物理评论B》**102**，144108（2020），2008.00269。[28] R. C. Clay、M. P. Desjarlais 和 L. Shulenburger，氘雨贡纽曲线：密度泛函理论之外热力学采样的陷阱，《物理评论B》**100**，75103（2019）。