

テンソルネットワーク で紐解く量子多体化学

樋野 健太郎

まえがき

テンソルネットワークは、高次元の配列データを低次元の配列データの積と和で表現することで、効率よく元の高次元データを圧縮する手法です。本書では特に、テンソルネットワークを化学で注目を集める量子多体系に応用する手法について、基礎的な事項から著者が開発した手法 [1–4] まで述べます。

一般に計算化学や量子化学というと、密度汎関数理論をはじめとする電子状態のエネルギー計算を思い浮かべる人が多いかもしれません。本書のタイトルでもあるように、対象とする「量子多体化学」とは電子状態計算より広い対象を指し、時間依存、非依存を問わず「量子多体系」の中でも特に化学に関わる系、例えば、電子励起子 (エキシトン)、分子振動子 (フォノン)、開放量子系、電子スピンを含む系全般を対象とします。

まず、一章では化学における量子多体問題の概要を説明したあと、その問題を数値的に厳密に解く手法や観測量について解説します。二章ではテンソルネットワークを導入し、指数関数的に計算量が増大する量子多体系の厳密解法を効率的に計算する手法を解説します。三章では量子多体化学への応用として、いくつかの計算結果を示しながら考察していきます。

昨今 (2020 年–2025 年)、大規模言語模型の世代的な発展があり、人工知能による翻訳や文書執筆から、さらに材料化学分野においても、ニューラルネットワークを用いた機械学習ポテンシャルをはじめとする様々な新規手法が盛んに研究されるようになり、プログラム実装の効率化や GPU をはじめとする計算資源の利用も進み、計算化学の研究環境は大きく変化しました。

そんな科学技術の転換期において、本書は倉重佑輝准教授の指導のもと、著者が京都大学理学研究科化学専攻で博士課程在籍中に取り組んだ研究成果を博士論文として執筆したものです。

本研究に関して有益なご助言を賜りました、倉重佑輝、林重彦、西本佳央、山本裕生、西尾宗一郎、津村将弥、御代川克輝、八木清、Lewis M. Antill, Christiane R. Timmel, Claudia E. Tait, Peter J. Hore, Damyan S. Frantzov の各氏（敬称略）に深く感謝申し上げます。

樋野 健太郎

なお、本書で利用されている著者が開発したプログラムは以下の URL からアクセスできます。

ライブラリの機能	URL
テンソルネットワークの時間発展 動力学結果の分析 ポテンシャル面の並列計算構築 グリッドベース演算子の構築	https://github.com/QCLovers/PyTDSCF
行列積演算子の解析的自動構築	https://github.com/KenHino/PyMPO
行列積演算子の機械学習構築	https://github.com/KenHino/Pompon
離散変数表示基底	https://github.com/KenHino/Discvar
分子振動の局在化 3D モデリングソフトによる振動可視化	https://github.com/KenHino/PyVibLocalizer

目次

まえがき	iii
1. 化学と量子多体系	9
1.1. 化学に現れる量子準位	9
1.2. 多体波動関数の基底展開	10
1.3. 基底と対応する演算子	12
1.3.1. 原子基底から分子軌道基底へ	12
1.3.2. 調和振動子基底	15
1.3.3. グリッド基底	19
1.3.4. 電子励起子基底	23
1.3.5. スピン基底	24
1.4. 化学系における典型的な多体問題	32
1.4.1. 非調和振動子	32
1.4.2. 系-熱浴模型	36

1.4.3. ラジカル対模型	44
1.5. 周波数領域と時間領域の双対性	48
1.6. ヒルベルト空間からリウヴィル空間へ	51
1.7. 変分法と時間発展と厳密対角化	56
1.8. クリロフ部分空間法	58
1.8.1. レイリー・リッツ法	58
1.8.2. べき乗法からクリロフ部分空間へ	59
1.8.3. アーノルディ過程	61
1.8.4. ランチョス法による基底状態計算	64
1.8.5. 固有値計算のための発展的な部分空間	66
1.8.6. ランチョス法による時間発展	67
2. テンソルネットワーク	71
2.1. テンソルネットワークの歴史	71
2.2. 多様体とテンソルネットワーク	71
2.3. 図表表現と縮約	72
2.4. 特異値分解と低ランク近似	76
2.5. シュミット分解とエンタングルメントエントロピー	80
2.6. 様々なテンソル分解	81
2.6.1. CP 分解	82

2.6.2.	タッカー分解	83
2.6.3.	テンソルトレイン分解	84
2.6.4.	木テンソル分解	84
2.7.	テンソルトレイン分解	85
2.7.1.	特異値分解による構築	85
2.7.2.	テンソル交差内挿による構築	87
2.7.3.	交互最小二乗法による構築	90
2.7.4.	リーマン多様体上の最適化による構築	94
2.7.5.	多重積分への応用	96
2.8.	行列積状態	98
2.8.1.	行列積状態の図表表現	98
2.8.2.	シュミット分解による左右正準形 (A - B 形式)	100
2.8.3.	並列計算のためのゲージ (Γ - Λ 形式と Ψ - V 形式)	105
2.9.	行列積演算子	108
2.9.1.	特異値分解/QR 分解に基づく行列積演算子の構成	110
2.9.2.	グラフ理論に基づく行列積演算子の構成	113
2.10.	行列積密度演算子	118
2.10.1.	ベクトル化行列積演算子	119
2.10.2.	局所浄化行列積状態	119
2.11.	密度行列繰り込み群	121

2.12. 演算子の作用状態	127
2.12.1. 変分的に求める方法	127
2.12.2. ネットワークグラフの繰り込みで求める方法	128
2.13. 時間依存変分原理	134
2.13.1. 2 自由度系	135
2.13.2. 変分法からの導出	135
2.13.3. 射影演算子を用いた導出	137
2.13.4. 行列積状態への拡張	139
3. 量子多体化学への応用	151
3.1. 原子核波束	151
3.1.1. 非調和振動子と座標回転	151
3.1.2. グリッドベースのポテンシャル面	158
3.1.3. 機械学習によるポテンシャル面の構築	165
3.2. 開放量子系	178
3.2.1. 光捕集複合体の電子励起子移動	178
3.3. 電子スピン緩和	184
3.3.1. ラジカル対問題におけるベンチマーク	184
3.3.2. ラジカル対仮説の検証	192
参考文献	199

1.

化学と量子多体系

1.1. 化学に現れる量子準位

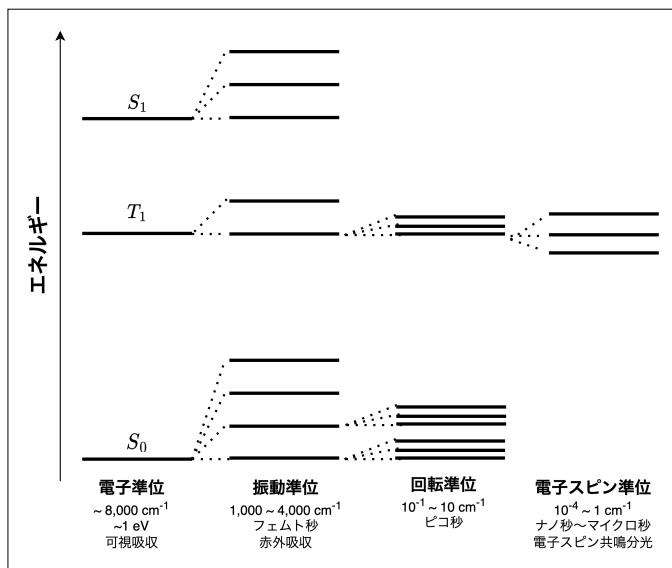


図 1-1 各量子準位におけるエネルギー・時間スケールの概略図

我々の興味を集める化学には様々な量子準位が潜んでおり、それらの量子準位が互いに複雑に相互作用し絡み合いながら、現象を決定づけています。図 1-1 に化学系における代表的な量子準位を示しました。まず化学者の最も強い興味を集めるのは電子準位でしょう。この領域は可視光領域を含み、有機 EL デバイスなど産業的にも

様々応用されます。電子状態計算 (electronic structure calculation) はハートリー・フォック (Hartree-Fock) 法や密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) をはじめとする平均場近似 (mean-field approximation) から、より高精度な、結合クラスター (coupled-cluster; CC) 法や配置間相互作用 (configuration interaction; CI) 法、そしてそれらの摂動補正まで様々な手法が確立されています。原子核運動と電子運動が分離可能であるとしたボルン・オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似のもとで電子準位をより詳細にみると、分子を構成する N 個の原子核の 3 次元座標に依存して、 $3N$ 次元のポテンシャルエネルギー曲面 (potential energy surface; PES) が構築されます。この多次元曲面に駆動されることで原子核は運動するため、この多次元曲面を完全に理解できれば安定な化学構造を予言できます。特に、安定な平衡構造近辺では原子核は量子力学的な波として振動しており、この振動が電子状態間の正確な遷移確率や緩和定数、そして温度依存性などを決定づけています。例えば、光合成系では太陽光を吸収した光捕集複合体はその励起子を転送していきますが、その転送に際し、たんぱく質内の複雑な分子振動が熱浴として振る舞いその励起子を緩和させていきます。ポテンシャル面は分子全体の回転に対して不変であるにも拘わらず、運動エネルギー項に由来して分子の回転運動もまた振動運動と同様に量子準位を構成しています。例えば、正確な振動・回転計算は定性的に解釈不能な分子固有の「指紋」の由来を同定し、分光実験に解釈を与えます。電子励起状態である多重項状態において、相対論の範疇では電子のスピン角運動量が軌道角運動量と相互作用しています。あるいは電子スピン同士の磁気双極子相互作用や外部磁場とのゼーマン相互作用によっても多重項準位の縮退が解け、新たな量子準位を構成することがあります。例えば、渡り鳥は眼球で光吸収したたんぱく質内の電子スピンと核スピンと地磁気の多体相互作用による異方性を利用して方角を認識しているという仮説もあります。このように、化学系は多様で興味深い量子準位に満ち溢れており、その振る舞いをコンピュータ一つで解明したり、実験的事実に解釈を与えうるのが量子多体化学の面白みです。

1.2. 多体波動関数の基底展開

量子多体系 (quantum many-body system) を素直にコンピュータで扱うには、一般に波動関数を次式のように基底展開することで有限次元の問題に帰着させます。

$$\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= \sum_{\sigma} C_{\sigma} |\sigma\rangle \\
&= \sum_{\sigma_1=1}^{d_1} \sum_{\sigma_2=1}^{d_2} \cdots \sum_{\sigma_N=1}^{d_N} C_{\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N} |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle \otimes \cdots \otimes |\sigma_N\rangle
\end{aligned} \tag{1.1}$$

ここで、それぞれの基底の重み係数 $C_{\sigma} \in \mathbb{C}^{d_1 \times d_2 \times \cdots \times d_N}$ の要素数、すなわち系のヒルベルト (Hilbert) 空間の大きさは $\mathcal{O}(d^N)$ で系の自由度 N に対して指数関数的に増大するという「**次元の呪い (curse of dimensionality)**」に直面します。この重み係数は一般には一次元配列として扱われ、波動関数もベクトルとして扱います。例えば、 $N=3, d=2$ の場合、波動関数は三つの二単位系を表し、以下のような長さ $2^3 = 8$ の列ベクトルで表現します。または、各次元の長さが2の3次元配列として表現することもできます。

$$\begin{aligned}
|\Psi\rangle &= C_{111}|111\rangle + C_{112}|112\rangle + C_{121}|121\rangle + C_{122}|122\rangle \\
&\quad + C_{211}|211\rangle + C_{212}|212\rangle + C_{221}|221\rangle + C_{222}|222\rangle \\
&= C_{111} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{112} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{121} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{122} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \\
&\quad + C_{211} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{212} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{221} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + C_{222} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\
&= [C_{111} \ C_{112} \ C_{121} \ C_{122} \ C_{211} \ C_{212} \ C_{221} \ C_{222}]^{\top} \\
&= \begin{bmatrix} C_{211} & C_{212} \\ C_{111} & C_{112} \\ C_{121} & C_{122} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

一体の基底 $|\sigma_i\rangle$ の選択はどの量子準位に注目するか依存します。その代表例

を表 1-1 に示しました。^{†1} 一般に量子多体計算で扱う波動関数の代数は、基底に依存せず同じ形式で議論を進めることができます。なお、電子状態計算をはじめとするフェルミオン系では、波動関数をハートリー積 (Hartree product) ではなく、反対称性を組み込むために行列式で展開する必要があり、符号の取り扱いに注意が必要ですが、基本的な考え方は同じです。次節以降でそれぞれの基底についてより詳しく見ていきます。

表 1-1 基底の例

系	準位 (離散化) 数 d	基底の種類例
分子軌道法	4	$ \text{vac}\rangle, \downarrow\rangle, \uparrow\rangle, \downarrow\uparrow\rangle$
電子単位基底	2-10	$ \text{電子状態 } 1\rangle, \text{電子状態 } 2\rangle, \dots, \text{電子状態 } d\rangle$
調和振動子基底	8-16	$ v=0\rangle, v=1\rangle, \dots, v=d\rangle$
グリッド基底	10-200	$ x_1\rangle, x_2\rangle, \dots, x_d\rangle$
電子スピン	2	$ \downarrow\rangle, \uparrow\rangle$
2 電子スピン	4	$ S\rangle, T_+\rangle, T_0\rangle, T_-\rangle$
^{14}N 原子核スピン	3	$ m_I=1\rangle, m_I=0\rangle, m_I=-1\rangle$

1.3. 基底と対応する演算子

1.3.1. 原子基底から分子軌道基底へ

量子化学の究極の目標は、以下に示す電子と原子核のハミルトニアンを解くことです。

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V} \\
 \hat{T}_e &= -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\
 \hat{T}_n &= -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \\
 \hat{V} &= -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{k_e Z_A e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j} \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A < B} \frac{k_e Z_A Z_B e^2}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

ここで、 i, j は電子の添字、 A, B は原子核の添字、 n は電子数、 N は原子核数、 m_e は電子質量、 M_A は A 番目の原子核の質量、 $Z_A e$ は A 番目の原子核の電荷、 $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A$ はそれぞれ i 番目の電子と A 番目の原子核の位置ベクトル、 $k_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ はクーロン定数

^{†1} 物性物理学の凝縮系における第一原理計算で用いられる平面波基底も基底の一つとして挙げられるが、本書では「量子多体化学」に焦点を当てるため、密度汎関数理論を含め、詳しくは触れません。

です。量子化学では、 $1 = \hbar = e = m_e = k_c$ とする**原子単位系 (atomic unit; a.u.)**を用いると見通しが良くなります。^{†2}

$$\begin{aligned}\hat{T}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \\ \hat{T}_n &= -\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \\ \hat{V} &= -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}\end{aligned}\quad (1.4)$$

このハミルトニアンを電子と原子核についての波動関数 $|\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t)\rangle$ で解くことができれば理想ですが、厳密解が得られるのはせいぜい水素原子など非常に限られた系であり、数值的に解けるのも数原子数電子程度までです。そこで、**ボルン・オッペンハイマー近似**を導入します。電子の質量に比べて原子核の質量は 1000 倍以上と非常に大きいため、原子核は電子に対して静止しているとみなせます。そこで波動関数を次のように分離します。

$$|\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}, t)\rangle = |\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\rangle |\Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}, t)\rangle \quad (1.5)$$

ここで、 $|\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\rangle$ は原子核位置 $\{\mathbf{R}_A\}$ が条件付きパラメータとして与えられたときの電子波動関数であり、 $|\Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}, t)\rangle$ は時間に依存する原子核運動の波動関数です。後者については次節以降で詳しく述べます。まず、前者の電子状態計算について考えます。

ボルン・オッペンハイマー近似のもとで、電子についての解くべきハミルトニアンは以下の通りです。^{†3}

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_e \\ \hat{V}_e &= -\sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}\end{aligned}\quad (1.6)$$

分子軌道 (molecular orbital; MO) 法における一電子近似 (平均場近似) では、基底状態の n 電子波動関数を次のように近似します。^{†4}

†2 このとき長さ単位ボーア (Bohr) 半径 $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k_c e^2}$, エネルギー単位ハートリー (Hartree) $E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$, 時間単位 $\frac{\hbar}{E_h}$ を用いる。

†3 原子核-原子核間のクーロン相互作用は定数項であり、後述するポテンシャルエネルギー曲面との一貫性のため、電子ハミルトニアンに含めておきます。

†4 簡単のため、 n が偶数で閉殻 (closed shell) であるとします。

$$\begin{aligned}
 \Psi_0 &= |\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n| \\
 &= |\psi_1 \alpha_1, \psi_1 \beta_1, \dots, \psi_{\frac{n}{2}} \alpha_{\frac{n}{2}}, \psi_{\frac{n}{2}} \beta_{\frac{n}{2}}|
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

$$\psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \sum_{\mu=1}^m c_{k\mu} \chi_{\mu}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$$

ここで、 $||$ はスレーター (Slater) 行列式を表し、 $\chi_{\mu}(r)$ は原子軌道 (atomic orbital; AO) 基底です。原子軌道基底は通常、STO-3G や 6-31G などのガウス型基底関数 (Gaussian type orbital; GTO) で表されます。また、 α, β はそれぞれスピンアップ、スピンドアウンを表すスピン関数であり、 φ_k はスピン軌道 (spin orbital) です。

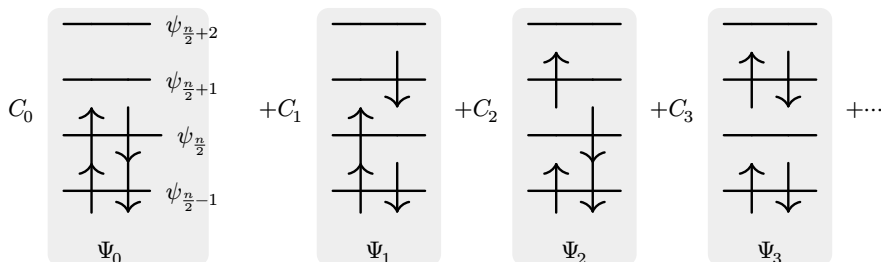


図 1-2 スレーター行列式 (左) を参照とした多配置波動関数

次に、ハートリー-フォック法で基底状態をよく近似する原子軌道基底の係数 $\{c_{k\mu}\}$ が求まり、そのスレーター行列式を出発点として、多体効果を取り込む方法を考えます。いま、直交した n 本のスピン軌道 φ_k は n 個の電子によって占有されています。一方で空間軌道 ψ_k は m 本の原子軌道基底 χ_{μ} の線形結合で表されるから、スピン軌道の総数は $2m$ であり、そのうち、 $2m - n$ 本は空軌道 (仮想軌道) です。当然複雑に絡み合った電子状態が一電子近似で精度よく記述できるわけもなく、すべての分子軌道の重ね合わせを考慮した多重配置 (multi-configuration) で波動関数を展開すべきです。このとき、多配置波動関数は次のように表されます。(図 1-2)

$$\Psi = \sum_{I \in \mathcal{P}} C_I \Psi_I \tag{1.8}$$

ここで、 C_I はスレーター行列式 Ψ_I に対する重み係数です。 $\mathcal{P}$ は考慮するスレーター行列式の集合であり、例えば、 $2m$ 本のスピン軌道に n 個の電子を詰め込むすべての組み合わせを考慮する完全配置間相互作用 (full configuration interaction; FCI) では、 $|\mathcal{P}| = \frac{(2m)!}{n!(2m-n)!}$ となります。また、計算量と精度のトレードオフを考慮して、例えば、基底状態スレーター行列式 Ψ_0 に対して、一つの占有軌道 $\psi_{\frac{n}{2}}$ を空軌道 $\psi_{\frac{n}{2}+1}$ に置き換えたスレーター行列式を考慮するような集合 $\mathcal{P}$ を選ぶこともできま

す。^{†5} 原子軌道係数 $\{c_{k\mu}\}$ を定数, 分子軌道係数 $\{C_I\}$ を最適化パラメータとした波動関数については第二量子化演算子を用いたハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{pq} \langle p|h|q \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r \quad (1.9)$$

を考えることで, 反対称性を自然に組み込むことができます。ここで, $\hat{a}_p$ は p 番目のスピン軌道に対応する消滅演算子 (annihilation operator) であり, $\hat{a}_p^\dagger$ はその生成演算子 (creation operator) であり, **反交換関係**

$$\{\hat{a}_p, \hat{a}_q^\dagger\} = \delta_{pq}, \{\hat{a}_p, \hat{a}_q\} = \{\hat{a}_p^\dagger, \hat{a}_q^\dagger\} = 0 \quad (1.10)$$

を満たします。span $\{|\text{vac}\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}$ における, 4次元ベクトル空間で具体的に第二量子化演算子を定義すると, 次のようになります。

$$\hat{a}_\downarrow = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \hat{a}_\uparrow = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \hat{a}_\downarrow^\dagger = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \hat{a}_\uparrow^\dagger = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

と表せます。また, **縮約密度行列 (reduced density matrix; RDM)** $\langle p|h|q \rangle, \langle pq|rs \rangle$ は交換積分やクーロン積分をはじめとするガウス型基底の積分と重み係数 $\{c_{k\mu}\}$ を縮約して算出されます。一般に電子状態計算における「多体」計算とは, この分子軌道係数 $\{C_I\}$ を式 (1.9) のハミルトニアンのもとで最適化する問題であり, これもテンソルネットワークの対象の一つです。[5,6]

量子化学計算の内容についてこれ以上深入りはしませんが, おおよそ解くべき多体問題の概要を掴んでいただけたなら幸いです。量子化学計算の詳細については, 例えば, 文献 [7] などを参考にしてください。第二量子化については, 例えば, 文献 [8] などが詳しいです。

1.3.2. 調和振動子基底

1.3.2.1. 質量荷重座標と基準振動座標と無次元化座標

次に原子核運動に視点を移します。与えられた原子核座標 $\{\mathbf{R}_A\}$ に対して, 電子状態計算の結果から注目する電子状態の固有エネルギー $E(\{\mathbf{R}_A\})$ と波動関数 $|\Psi_e(\{\mathbf{R}_A\})\rangle$ が得られたとします。ボルン・オッペンハイマー近似のもとで原子核波束 $|\Psi_n(\{\mathbf{R}_A\}, t)\rangle$ と電子波動関数 $|\Psi_e(\mathbf{R}_A)\rangle$ は分離されますから, 原子核波束は次のハミルトニアンによって駆動されます。

^{†5} この選び方こそ化学者の腕の見せ所ですが, 逆に言えば経験的な選び方に頼っている脆弱な点であるともいえます。

$$\begin{aligned}
\hat{H}_n &= \hat{T}_n + \hat{V}_n \\
\hat{T}_n &= - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \\
\hat{V}_n &= E_i(\{\mathbf{R}_A\})
\end{aligned} \tag{1.12}$$

原子核運動を考えると、デカルト参照構造 $\overline{\mathbf{R}}_A$ を引いた、ベクトル化された $3N$ 変数の質量荷重座標 (mass-weighted coordinate)

$$\boldsymbol{\xi} = \begin{bmatrix} \sqrt{M_1}(x_1 - \bar{x}_1) \\ \sqrt{M_1}(y_1 - \bar{y}_1) \\ \sqrt{M_1}(z_1 - \bar{z}_1) \\ \vdots \\ \sqrt{M_N}(x_N - \bar{x}_N) \\ \sqrt{M_N}(y_N - \bar{y}_N) \\ \sqrt{M_N}(z_N - \bar{z}_N) \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{3N \times 1} \tag{1.13}$$

を導入すると見通しが良くなります。このとき、ハミルトニアンは以下のように書けます。

$$\hat{H}_n = - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{d\boldsymbol{\xi}^2} + E(\boldsymbol{\xi}) \tag{1.14}$$

いま、平衡点 $\{\overline{\mathbf{R}}_A\}$ 近傍の分子構造を考え、多次元曲面 $E(\boldsymbol{\xi})$ が2次までのテイラー (Taylor) 展開でよく近似できるとします。

$$\begin{aligned}
\hat{H}_n &= - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{d\boldsymbol{\xi}^2} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}^\top \mathbf{K} \boldsymbol{\xi} \\
K_{ij} &= \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right|_{\boldsymbol{\xi}=0} \in \text{Sym}_+(3N)
\end{aligned} \tag{1.15}$$

ここで、 $\mathbf{K}$ はエネルギー曲面の核座標に関するヘッセ行列 (Hessian matrix) です。^{†6} 次にヘッセ行列 $\mathbf{K}$ を対角化するような座標回転を考えます。

$$\begin{aligned}
\mathbf{K} &= \mathbf{P}^\top \boldsymbol{\Omega}^2 \mathbf{P} \\
\boldsymbol{\Omega} &= \text{diag}[\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}] \\
\mathbf{q} &= \mathbf{P} \boldsymbol{\xi}
\end{aligned} \tag{1.16}$$

^{†6} 平衡点において、一次微分係数が0であることを利用しました。

このとき、 q は**基準座標 (normal coordinate)** と呼ばれ、ハミルトニアンは以下のように書けます。

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq_i^2} + \frac{1}{2} \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (1.17)$$

さらに、 q を構成する $\omega_i = 0$ となるような運動自由度は分子全体の並進・回転運動に対応するため、これらを除いた f 個の基準座標 $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_f)^\top$ について考えます。^{†7} さらに、周波数とプランク定数を質量荷重基準座標 $\mathbf{q}$ に吸収した**無次元化基準座標 (dimensionless coordinate)** $\hat{Q}_i = \sqrt{\frac{\omega_i}{\hbar}} q_i$ を導入すると、ハミルトニアンは以下のように書けます。

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^f \frac{\hbar \omega_i}{2} (\hat{P}_i^2 + \hat{Q}_i^2) \quad (1.18)$$

ここで、 $\hat{P}_i = -i\hbar \frac{d}{dQ_i}$ は $\hat{Q}_i$ の共役運動量演算子です。以上が、分子系における**調和振動子 (harmonic oscillator; HO)** のハミルトニアンの導出です。

1.3.2.2. 調和振動子基底と昇降演算子

昇降演算子 (ladder operator)

$$\hat{b}_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q}_i - i\hat{P}_i), \quad \hat{b}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q}_i + i\hat{P}_i) \quad (1.19)$$

を導入した形式もよく用いられます。^{†8} この形式では、ハミルトニアンは以下のように書けます。

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^f \hbar \omega_i \left(\hat{b}_i^\dagger \hat{b}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.20)$$

調和振動子の固有関数は解析的に求められ、一次元の場合以下のように与えられます。^{†9}

†7 $f = 3N - 6$ (非直線分子), $f = 3N - 5$ (直線分子) が一般的です。また、回転自由度は一般に直線座標系ではないため、厳密には回転自由度を取り除けていません。

†8 本書ではほかの第二量子化と区別するため、調和振動子系の昇降演算子を $\hat{b}, \hat{b}^\dagger$ と表記します。

†9 多次元の場合は、 $H = \sum_i H_i$ の形をしているため各次元の一次元調和振動子の直積で与えられます。

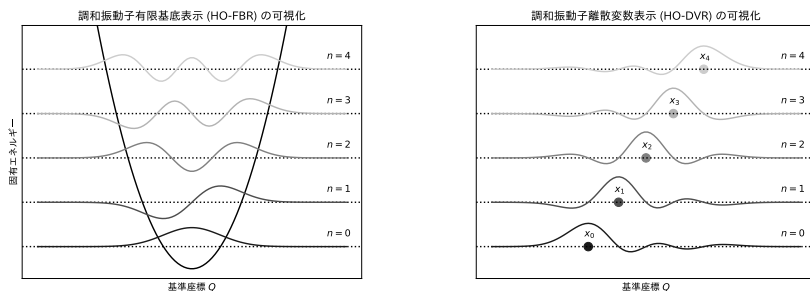


図 1-3 調和振動子基底 (左) と対応する離散変数表示基底 (右) の可視化

$$|n\rangle = \frac{(\hat{b}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle = A_n H_n(Q) \exp\left(-\frac{Q^2}{2}\right)$$

$$A_n = \frac{\pi^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{2^n n!}} \quad (1.21)$$

$$H_n(Q) = (-1)^n \exp(Q^2) \frac{d^n}{dQ^n} \exp(-Q^2)$$

ここで, $n \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ は振動量子数, $H_n(Q)$ はエルミート (Hermite) 多項式です。^{†10} テイラー展開の高次の非調和 (anharmonic) 項を取り込んだ精密な振動状態計算や, 互いに相互作用するような熱浴振動子を扱う非平衡系といった, 量子多体問題においては, 有限の n で打ち切り, その基底の積の和で波動関数を展開します。例えば, $n \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ のとき, 昇降演算子は具体的に以下の 5×5 の行列で表されます。

$$\hat{b} = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{b}^\dagger = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{4} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.22)$$

基準座標系 q は平衡点近傍の 2 次近似においてはモード間結合がなく解析的に解ける最適な座標系ですが, より一般の振動計算においては必ずしも最適とは限らないことを節 3.1.1 で示していきます。

^{†10} エルミート多項式は区間 $(-\infty, \infty)$ 測度関数 $\exp(-x^2)$ で定義される直交多項式です。

1.3.3. グリッド基底

調和振動子基底は、振動系において基底数 d をせいぜい 15 程度と少なくできるほか、 $\hat{Q}^k, \hat{P}^k$ の積の和で表せる演算子との積を解析的に評価できるという利点があります。一方で、より一般の Q の多項式で記述できないポテンシャルエネルギー曲面 $E(Q)$ を扱う場合、調和振動子基底よりもグリッド基底を用いた方がポテンシャル関数の積分や、ポテンシャル演算子と基底関数の積の評価を効率化できる場合があります。グリッド基底は、有限要素法や**離散変数表示 (discrete variable representation; DVR)** [9] そしてフーリエ基底 (平面波基底) に大別されます。有限要素法は、流体シミュレーションなどでよく用いられる最も素朴な方法ですが、 f 次元かつ、各構造点でエネルギーの評価に時間のかかる原子核波束計算においては、グリッド数が非常に多くなるため、一般的ではありません。^{†11} そこで、より少ない基底数で済む離散変数表示がよく用いられます。

1.3.3.1. 有限基底表示から離散変数表示への変換

まず有限基底表示 (finite basis representation; FBR) の規格直交基底 $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=1}^d$ と位置演算子 $\hat{x}$ の表現行列 $\mathbf{X}$ を考えます。^{†12}

$$X_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{x} | \varphi_j \rangle \quad (1.23)$$

ここで、エルミート行列 X_{ij} を対角化するようなユニタリ行列 $\mathbf{U}$ とその固有値 $\{x_i\}_{i=1}^d$ を考えます。

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{X} \mathbf{U} = \text{diag}[x_1, x_2, \dots, x_d] \quad (1.24)$$

新しい規格直交基底 $\{|\chi_i\rangle\}_{i=1}^d$ を $\mathbf{U}$ を用いて次のように定めます。

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= \mathbf{U}^* |\varphi\rangle \Leftrightarrow |\chi_\alpha\rangle = \sum_{j=1}^d U_{\alpha j}^* |\varphi_j\rangle \\ &\Leftrightarrow \chi_\alpha(x) = \sum_{j=1}^d \varphi_j(x) U_{j\alpha} (\because \mathbf{U}^* = \mathbf{U}^\dagger) \end{aligned} \quad (1.25)$$

すると、位置演算子の $|\chi\rangle$ に対する表現行列は対角行列となります。

$$\langle \chi_\alpha | \hat{x} | \chi_\beta \rangle = \sum_{ij} (U^\dagger)_{\alpha i} \langle \varphi_i | \hat{x} | \varphi_j \rangle U_{j\beta} = x_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (1.26)$$

^{†11} 例えば、3次元空間に1軸あたり100点グリッドを考えると、総数は100万点に達します。しかし3次元空間は水分子などの3原子系に過ぎません。それでも100万回の電子状態計算を解くのは骨の折れる作業です。

^{†12} 例えば、調和振動子基底なら、 $|\varphi_i\rangle = |i-1\rangle$ 、 $\hat{x} = \hat{Q}$ と考えてよいでしょう。

この $|\chi\rangle$ が離散変数表示基底です。導出から明らかなように、離散変数表示基底が張る空間は、もとの規格直交基底が張る空間と等価です。離散変数表示基底の利点は位置 x に依存するポテンシャル関数 $V(x)$ の数値積分の計算量を大幅に削減できることにあります。ポテンシャル項の表現行列について考えてみましょう。

$$\langle \varphi_i | V(\hat{x}) | \varphi_j \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_i^*(x) V(x) \varphi_j(x) \quad (1.27)$$

この積分を数値的に評価するのは力技であり、仮に 1 次元で可能であっても、 f 次元に拡張するのは現実的ではありません。そこで、離散変数表示基底を用いて d 点のみで評価できないか考えてみましょう。すなわち、以下のように近似します。

$$\langle \varphi_i | V(\hat{x}) | \varphi_j \rangle \approx \sum_{\alpha=1}^d w_{\alpha} \varphi_i^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \varphi_j(x_{\alpha}) \quad (1.28)$$

さて離散変数表示基底の各グリッド点の重み w_{α} はどのように定めればよいでしょうか。簡単のために、 $V(x) = x^2$ を考えてみましょう。このとき、

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i | \hat{x}^2 | \varphi_j \rangle &= \sum_{k=1}^d \langle \varphi_i | \hat{x} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \hat{x} | \varphi_j \rangle \\ &= \sum_{k=1}^d X_{ik} X_{kj} \\ &= \sum_{\alpha=1}^d U_{i\alpha} x_{\alpha}^2 (U^{\dagger})_{\alpha j} \\ &= \sum_{\alpha=1}^d U_{i\alpha} V(x_{\alpha}) (U^{\dagger})_{\alpha j} \end{aligned} \quad (1.29)$$

となります。式 (1.28) の右辺と式 (1.29) の最終行を比較すると、

$$\sqrt{w_{\alpha}} = \frac{(U^{\dagger})_{\alpha j}}{\varphi_j(x_{\alpha})} \quad (1.30)$$

となるように w_{α} を定めればよいことがわかります。ただし、 w_{α} は有限基底表現の添字 j に依らないべきです。実は、 X が三重対角 (tridiagonal) 行列であれば、三項再帰関係から直交多項式を用いて w_{α} は j に依らないことが示せます。[10]^{†13} 例えば、調和振動子基底に対して、 $\hat{Q}$ の表現行列は三重対角行列であるため、離散変数表

†13 位置演算子が三重対角行列で表されないような基底では、位置を変数変換します。例えば、Sine (Chebyshev) 離散変数表示では $z = \cos\left(\frac{\pi(x-x_0)}{L}\right)$ ($x_0 \leq x \leq x_0 + L$) と変数変換します。

基底による積分点と重みの組 (x_α, w_α) がガウス型求積 (Gaussian quadrature) として一意に定まります。

1.3.3.2. 離散変数表示とガウス型求積の関係

ガウス型求積についてもう少し詳しく考えてみましょう。そもそもガウス型求積は、区間 $[a, b]$ における N 次多項式 $f(x)$ と重み関数 $w(x)$ の積の積分を、 d 点の評価で厳密に評価する方法です。

$$\int_a^b dx w(x) f(x) = \sum_{\alpha=1}^d w_\alpha f(x_\alpha) \quad (1.31)$$

式 (1.27) の具体例として調和振動子基底と k 次多項式ポテンシャル $V_k(x)$ を考えてみましょう。式 (1.21) に示したように、調和振動子基底はエルミート多項式 $H_n(x)$ とガウス関数 $\exp(-\frac{x^2}{2})$ の積で表されます。したがって、離散変数表示の積分は以下のガウス型求積に対応しています。^{†14}

$$(a, b) = (-\infty, \infty), w(x) = \exp(-x^2) A_i A_j, f(x) = H_i(x) H_j(x) V_k(x) \quad (1.32)$$

ここで、 A_n は式 (1.21) に示した正規化定数です。いま、 $f(x)$ の次数は $N = i + j + k$ であるから、ガウス型求積の理論から、 $d = \frac{N+1}{2}$ 点さえあれば、この積分を厳密に評価できます。例えば、調和振動子の準位 $0 \leq i, j \leq 10$ まで、かつ 3 次多項式で表せる非調和ポテンシャル $k = 3$ を考えると、 $N = 23$ であり、 $d = 12$ 点の離散変数表示基底を用意すれば、ポテンシャルエネルギー項の表現行列を厳密に評価できます。実際のポテンシャル面は多項式でないため、厳密に評価することはできませんが、低次多項式で近似できるような滑らかな曲面で、振動単位 i, j が小さい状態については少ない点で精度よく評価できることが期待できます。

1.3.3.3. 離散変数表示基底の計算量

以上の論理から、離散変数表示基底への位置依存ポテンシャル $V(\hat{x})$ の作用は以下のように近似できます。

$$\langle \chi_\alpha | V(\hat{x}) | \chi_\beta \rangle \approx V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \quad (1.33)$$

例えば、 $d = 10$ であれば、10 点の構造点 $\{x_i\}_{i=1}^{10}$ におけるポテンシャルエネルギー $V(x_i)$ を計算すれば、ポテンシャルエネルギー演算子の表現行列を近似的に得られます。

†14 ガウス・エルミート求積 (Gauss-Hermite quadrature) にほかならず、離散変数表示のグリッド点はエルミート多項式の零点で与えられます。

表 1-2 離散変数表示 (DVR) 基底の例

離散変数表示の名称	元の基底	ノート
調和振動子 (HO)	調和振動子の固有関数	振動子系で有効。
放射調和振動子 (radial HO)	奇数番目の調和振動子の固有関数	$\psi(x_0) = 0$ かつ $x \in [x_0, \infty)$ で有効。
ルジャンドル (Legendre)	ルジャンドル関数 $\varphi_{l-m+1}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^m(\cos \theta),$ $m \geq 0, m \leq l \leq m + N - 1$	球面座標系における極角 θ の自由度などで有効。
Sine, チェビシェフ (Chebyshev)	$\varphi_j(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(j\pi \frac{x-x_0}{L}),$ $x \in [x_0, x_0 + L]$	等間隔グリッドであるが、運動量演算子の作用の評価に $\mathcal{O}(d^2)$ の計算量がかかる。
指数 (exponential), フーリエ (Fourier)	$\varphi_j(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} \exp(2\pi i j \frac{x-x_0}{L}),$ $-n \leq j \leq n$	平面波基底と等価。界面上の並進自由度や球面座標系の方位角 φ など 周期境界条件 $\psi(x_0) = \psi(x_0 + L)$ で有効。 d が大きい場合は高速フーリエ変換で運動量演算子の作用を $\mathcal{O}(d \log d)$ で評価できる。

またポテンシャル演算子が対角的になるため、行列-ベクトル積の計算量は $\mathcal{O}(d)$ で済みます。一方で、運動量演算子の表現行列に対しては、このような恩恵はなく

$$\langle \chi_\alpha | \hat{p}^k | \chi_\beta \rangle = \sum_{ij} (U^\dagger)_{\alpha i} \langle \varphi_i | \hat{p}^k | \varphi_j \rangle U_{j\beta} \quad (1.34)$$

を計算する必要があります。ただし、原子核波束のハミルトニアンからも明らかなように、ポテンシャルエネルギー項は原子核の位置に依存した電子状態計算の結果から与えられる複雑な関数であるのに対して、運動量演算子は解析的に与えられるため、離散変数表示基底を用いることには大きな利点があります。

具体的な離散変数表示基底を表 1-2 にまとめました。フーリエ基底は指数離散変数表示 (exponential DVR) と対応する周期性をもつ等間隔グリッドであり、例えば周期境界条件で解かれた界面上の量子波束計算や、多球面座標 (polyspherical coordinate) を用いた分子の回転自由度を含む計算などで用いられます。フーリエ基底は、計算複雑性 $\mathcal{O}(d \log d)$ の高速フーリエ変換により、運動量空間においても対角的な表現に帰着できるため、一般に $\mathcal{O}(d^2)$ にかかる行列-ベクトル積を $\mathcal{O}(d \log d)$ で評価できるという利点があります。これは d が 100 を超えてくるときに有効です。具体的な基底に対する離散変数表示については、例えば文献 [11] の付録 B などが詳しいです。

1.3.4. 電子励起基底

前節で導入した調和振動子基底やグリッド基底は、複数の電子状態のポテンシャル面にも拡張できます。異なる電子状態間で原子核の運動に応じて遷移が起こる現象は**非断熱遷移 (nonadiabatic transition)**と呼ばれます。しかし、電子状態計算の解として得られる固有状態は**断熱基底 (adiabatic basis)**と呼ばれ、互いに直交しています。それゆえ重なり積分は一般にゼロであるにもかかわらず、光励起された電子状態が基底状態へ再び緩和するのはなぜでしょうか？再び式 (1.4) に戻しましょう。原子核の運動エネルギー演算子 $\hat{T}_n$ の電子状態に対する作用はこれまで議論してきましたでしたが、電子波動関数の形状は原子核座標に依存するのは明らかで、 $\hat{T}_n$ に含まれる微分演算子 ∇_R と電子波動関数の重なり積分を考える必要があります。^{†15}

$$d_{\alpha\beta} := \langle \Psi_\alpha(\mathbf{R}_A) | \nabla_R | \Psi_\beta(\mathbf{R}_A) \rangle \in \mathbb{C}^{3N \times 1} \quad (1.35)$$

この $d_{\alpha\beta}$ は**微分結合 (derivative coupling)** ベクトルと呼ばれ、断熱状態 $\alpha - \beta$ 間の重なりの変化率を表すベクトルで**非断熱結合 (nonadiabatic coupling; NAC)** ベクトル

$$h_{\alpha\beta} := \langle \chi_\alpha(\mathbf{R}_A) | \nabla_R \hat{H}_e(\mathbf{R}_A) | \chi_\beta(\mathbf{R}_A) \rangle = d_{\alpha\beta}(E_\beta - E_\alpha) \quad (1.36)$$

と結びついています。そして、上式から明らかなように、 $E_\alpha = E_\beta$ となるような**円錐交差 (conical intersection; CI)** 点では、微分結合ベクトル $d_{\alpha\beta}$ は特異点をもちます。原子核を古典粒子として扱い、複数のポテンシャル面を確率的に遷移させるような表面跳躍 (surface hopping) 法などでは、断熱基底とその微分結合ベクトルを用いることで近似的に非断熱遷移を扱うことができます。非断熱動力学については、例えば文献 [12] などが網羅的で詳しいです。

原子核運動を量子力学的に扱う場合、断熱基底を回転させた**透熱基底 (diabatic basis)** を用いて動力学を追うのが一般的です。例えば二準位系を考えると、断熱基底 φ_1, φ_2 の有効電子ハミルトニアンが

$$H_{\text{adiabatic}} = \begin{bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{bmatrix} \quad (1.37)$$

と対角的に与えられるのに対し、透熱基底 ψ_1, ψ_2 の有効電子ハミルトニアンは

^{†15} 簡単のため、2 次微分の寄与は無視します。

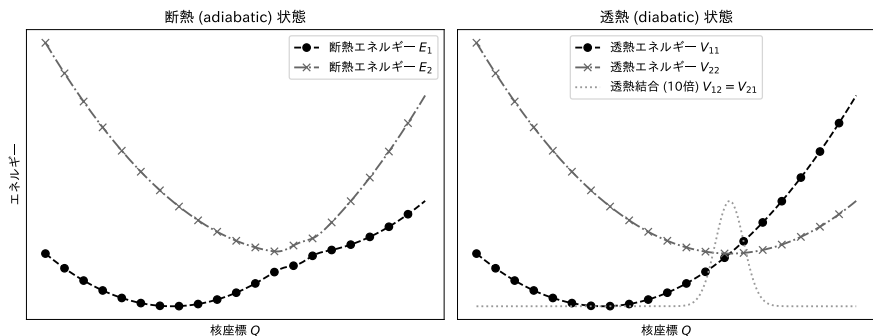


図 1-4 断熱状態と透熱状態の概念図

$$H_{\text{diabatic}} = \begin{bmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{bmatrix} \quad (1.38)$$

として、状態間の透熱結合 $V_{12} = V_{21}^* \neq 0$ を含む非対角行列で与えられます。図 1-4 に概念図を示しました。断熱エネルギーは固有エネルギーを小さい順に並べたものであるから、定義より交差することはありません。一方で、透熱エネルギーは交差することがあり、分子軌道などの描像を一貫性をもって追うことができるため、曲線が滑らかになります。また、交差点付近では、透熱結合 V_{12} が大きくなります。

$V_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は原子核座標 $\mathbf{q}$ に依存する関数であり、波動関数は調和振動子基底あるいはグリッド基底 $|q_i\rangle$ と透熱基底 $|\psi\rangle$ を組み合わせて表現できます。すなわち、 $\text{span}\{|q_1\rangle, |q_2\rangle, \dots, |q_f\rangle, |\psi\rangle\}$ におけるヒルベルト空間を考えれば、ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\mathbf{q}^2} + \sum_{ij} V_{ij}(\mathbf{q}) |i\rangle \langle j| \quad (1.39)$$

のように書けます。ここで、 $|i\rangle \langle j|$ は透熱基底に対する演算子で二準位系ならば

$$|0\rangle \langle 0| = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, |0\rangle \langle 1| = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, |1\rangle \langle 0| = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, |1\rangle \langle 1| = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.40)$$

のように表されます。

1.3.5. スピン基底

1.3.5.1. 電子スピン基底

さて、対象を電子スピンの移しましょう。電子スピンはスピン量子数 $S = \frac{1}{2}$ 、多重度 $2S + 1 = 2$ をもつことから、1 電子スピンの作用する演算子は 2×2 の行列で表

現できます。その自由度は四つですから、以下の四つの演算子の線形結合で表現できます。

$$\hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (1.41)$$

特に、物理量はエルミート演算子で記述されますから、以下のパウリ行列と恒等演算子の線形結合で表現できます。

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x &= \hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_- = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = -i(\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \\ \hat{\sigma}_z &= \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{1} = \hat{\sigma}_+ \hat{\sigma}_- + \hat{\sigma}_- \hat{\sigma}_+ = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (1.42)$$

パウリ行列は以下のような性質をもちます。

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x^2 &= \hat{\sigma}_y^2 = \hat{\sigma}_z^2 = \mathbb{1} \\ \hat{\sigma}_x \hat{\sigma}_y &= i\hat{\sigma}_z, \quad \hat{\sigma}_y \hat{\sigma}_z = i\hat{\sigma}_x, \quad \hat{\sigma}_z \hat{\sigma}_x = i\hat{\sigma}_y \end{aligned} \quad (1.43)$$

また、スピン角運動量演算子はパウリ行列を用いて以下のように表現できます。

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} [\hat{\sigma}_x \quad \hat{\sigma}_y \quad \hat{\sigma}_z]^\top \quad (1.44)$$

これは次の交換関係を満たします。

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y \quad (1.45)$$

もう少し、数学的に踏み込むと、

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \\ |\alpha|^2 + |\beta|^2 &= 1 \end{aligned} \quad (1.46)$$

の形で表現される波動関数 $|\psi\rangle$ を回転させる演算子は、

$$U \in \text{SU}(2) = \{U \in \mathbb{C}^{2 \times 2} \mid U^\dagger U = \mathbb{1}, \det(U) = 1\} \quad (1.47)$$

であり、この演算子はスピン角運動量演算子 $\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$ を用いて

$$U(\hat{n}, \theta) = \exp\left(\frac{\theta}{i\hbar} \hat{n} \cdot \hat{S}\right) = \exp\left(\frac{\theta}{2i} \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}\right) \quad (1.48)$$

の形で表現できます。ここで $\hat{n} = [n_x, n_y, n_z]$ は回転軸の単位ベクトルで、 θ が回転

角に対応します。^{†16} 例えば、ハミルトニアン¹⁶の時間推進演算子は $U = \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}t\right)$ の形で表現できました。磁場 $\mathbf{B}$ 中でのスピンの時間発展を考えます。ゼーマン相互作用は以下のように書けます。

$$\hat{H}_Z = -\gamma \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar\Omega}{2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.49)$$

ここで、 γ は**磁気回転比 (gyromagnetic ratio)** であり、量子スピンがどれほど磁場に敏感かを表す量です。その符号はスピンの依って異なりますが、電子スピンの場合は負です。 $\Omega = |\gamma \mathbf{B}|$ は**ラーモア周波数 (Larmor frequency)** と呼ばれます。ゼーマンハミルトニアン¹⁷の時間推進演算子と式 (1.48) を比較すると、

$$\theta = \Omega t, \hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \quad (1.50)$$

の関係があることがわかります。これはゼーマン相互作用によって、磁場の向きを軸とする角周波数 Ω で歳差運動を表しています。

1.3.5.2. 原子核スピン基底

では、化学系に現れる原子核スピンについて考えてみましょう。電子スピンと区別するため、原子核スピンは慣習的に大文字 I で表記します。^{†17} 代表的な原子核スピンの磁気回転比とスピン量子数を表 1-3 に示します。一般に原子核スピンの磁気回転比は電子スピンの磁気回転比の 1000 倍程度小さいです。したがって、原子核スピンの歳差運動は電子スピンと比べて 1000 倍程度遅くなります。通常、核磁気共鳴の対象となる ^1H 水素原子核スピンや ^{13}C 炭素原子核スピンは、磁気量子数が $I = \frac{1}{2}$ ですが、 ^{14}N 窒素原子核スピンは $I = 1$ で 3 準位のスピン基底をもちます。この場合も同様に、スピン角運動量演算子が導入できます。まず、回転対称性から交換関係

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hbar \hat{I}_z, [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hbar \hat{I}_x, [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hbar \hat{I}_y \quad (1.51)$$

が成り立ちます。また、磁気量子数 $m_I \in \{-I, -I+1, \dots, I-1, I\}$ の状態を $|I, m_I\rangle$ と表記すると

$$\hat{I}_z |I, m_I\rangle = m_I \hbar |I, m_I\rangle \quad (1.52)$$

が成り立ちます。例えば、 ^{14}N ($I = 1$) の場合は、

^{†16} ユニタリかつ行列式が 1 になるような行列の集合を特殊ユニタリ群 (special unitary group) と呼び 2×2 の行列の集合を $\text{SU}(2)$ と表記します。これは 3 次元空間の回転群 $\text{SO}(3)$ と密接な関係があります。例えば、ロボット工学などの回転操作は四元数 (quaternion) を用いて表現されますが、これは先の $\hat{\mathbf{n}}, \theta$ と対応がつけます。

^{†17} そのため、恒等演算子を $\hat{E}$ とする場合もあるが、本書では $\hat{1}$ と表記します。

表 1-3 スピンの磁気回転比とスピン量子数 [13]

スピン	磁気回転比 γ ($T^{-1} \cdot s^{-1}$)	スピン量子数 S, I
e^- 電子スピン	$-1.7608596 \times 10^{11}$	$S = \frac{1}{2}$
^1H 水素原子核スピン	2.6752×10^8	$I = \frac{1}{2}$
^{13}C 炭素原子核スピン	6.728×10^7	$I = \frac{1}{2}$
^{14}N 窒素原子核スピン	1.934×10^7	$I = 1$
^{19}F フッ素原子核スピン	2.5181×10^8	$I = \frac{1}{2}$
^{31}P リン原子核スピン	1.0839×10^8	$I = \frac{1}{2}$

$$\hat{I}_z^{(I=1)} = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.53)$$

と記述できます。さらに、昇降演算子 (ladder operator) は、

$$\hat{I}_{\pm}|I, m_I\rangle = \hbar \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)}|I, m_I \pm 1\rangle \quad (1.54)$$

と記述できます。

$$\hat{I}_x = \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-), \quad \hat{I}_y = \frac{1}{2i}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-), \quad (1.55)$$

より、例えば ^{14}N ($I = 1$) の場合は、

$$\hat{I}_x^{(I=1)} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{I}_y^{(I=1)} = \frac{\hbar}{2i} \begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.56)$$

と記述できます。^{†18}

1.3.5.3. 角運動量の直和分解

区別できないスピンをもつ系を考えてみましょう。例えば、区別できない二つの電子スピン、あるいは分子内で対称性によって等価化された複数の核スピンなどです。このような同じ種類のスピンの複数列集るとき、個々に扱うよりも、全体の合成スピンを導入してブロック対角化 (直和分解) する方が、物理も計算も明瞭になります。まず二つの角運動量 S_1 と S_2 の合成を考えます。テンソル積空間は $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{S_1} \otimes \mathcal{H}_{S_2}$ (次元 $(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)$) ですが、物理的には全角運動量 S_{tot} をもつ既約表現の直和に分解されます：

^{†18} $2I + 1 = 3$ 単位のスピン基底に対する演算子は $3 \times 3 = 9$ 個の自由度をもちます。 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ の4つのほかに、 $\hat{Q}_{xx} = \hat{I}_x^2 - I(I+1)\mathbb{1}$, $\hat{Q}_{xx-yy} = \hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2$, $\hat{Q}_{xy} = \hat{I}_x\hat{I}_y + \hat{I}_y\hat{I}_x$, $\hat{Q}_{yz} = \hat{I}_y\hat{I}_z + \hat{I}_z\hat{I}_y$, $\hat{Q}_{zx} = \hat{I}_z\hat{I}_x + \hat{I}_x\hat{I}_z$ の5つのエルミート演算子を導入すると自然な基底を構成できます。例えば、四極子相互作用 (quadrupolar interaction) を考慮する際は、 $\hat{I}_x\hat{I}_x$ のような演算子が現れます。

$$S_1 \otimes S_2 = |S_1 - S_2\rangle \oplus \cdots \oplus (S_1 + S_2) \quad (1.57)$$

ここで右辺は S_{tot} の取りうるすべての値に対応する直和です。それぞれのブロックは次元 $2S_{\text{tot}} + 1$ をもちます。

1.3.5.4. 直和分解

電子は $S = \frac{1}{2}$ のスピンをもちます。二つの電子スピンの合成は

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 0 \oplus 1 \quad (1.58)$$

に分解され、 $S = 1$ が三重項 (triplet), $S = 0$ が一重項 (singlet) です。具体形は

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{aligned} \quad (1.59)$$

で三重項はスピン部分が対称、一重項は反対称です。電子はフェルミ粒子なので、全波動関数は反対称でなければならず、スピンの対称 (三重項) のとき空間部分は反対称、スピンの反対称 (一重項) のとき空間部分は対称になります。

より一般化し、テンソル積基底 $|S_1, m_1\rangle \otimes |S_2, m_2\rangle$ を、全角運動量の基底 $|S, M\rangle$ に変換する重みを **Clebsch-Gordan 係数 (CG 係数)** と呼びます。

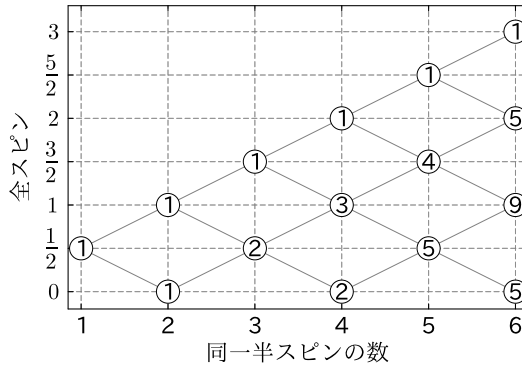
$$|S, M\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{S_1, m_1; S_2, m_2}^{S, M} |S_1, m_1\rangle \otimes |S_2, m_2\rangle \quad (1.60)$$

係数はラダー関係 ($S_{\pm} = S_{1\pm} + S_{2\pm}$) と正規化から再帰的に決まります。実務上は、最高重み $|S_1 + S_2, S_1 + S_2\rangle = |S_1, S_1\rangle \otimes |S_2, S_2\rangle$ から降ろしていき、規格直交化していきます。

三つの $\frac{1}{2}$ スピンを合成すると

$$\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \oplus \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} \quad (1.61)$$

となります。 $S_{\text{tot}} = \frac{3}{2}$ はカルテット (quartet, 次元 4) で完全対称、 $S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}$ はダブルレット (doublet, 次元 2) が二つ現れ、対称性は混合です。以後も同様に、 n 個の $\frac{1}{2}$ スピンの合成は $S_{\text{tot}} = \frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \dots$ までの直和となり、各 S_{tot} の重複度 (同じ S_{tot} が何本出るか) は図 1-5 に示したような再帰関係で与えられます。物理的には、回転対称 ($[H, S^2] = 0$) かつ粒子が区別不能・等価な場合、同じ S_{tot} に属するブロックは同一スペクトルを与え、計算は各ブロックごとに済ませば十分です。

図 1-5 $\frac{1}{2}$ スピンの合成

いくつか核スピンについても例を挙げてみましょう。例えば、メチル基 ($-\text{CH}_3$) のプロトンは一般にピコ秒スケールで回転しているため、ナノ秒スケールの観測では、三つのプロトンスピンは区別できません。このとき、 $I = \frac{1}{2}$ のプロトンスピンが合成された ($I = \frac{1}{2}$)^{⊗3} の系を考える必要があります。これは 2^3 準位の問題となります。しかし図 1-5 に示すように、直和分解により、 $I_{\text{tot}} = \frac{3}{2}$ の問題一つと $I_{\text{tot}} = \frac{1}{2}$ の問題二つに分解できます。さらに、同じ $I_{\text{tot}} = \frac{1}{2}$ の問題二つは同じ結果を与えるため、4 準位の問題と 2 準位の問題を解くことで、8 準位の問題の結果を得ることができます。ベンゼン (C_6H_6) のプロトンも対称性から同一であるとみなせます。このとき、($I = \frac{1}{2}$)^{⊗6} の系を考える必要があります。これは $2^6 = 64$ 準位の問題となりますが、最大 $I_{\text{tot}} = 3$ の 7 準位の問題を解くことで、64 準位の問題の結果を得ることができます。このテクニックを提案し—中心スピン模型で検証している論文 [14] を参考論文として挙げておきます。

余談: 3 スピン系の Clebsch–Gordan 係数 (再帰的構成)

ここでは $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2}$ を例に、二つを先に合成してから三つ目を足す再帰手順で CG 係数を求めます。

1. 最初の二つ (スピン 1 と 2) を合成して、 $S_{12} = 1 \oplus 0$ を得ます。このとき基底は以下の通りです。

$$\begin{aligned}
|1,1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \\
|1,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \\
|1,-1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\
|0,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)
\end{aligned} \tag{1.62}$$

2. S_{12} と三つ目の $\frac{1}{2}$ を合成する

直和として $(1 \oplus 0) \otimes \frac{1}{2} = (1 \otimes \frac{1}{2}) \oplus (0 \otimes \frac{1}{2}) = (\frac{3}{2} \oplus \frac{1}{2}) \oplus (\frac{1}{2})$ となります。以下、ラダー $S_- = S_{12,-} + s_{3,-}$ と正規化から係数を決めます。

(1) 最高重みから $S_{\text{tot}} = \frac{3}{2}$ をつくる

$$\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = |1,1\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 = |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \tag{1.63}$$

これに S_- を1回作用すると2通りで $M = \frac{1}{2}$ に降ります。

$$\begin{aligned}
S_- \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= (S_{12,-} + s_{3,-}) |1,1\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 \\
&= \sqrt{2} |1,0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 + 1 |1,1\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3
\end{aligned} \tag{1.64}$$

一方で角運動量の一般式より

$$S_- |J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |J, M-1\rangle \tag{1.65}$$

なので、 $J = \frac{3}{2}, M = \frac{3}{2}$ のとき係数は $\sqrt{3}$ です。したがって

$$\sqrt{3} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{2} |1,0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 + 1 |1,1\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3 \tag{1.66}$$

となり、正規化された形は

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 + \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 1\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3 \\
 &= \sqrt{\frac{1}{3}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle)
 \end{aligned} \tag{1.67}$$

です。同様に

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle) \\
 \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle.
 \end{aligned} \tag{1.68}$$

となります。(2) $S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}$ (分岐 A : $S_{12} = 1$ からくるもの)

$M = \frac{1}{2}$ の 2 次元空間では、 $\{|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_A\}$ を直交正規基底としてとります。 $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle_A$ は $\{|1, 0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3, |1, 1\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3\}$ の線形結合で、 $|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ に直交かつ規格化を満たすように係数を選べばよいです。直交条件

$$0 = \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_A = \sqrt{\frac{2}{3}} a + \sqrt{\frac{1}{3}} b, \tag{1.69}$$

と正規化条件 $a^2 + b^2 = 1$ を満たす簡単な解は $a = \sqrt{\frac{1}{3}}, b = -\sqrt{\frac{2}{3}}$ です。よって

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_A &= \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3 \\
 &= \sqrt{\frac{1}{6}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle - 2|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle)
 \end{aligned} \tag{1.70}$$

を得ます。さらに

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_A &= \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3 - \sqrt{\frac{2}{3}} |1, -1\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 \\
 &= \sqrt{\frac{1}{6}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - 2|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle)
 \end{aligned} \tag{1.71}$$

となります。

(3) $S_{\text{tot}} = \frac{1}{2}$ (分岐 B: $S_{12} = 0$ からくるもの)
 こちらは混ざりがなく、そのまま

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle_B &= |0, 0\rangle_{12} |\uparrow\rangle_3 = \sqrt{\frac{1}{2}} (|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle), \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle_B &= |0, 0\rangle_{12} |\downarrow\rangle_3 = \sqrt{\frac{1}{2}} (|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle). \end{aligned} \quad (1.72)$$

です。A 系列とは S_{12} が異なるため自動的に直交します。

1.4. 化学系における典型的な多体問題

さて、多体問題を解くための基底を一通り見てきたので、その基底を用いて計算する具体的な多体模型を見ていきましょう。電子状態計算については節 1.3.1 で詳しく述べたので割愛します。

1.4.1. 非調和振動子

1.4.1.1. テイラー展開

調和振動子近似, すなわち, ポテンシャル面の 2 次までのテイラー展開を用いた近似においては, ポテンシャルエネルギーの質量荷重座標に対するヘッセ行列を対角化するような基準振動座標を導入することで, 多体問題が独立な調和振動子の問題に帰着させることができました。(節 1.3.2 参照)

高周波振動を精度よく ($< 10 \text{ cm}^{-1}$) 計算したい場合や実験的に観測されている倍音や結合音が赤外吸収スペクトルを再現したい場合は**非調和 (anharmonic)** 項を取り込む必要があります。典型的な例として, 次のような 3 体相互作用までの 4 次テイラー展開によるポテンシャル項を考えます。

$$V(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^f V_i(q_i) + \sum_{i<j}^f V_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^f V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)$$

$$V_i(q_i) = \frac{1}{2}c_{ii}q_i^2 + \frac{1}{3!}c_{iii}q_i^3 + \frac{1}{4!}c_{iiii}q_i^4 \quad (1.73)$$

$$V_{ij}(q_i, q_j) = c_{ij}q_iq_j + \frac{c_{iij}}{2}q_i^2q_j + \frac{c_{ijj}}{2}q_iq_j^2 + \frac{c_{iii}}{3!}q_i^3q_j + \frac{c_{ijjj}}{4}q_i^2q_j^2 + \frac{c_{ijjj}}{3!}q_iq_j^3$$

$$V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = c_{ijk}q_iq_jq_k + \frac{c_{iijk}}{2}q_i^2q_jq_k + \frac{c_{ijjk}}{2}q_iq_j^2q_k + \frac{c_{ijkk}}{2}q_iq_jq_k^2$$

ここで、 q_i は質量荷重デカルト座標を直交回転したものです。また、 c_{ij} , c_{ijk} , c_{ijkl} はポテンシャルエネルギー面を質量荷重座標に関してテイラー展開したときの係数です。

$$c_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$$

$$c_{ijk} = \frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \quad (1.74)$$

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^4 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l}$$

例えば、基準振動座標なら式 (1.17) と対応させると、 $c_{ii} = \omega_i^2$ となります。また、分子構造は最安定構造にあり、一次微分係数はどんな座標系でもゼロになるとしました。多くの電子状態計算のソフトウェアは解析的なヘッセ行列が実装していることが多いですが、3 次以上の微分係数は数値微分を複数回適用することで近似します。

$$c_{ijk} = \frac{\partial c_{ij}}{\partial q_k} \approx \frac{c_{ij}(+\delta_k) - c_{ij}(-\delta_k)}{2\delta_k}$$

$$c_{ijkk} = \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial q_k^2} \approx \frac{c_{ij}(+\delta_k) - 2c_{ij}(0) + c_{ij}(-\delta_k)}{\delta_k^2} \quad (1.75)$$

つまり、自由度 f の系では、 $2f+1$ 回、ヘッセ行列を計算すれば、式 (1.74) の係数を決定できます。^{†19}

1.4.1.2. グリッドベースのポテンシャル面

テイラー展開のポテンシャル面は、参照とする安定構造付近では良い近似となりますが、ポテンシャル面を大域的に捉えたい場合は不適切です。

†19 もし、ヘッセ行列を解析勾配の数値微分で評価する場合には、合計で $\mathcal{O}(f^3)$ 回の勾配を計算する必要があります。

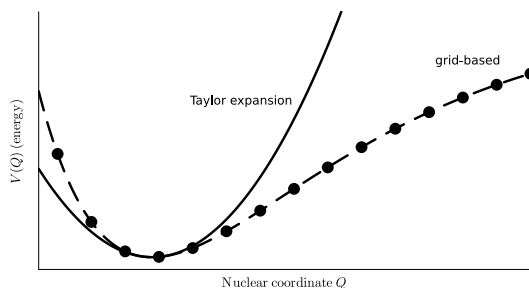


図 1-6 グリッドベースのポテンシャル面の例

例えば、低周波振動エネルギー障壁が低く、分子構造はより大きく低周波振動モードに沿って変化しやすいです。さらに、プロトン移動などはトンネル効果の影響を受けやすく、平衡点からより遠方の情報を必要とします。また、化学反応など非平衡過程を捉える場合にも大域的なポテンシャル面が必要となります。

大域的なポテンシャル面の構築の最大のボトルネックは計算量です。これまで運動自由度に対して指数関数的に大きさが増大する多体波動関数を見てきましたが、グリッドベースの原子核波束計算においては、これに加えて二つの次元の呪いに苦しみます。

1. グリッド点の数、すなわち、ポテンシャル面を構築するために必要な電子状態計算の回数が指数関数的に増大します。
2. ハミルトニアンが密行列となり指数関数的なメモリ使用量を必要します。またこれに伴い、行列-ベクトル積 $\hat{H}|\psi\rangle$ の計算量も指数関数的に増大します。

この二つの問題を同時に解決する必要があります。 n モード表現 (n mode representation; n -MR)^{†20} は、この二つの問題を同時に解決するための手法です。[15] 例えば、3 モード表現では、ポテンシャル面を以下のように近似します。

$$V(q_1, q_2, \dots, q_f) \approx \sum_{i=1}^f V_i(q_i) + \sum_{i<j}^f V_{ij}(q_i, q_j) + \sum_{i<j<k}^f V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) \quad (1.76)$$

実は、非調和テイラーポテンシャル式 (1.73) もこの $n=3$ の場合の一つです。ただし、ここではテイラー展開は使いません。まず、行列-ベクトル積の計算量について考えてみます。もし、波動関数の基底関数として離散変数表示基底 (節 1.3.3 参照) を用いる場合、3 体ポテンシャル演算子の作用は以下のように評価できます。

^{†20} 別名、高次元模型表現 (high-dimensional model representation; HDMR) とも呼ばれます。

$$V_{ijk}|\sigma_1\sigma_j\cdots\sigma_f\rangle \approx V_{ijk}(x_{\sigma_i}, x_{\sigma_j}, x_{\sigma_k})|\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_f\rangle =: V_{\sigma_i\sigma_j\sigma_k}|\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_f\rangle \quad (1.77)$$

ここで、 x_{σ_i} は自由度 i の離散変数表示基底の添字 σ_i に対応するグリッド点です。よってこのベクトル行列積は $\mathcal{O}(d^3)$ の計算量で評価できます。したがって、離散変数表示に対して n モード表現のすべての項を考慮する場合、 $\hat{V}|\psi\rangle$ の計算量は $\mathcal{O}\left(\binom{f}{n}d^n\right)$ となり、多項式時間で評価できます。

では式 (1.76) の右辺を構成する高々 n 体関数をどのように用意するとよいでしょうか。まず考えられるのは、適当な分布からサンプリングされた構造点とエネルギーの組 $(\mathbf{q}, E(\mathbf{q}))$ を用意しておき、これらを $\sum_{i < j < k} \bar{V}_{ijk}(q_i, q_j, q_k)$ の形式で表される関数でフィッティングすることです。[16]^{†21} そして、より一般的なのは、

$$\begin{aligned} V_i(q_i) + V_j(q_j) + V_k(q_k) + V_{ij}(q_i, q_j) + V_{ik}(q_i, q_k) + V_{jk}(q_j, q_k) + V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) \\ = V(0, \dots, 0, q_i, 0, \dots, 0, q_j, 0, \dots, 0, q_k, 0, \dots, 0) \end{aligned} \quad (1.78)$$

を満たすように、 i, j, k 以外の自由度を参照構造で固定して評価するものです。^{†22} ここで n 体項は包除原理に基づいて決定されます。(図 1-7 参照) まずはじめに、参照構造のエネルギーが 0 つまり、 $V(\mathbf{0}) = 0$ となるようにシフトしておきます。つぎに、参照構造における一次元の断面を

$$V(0, \dots, 0, q_i, 0, \dots, 0) =: V_i(q_i) \quad (1.79)$$

として定義します。2 次元の断面も $V_{ij}(q_i, q_j)$ も $V(0, \dots, 0, q_i, 0, \dots, 0, q_j, 0, \dots, 0)$ として定義したいところですが、こうすると、 $V_i(q_i)$ と $V_j(q_j)$ の寄与も含んでしまいます。したがって、包除原理を考えて、

$$V_{ij}(q_i, q_j) = V(0, \dots, 0, q_i, 0, \dots, 0, q_j, 0, \dots, 0) - V_i(q_i) - V_j(q_j) \quad (1.80)$$

として定義します。3 次元の断面 $V_{ijk}(q_i, q_j, q_k)$ も同様に、

$$\begin{aligned} V_{ijk}(q_i, q_j, q_k) = V(0, \dots, 0, q_i, 0, \dots, 0, q_j, 0, \dots, 0, q_k, 0, \dots, 0) \\ - V_i(q_i) - V_j(q_j) - V_k(q_k) + V_{ij}(q_i, q_j) + V_{ik}(q_i, q_k) + V_{jk}(q_j, q_k) \end{aligned} \quad (1.81)$$

として定義します。このようにして、 n 体項を包除原理に基づいて再帰的に決定することができます。

^{†21} この方法は特にランダムサンプリング高次元模型表現 (random sampling high-dimensional model representation; RS-HDMR) と呼ばれます。

^{†22} この方法は特に切断高次元模型表現 (cut high-dimensional model representation; cut-HDMR) と呼ばれます。

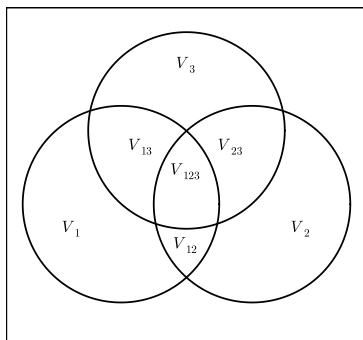


図 1-7 包除原理

次に, n モード表現のグリッド表示について考えてみます。式 (1.76) の左辺をすべての離散変数表示グリッド点について評価するには d^f 回の電子状態計算が必要で自由度に対して指数関数的に増大します。一方で右辺について眺めてみると, 一体項は fd 回の電子状態計算で評価できます。二体項は $\binom{f}{2}d^2$ 回の電子状態計算で評価できます。三体項は $\binom{f}{3}d^3$ 回の電子状態計算で評価できます。したがって, n モード表現のグリッド表示については, $\binom{f}{n}d^n$ 回の電子状態計算で評価できます。^{†23}

1.4.2. 系-熱浴模型

本節では, 系-熱浴模型を考えます。ここでいう系とは電子励起準位など最も興味のある量子準位を指し, 熱浴とは分子内や分子間の振動を指すことにします。まず, どのようにして, 節 1.3.4 で考えた断熱基底 $|\varphi_i\rangle$ と断熱エネルギー E_i から透熱基底 $|\psi_i\rangle$ と透熱ポテンシャルおよび透熱結合 V_{ij} を求めればよいかを考えます。この操作は**透熱化 (diabatisation)** と呼ばれ, 断熱基底 $|\varphi_i\rangle$ と透熱基底 $|\psi_i\rangle$ を結ぶユニタリ変換

$$|\psi\rangle = S(Q)|\varphi\rangle \quad (1.82)$$

をどのように求めるかが問題となります。結論から言うと, $S(Q)$ の決め方に正解はなく, さまざまな方法が提案されています。一つめは, 微分結合ベクトル d_{ij} を最小化するような $S(Q)$ を求める方法です。この方法は, 伝搬透熱化 (propagation diabatisation) と呼ばれ, 微分結合ベクトルを直接計算できる場合に有効です。 $S(Q)$

^{†23} 正確には, n 体項が $m(m < n)$ 体項と共通するグリッド点をもつ場合は, その点は評価を省略できます。例えば調和振動子の離散変数表示基底を使った場合, d が奇数ならば必ず原点を含むため, $1 + f(d-1) + \binom{f}{2}(d-1)^2 + \binom{f}{3}(d-1)^3 + \dots + \binom{f}{n}(d-1)^n$ 回の電子状態計算で評価できます。また基準振動座標のように対称性を有する座標系の場合は, モードによっては対称性を活用して計算回数を減らすこともできます。

は非断熱結合が0になるような参照構造 Q_0 で $S(Q_0) = I$ として定めたあと、以下の微分方程式を Q に沿って積分することで求められます。

$$\begin{aligned}\nabla_Q S(Q) &= -d(Q)S(Q) \\ \therefore S(Q + \Delta Q) &= \exp\left(-\int_Q^{Q+\Delta Q} dQ' d(Q')\right) S(Q)\end{aligned}\quad (1.83)$$

参照構造の選び方や、積分路の取り方に依存するため、厳密な意味で一意には定まりません。また大域的に位相を揃える必要がある点も注意が必要です。導出や具体的な実装までは文献 [17-19] が参考になります。

二つめは、透熱基底の分子軌道の描像が Q に対して、一貫するように $S(Q)$ を求める方法です。例えば、遷移双極子モーメントなどに基づいて $S(Q)$ を求める方法があります。[20]

また、三つ目は、透熱基底のポテンシャルエネルギー曲面ができるだけ滑らかになるように $S(Q)$ を求める方法です。断熱ポテンシャル面はエネルギー固有値であるという情報でしかないため、例えばエネルギー面が交差するような場合、急激に傾きが変わることがあります。そこでニューラルネットワークが関数を滑らかに内挿するという性質を利用して、透熱ポテンシャル面を構築する方法もあります。[21] 他にも透熱化については述べられないほどの先人たちのアイディアがあります。詳しくはレビュー論文 [22] などを参照されたいです。

1.4.2.1. 線形振電結合模型

電子状態と振動状態の相互作用である**振電 (vibronic) 相互作用**を組み込むもつとも単純な模型である、**線形振電結合 (linear vibronic coupling; LVC)** 模型は透熱結合を核座標 Q_i の一次式で近似します。^{†24}

$$\begin{aligned}V_{\alpha\alpha}(Q) &= E_\alpha + \sum_{i=1}^f \left(\kappa_\alpha^i Q_i + \frac{\hbar\omega_i}{2} Q_i^2 \right) \\ V_{\alpha\beta}(Q) &= J_{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^f \lambda_{\alpha\beta}^i Q_i\end{aligned}\quad (1.84)$$

$J_{\alpha\beta}$ は透熱ハミルトニアン^{†24}の非対角成分の定数項、 $\lambda_{\alpha\beta}^i$ は Q_i に対する一次の微分係数に対応します。ただし、図 1-4 に示したように核波束が到達しうる領域にポテンシャル面の交差点がある場合など、 V_{12} を 1 次式で近似できない場合も多いです。その場合は先述したように透熱化によって $V_{\alpha\beta}(Q)$ を記述すべきです。 κ_α^i は**変位調和**

^{†24} vibronic は「振動子 (vibrational)」と「電子 (electronic)」を合成した造語です。

振動子 (displaced harmonic oscillator; DHO) のパラメータとしても解釈できます。平方完成することにより

$$\begin{aligned}\kappa_{\alpha}^i Q_i + \frac{\hbar\omega_i}{2} Q_i^2 &= \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(Q_i + \frac{\kappa_{\alpha}^i}{\hbar\omega_i} \right)^2 - \frac{(\kappa_{\alpha}^i)^2}{2\hbar\omega_i} \\ &= \frac{\hbar\omega_i}{2} \left\{ (Q_i - \sqrt{2}g_{\alpha}^i)^2 - 2(g_{\alpha}^i)^2 \right\}\end{aligned}\quad (1.85)$$

となります。これは調和振動子を $\sqrt{2}g_{\alpha}^i = -\frac{\kappa_{\alpha}^i}{\hbar\omega_i}$ だけ平行移動したものと解釈できます。次のような状況を考えましょう。^{†25}

1. ある参照構造 (例えば電子基底状態の最安定構造) における振動状態の角周波数 ω_i と基準振動座標 Q_i が得られました。
2. ある電子状態 α を構造最適化して得られた座標を基準振動座標系 Q_i で表現すると、参照構造に対してどのくらい平行移動したかを表すパラメータ g_{α}^i が得られました。

状態 α と 参照構造の間の無次元化相対変位の二乗和

$$\sum_{i=1}^f (g_{\alpha}^i)^2 \quad (1.86)$$

は**ファン・リース (Huang-Rhys) 因子**と呼ばれます。**再配向 (reorganisation) エネルギー** λ_{α} あるいは、**ストークス (Stokes) シフト** S_{α} は、ファン・リース因子の二乗和を用いて以下のように表されます。

$$S_{\alpha} = 2\lambda_{\alpha} = 2\hbar \sum_{i=1}^f \omega_i (g_{\alpha}^i)^2 \quad (1.87)$$

これは、参照構造から $\sqrt{2}g_{\alpha}^i$ だけ変位させると、励起状態の調和振動子は $\hbar\omega_i (g_{\alpha}^i)^2$ だけエネルギーが上昇し、基底状態の調和振動子は $\hbar\omega_i (g_{\alpha}^i)^2$ だけエネルギーが下降することに由来します。

1.4.2.2. ファン・リース因子の分布としてのスペクトル密度

以上の議論は気相中の単分子についての議論でしたが、溶媒、結晶あるいは多数の分子内振動を含む比較的大きな系にも通じます。もし、多数の振動モードが電子遷移と結合している場合、振動周波数の分布は連続的なものとみなせます。そのような場合には、**スペクトル密度 (spectral density)** を導入すると都合がよいです。スペク

^{†25} この文脈でのみ無次元座標を $g_i = \sqrt{\frac{\kappa_i}{2\hbar}} q_i$ とする流儀を採用します。

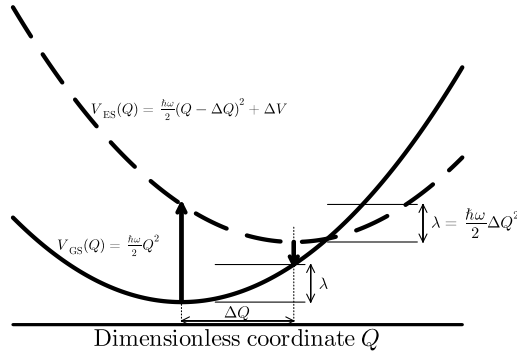


図 1-8 変位調和振動子

トル密度 $J_\alpha(\omega)$ は、振動周波数 ω における振動子の密度を表し、以下のように離散化できます。

$$J_\alpha(\omega) = \sum_{i=1}^f (g_\alpha^i)^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (1.88)$$

さらに、スペクトル密度を周波数に対して積分すると、再配向エネルギーが得られます。

$$\lambda_\alpha = \hbar \int_0^\infty d\omega \omega J_\alpha(\omega) \quad (1.89)$$

この式は式 (1.87) に示した再配向エネルギーの定義と一致します。 $J(\omega)$ については模型がいくつか提案されており、例えば、デバイ (Debye) スペクトル密度は

$$\omega J_\alpha(\omega) = \frac{2\lambda_\alpha}{\pi\hbar} \frac{\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2} \quad (1.90)$$

となります。ここで、 ω_c は特徴周波数 (characteristic frequency) です。^{†26} スペクトル密度と変位調和振動子、溶媒緩和との関係などは参考文献 [23] の 3, 6, 7 章を参照されたいです。

1.4.2.3. 熱浴相関関数としてのスペクトル密度

系-熱浴結合演算子が線形

^{†26} $\arctan$ の積分に帰着させることで λ_α が取り出せることを確認できます。

$$\hat{B} = \frac{1}{\hbar} \sum_i \kappa_i Q_i = \sum_i \frac{\kappa_i}{\sqrt{2}} (\hat{a}_i + \hat{a}_i^\dagger) \quad (1.91)$$

で与えられるとき、この演算子の相関関数を考えます。ここで $\hat{B}$ の単位が角周波数 ω_i と一致するように $\hbar$ で割ってあります。ハイゼンベルク描像では、

$$i\hbar \frac{d\hat{a}_i}{dt} = [\hat{a}_i, \hat{H}] = \left[\hat{a}_i, \sum_i \hbar\omega_i \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right) \right] = \hbar\omega_i \hat{a}_i \quad (\because [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}) \quad (1.92)$$

$$\therefore \hat{a}_i(t) = \exp(-i\omega_i t) \hat{a}_i(0)$$

となります。同様に、 $\hat{a}_i^\dagger(t) = \exp(i\omega_i t) \hat{a}_i^\dagger(0)$ となります。これらを用いて、 $\hat{B}(t)$ の相関関数を計算すると、

$$C_B(t) = \langle \hat{B}(t) \hat{B}(0) \rangle = \sum_{i=1}^f \frac{\kappa_i^2}{2\hbar^2} [(n_i + 1)e^{-i\omega_i t} + n_i e^{i\omega_i t}] \quad (1.93)$$

となります。ここで n_i はボーズ・アインシュタイン (Bose-Einstein) 分布であり、次のように表されます。

$$n_i = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_i) - 1} (\langle \hat{a}_i^\dagger(0) \hat{a}_i(0) \rangle) \quad (1.94)$$

デルタ関数のフーリエ変換表示

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \quad (1.95)$$

に注意して、相関関数 $C_{B(t)}$ を逆フーリエ変換すると、次式を得ます。

$$\mathcal{F}^{-1}[C_B(t)] = \sum_{i=1}^f \frac{\kappa_i^2}{2\hbar^2} [(n_i + 1)\delta(\omega - \omega_i) + n_i\delta(\omega + \omega_i)] \quad (1.96)$$

ゼロ温度 ($\beta \rightarrow \infty$) では $n_i = 0$ となり、次式を得ます。

$$\mathcal{F}^{-1}[C_B(t)] = \sum_{i=1}^f \frac{\kappa_i^2}{2\hbar^2} \delta(\omega - \omega_i) = \sum_{i=1}^f \omega^2 g_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (1.97)$$

これは式 (1.88) のスペクトル密度を ω^2 倍したものに一致します。流儀によっては、こちらをスペクトル密度と呼ぶこともあります。特に、相関関数が以下のような指数減衰するような系を考えてみます。

$$C_B(t) = \frac{2\lambda}{\hbar} \exp(-\omega_c |t|) \quad (1.98)$$

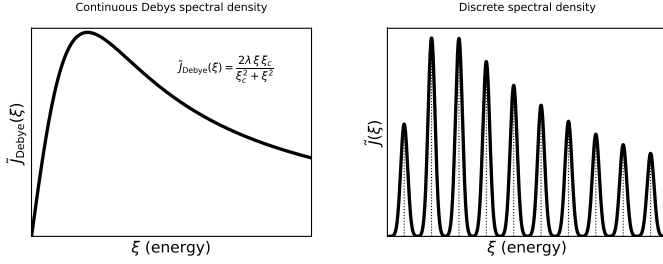


図 1-9 デバイスペクトル密度 (エネルギースケール) の離散化

この相関関数は実偶関数であるから、逆フーリエ変換すると、

$$\mathcal{F}^{-1}[C_B(t)] = \frac{2\lambda}{\pi\hbar} \int_0^\infty dt \exp(-\omega_c t) \cos(\omega t) = \frac{2\lambda}{\pi\hbar} \frac{\omega_c}{\omega_c^2 + \omega^2} \quad (1.99)$$

となり、式 (1.90) のスペクトル密度に一致します。なお、文献によっては、スペクトル密度をエネルギーの次元をもつ量として、

$$\tilde{J}_{\text{Debye}}(\xi) = \frac{2\lambda\xi\xi_c}{\xi_c^2 + \xi^2} \quad (1.100)$$

と表すこともあります。この場合、離散化した式は

$$\tilde{J}(\xi) = \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^f \kappa_i^2 \delta(\xi - \xi_i) \quad (1.101)$$

に対応し、式 (1.90) のスペクトル密度 $J(\omega)$ と比較して

$$\begin{aligned} \xi &= \hbar\omega \\ \tilde{J}(\xi) &= \pi\xi\omega J(\omega) \\ \lambda &= \int_0^\infty d\xi \frac{\tilde{J}(\xi)}{\pi\xi} = \hbar \int_0^\infty d\omega \omega J(\omega) \end{aligned} \quad (1.102)$$

の関係があることを注意します。

1.4.2.4. 連続スペクトル密度関数から再び線形振電結合模型へ

連続スペクトル密度関数 $J(\omega)$ によって定義される調和振動子熱浴をもつ量子多体系を考えます。系-熱浴ハミルトニアンは次のように与えられます。

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{H}_{\text{sys}} + \hat{H}_{\text{bath}} + \hat{H}_{\text{sys-bath}} \\
\hat{H}_{\text{bath}} &= \int_0^{x_{\text{max}}} dx g(x) \hat{a}_x^\dagger \hat{a}_x \\
\hat{H}_{\text{sys-bath}} &= \hat{A} \int_0^{x_{\text{max}}} dx h(x) (\hat{a}_x + \hat{a}_x^\dagger)
\end{aligned} \tag{1.103}$$

ここで $\hat{A}$ は系の演算子 (例: $\hat{A} = |i\rangle\langle i|$), x は連続変数の添字で特に物理的な意味はない無次元量です。 $g(x)$ と $h(x)$ の意味を考えてみます。どちらもエネルギーの次元をもつ量であることは明らかです。さらに, $g(x)$ は積分変数を離散化すると, $\xi = \hbar\omega$ に対応するはずで、さらに, $h(x)$ も同様に, $\frac{\kappa}{\sqrt{2}}$ に対応するはずで、 x に物理的な意味はないので、簡単のために、

$$\begin{aligned}
x &: 0 \rightarrow 1 \\
\Delta x &= \frac{1}{N} \\
x_i &= i\Delta x
\end{aligned} \tag{1.104}$$

として離散化してみよう。このとき、

$$g(x) = \xi_{\text{max}} \frac{x}{\Delta x} \tag{1.105}$$

とおくと、

$$\int_0^1 dx g(x) = \sum_{i=1}^N g(x_i) \Delta x = \xi_{\text{max}} \sum_{i=1}^N i \Delta x \tag{1.106}$$

$$\int_0^1 dx h(x) \sqrt{2} = \sum_{i=1}^N h(x_i) \sqrt{2} \Delta x \tag{1.107}$$

となります。式 (1.106) はエネルギー周波数 ξ_{max} までの調和振動子に離散化したことに対応します。そして, i 番目の調和振動子のエネルギー周波数は $\xi_i = \xi_{\text{max}} \frac{i}{N}$ となります。また, 系-熱浴結合を表す κ の離散化は、

$$\kappa_i = h(x_i) \sqrt{2} \Delta x \tag{1.108}$$

となると都合がよいです。いま, スペクトル密度 $\tilde{J}(\xi)$ が連続関数として与えられてそれを離散化することを考えます。式 (1.101) のスペクトル密度を離散化を参照すれば、

$$\kappa_i = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tilde{J}(\xi_i) C_\lambda \tag{1.109}$$

になると都合がよいです。したがって、

$$h(x_i) = \sqrt{\frac{\tilde{J}(\xi_i)}{\pi}} \frac{C_\lambda}{\Delta x} \quad (1.110)$$

のような関係があるはずです。ここで C_λ は再配向エネルギー λ (例えば、電子励起によって溶媒や分子配置が変化することで安定化されるエネルギー) を保存するために導入した比例定数です。連続スペクトル密度を離散化したときに、再配向エネルギーが保存することを要請します。 $\frac{\xi_i}{2} Q^2$ の調和振動子を $Q = \frac{\kappa_i}{\xi_i}$ だけ変位させるエネルギーが再配向エネルギー λ になるので、

$$\begin{aligned} \lambda &= \sum_{i=1}^N \frac{\kappa_i^2}{2\xi_i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{J}(\xi_i)}{\xi_i} C_\lambda^2 \\ \therefore C_\lambda &= \sqrt{\frac{\lambda}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{J}(\xi_i)}{\xi_i}}} \\ \therefore \kappa_i &= \sqrt{2\lambda \frac{\tilde{J}(\xi_i)}{\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{J}(\xi_i)}{\xi_i}}} \end{aligned} \quad (1.111)$$

のようにとれば、再配向エネルギーが保存するように離散化され

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{bath}} &= \sum_{i=1}^N \xi_i (P_i^2 + Q_i^2) \\ \hat{H}_{\text{sys-bath}} &= \hat{A} \sum_{i=1}^N \kappa_i Q_i \end{aligned} \quad (1.112)$$

の線形振電相互作用の形に帰着できます。ただし、 $\xi_i = \hbar\omega_i$ であり、ゼロ点エネルギー (定数項) を補正しました。

1.4.2.5. 鎖マッピングについて

線形振電結合模型は熱浴モード間の結合はありませんが、系と熱浴モードはすべて結合しています。とある変数変換をかけることで、この模型は隣接相互作用形式のハミルトニアンに変換できます。

$$H_{\text{sys-bath}} + H_{\text{bath}} = \hat{A} c_0 (b_0^\dagger + b_0) + \sum_{n=1}^N (\omega_n b_n^\dagger b_n + t_n b_{n+1}^\dagger b_n + t_n b_n b_{n+1}^\dagger) \quad (1.113)$$

この変形は鎖マッピング (chain mapping) と呼ばれます。例えばランチョス法を使った方法 [24-26] や直交多項式を使った方法 [27] がありますが、本質は直交多項

式の漸化式の性質やランチョス法のヘッセンベルグ行列が三重対角行列になる性質を利用しています。鎖マッピングは振動モードの解釈性を失ってしまいますが、ハミルトニアンとの相互作用が局所的なものになるためテンソルネットワークのスケールビリティを上げられる可能性があります。^{†27}

1.4.2.6. 複数の系からなるハミルトニアン

さらに系が N 個の二準位系からなる場合を考えてみよう。(例: N 個の励起子) $\alpha_n \in \{1, 2\}$ ($n = 1, \dots, N$) とし, i 番目の二準位系と結合している振動子の数を f_i とすれば, 全体のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_{n=1}^N \hat{H}_n + \sum_{n \neq m} \hat{H}_{n,m} \\
 \hat{H}_{n,m} &= \sum_{\alpha_n \in \{1,2\}} \sum_{\alpha_m \in \{1,2\}} J_{\alpha_n \alpha_m} c_{\alpha_n}^\dagger c_{\alpha_m} \\
 \hat{H}_n &= \hat{H}_{\text{sys}-n} + \hat{H}_{\text{bath}-n} + \hat{H}_{\text{sys-bath}-n} \\
 \hat{H}_{\text{sys}-n} &= \sum_{\alpha_n \in \{1,2\}} E_{\alpha_n} c_{\alpha_n}^\dagger c_{\alpha_n} + \sum_{\alpha_n \neq \alpha'_n} J_{\alpha_n \alpha'_n} c_{\alpha_n}^\dagger c_{\alpha'_n} \\
 \hat{H}_{\text{bath}-n} &= \sum_{\alpha_n \in \{1,2\}} c_{\alpha_n}^\dagger c_{\alpha_n} \sum_{i=1}^{f_n} \hbar \omega_{\alpha_n}^i \left(\hat{b}_{\alpha_n, i}^\dagger \hat{b}_{\alpha_n, i} + \frac{1}{2} \right) \\
 \hat{H}_{\text{sys-bath}-n} &= \sum_{\alpha_n \in \{1,2\}} c_{\alpha_n}^\dagger c_{\alpha_n} \sum_{i=1}^{f_n} \frac{\kappa_{\alpha_n}^i}{\sqrt{2}} \left(\hat{b}_{\alpha_n, i}^\dagger + \hat{b}_{\alpha_n, i} \right)
 \end{aligned} \tag{1.114}$$

となりヒルベルト空間は N 個の電子状態 (2^N 次元) と $f_1 + \dots + f_N$ 個の振動子 ($d^{N \times f}$ 次元) の直積空間となり巨大な量子多体系を構成します。(節 3.2.1 で説明します。)

1.4.3. ラジカル対模型

ラジカル対とは異なる分子に局在化した二つの不対電子スピんと, それらを囲む数十個の原子核スピンからなる系のことを指し, 電子スピンを系, 原子核スピンをスピン熱浴とみなして扱われます。電子スピンの緩和スケールはナノ (10^{-9}) 秒からマイクロ秒 (10^{-6} 秒) 程度であり, 分子振動や電子励起子の運動スケールはフェムト秒 (10^{-15} 秒) からピコ秒 (10^{-12} 秒) 程度で, 電子スピンの方が圧倒的に遅いです。したがって, 電子スピンの動力学を考えるときは, 原子核運動や電子励起子の量子力学的

^{†27} ただし文献 [26] では比較した結果あまり効果がなかったという結論もあります。

な振る舞いを積分によって周辺化したマルコフ近似で扱うことが多いです。^{†28} 一般的に分子の基底状態は閉殻、すなわち偶数個の電子が2個ずつ分子軌道に占有されています。そこに光を照射させると、片方の電子は励起されます。さらに、周囲に電子供与分子があれば、電子が分子間を移動することで、二つの分子の一つずつ局在化します。二つの電子は

$$\text{span}\{|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle\} \quad (1.115)$$

の四つの状態を張ります。二つの電子は $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ の固有状態となるように回転させると便利です。

$$\begin{aligned} |S\rangle &= |S=0, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \\ |T_+\rangle &= |S=1, M_S=1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |T_0\rangle &= |S=1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |T_-\rangle &= |S=1, M_S=-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (1.116)$$

のような基底を用いて表現する方が一般的です。

交換相互作用 (exchange interaction) は次式で与えられます。

$$\hat{H}_J = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (1.117)$$

ここで、 J は交換積分に対応しており、一重項状態と三重項状態のエネルギー差は $2J$ になります。

双極子相互作用 (dipolar interaction) は点-双極子近似 (point-dipole approximation) を用いて次式で与えられます。

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= \hat{S}_1^\top \cdot \hat{D} \cdot \hat{S}_2 \\ D &= \frac{\mu_0 (\gamma_e \hbar)^2}{4\pi r^3} (\mathbf{1} - 3\hat{\mathbf{r}}^\top \hat{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (1.118)$$

ここで、 μ_0 は真空の透磁率、 $\hat{\mathbf{r}}$ は二つの電子スピンの相対ベクトルの単位ベクトルです。点-双極子近似では、双極子相互作用が電子の距離の3乗に反比例するほか、相対的な位置による異方的 (anisotropic) な相互作用を産み出します。 $\mathbf{1} - 3\hat{\mathbf{r}}^\top \hat{\mathbf{r}}$ の固有値は常に 1, 1, -2 であるため、双極子相互作用はスカラー D を用いて

^{†28} もちろん、高磁場環境下など電子スピンの反転にかかるエネルギースケールが低周波分子振動のエネルギースケールと近い場合は、両者を同時に量子力学的に扱うスピン-ボソン模型 (spin-boson model) などを用いることで、スピン格子緩和を正確に考慮することができます。

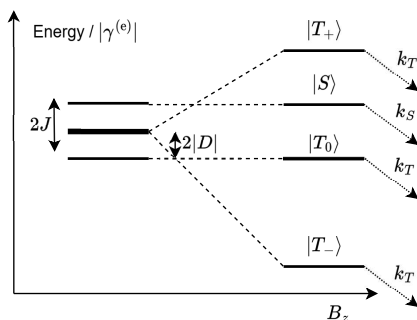


図 1-10 ラジカル対のエネルギー準位図

$$D = \begin{bmatrix} -\frac{2D}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{2D}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4D}{3} \end{bmatrix} \quad (1.119)$$

$$D = -\frac{3\mu_0}{8\pi} \frac{(\gamma_e \hbar)^2}{r^3} < 0$$

のように表すこともあります。このとき、三重項状態の縮退が解け、 $|T_+\rangle$, $|T_-\rangle$ は $|T_0\rangle$ よりもエネルギーが $2|D|$ だけ高くなります。交換相互作用と双極子相互作用を合わせて電子スピン間の結合テンソル

$$C = D - 2J\mathbf{1} \quad (1.120)$$

と表すことができます。

電子スピン共鳴分光実験では、磁場の強さを掃引することで、電子スピンのエネルギー準位の変化を観測します。このとき、ゼーマン相互作用によってリフトされることで異なるエネルギー準位が交差するような磁場を与えると、蛍光収率が大幅に変化することがあります。この現象を**磁場効果 (magnetic field effect; MFE)** と呼びます。図 1-10 にラジカル対のエネルギー準位図を示しました。電子スピン共鳴の文脈ではエネルギーを mT 単位で表すことが多いです。これは本来磁場の強さの単位ですが、磁場が電子に与えるゼーマン相互作用によりエネルギーへ換算されます。したがって、 J や D のエネルギー量を mT 単位で表すときは、磁気回転比とプランク定数の積 $\gamma_e \hbar$ で割ることで換算できます。特に $\hbar = 1$ として省略されることも多いので注意が必要です。

一般にスピン多重度の異なる電子準位間で遷移が起きるためには、原子核ス

ピンとの相互作用が必要です。^{†29} ラジカル対問題の文脈では**超微細相互作用 (hyperfine interaction)** は特に原子核スピンと電子スピンの相互作用を表し、次式で与えられます。

$$\hat{H}_A = \hat{\mathbf{S}}^\top \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} \quad (1.121)$$

ここで、 $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{3 \times 3}$ は超微細結合定数です。

これらの相互作用をふまえて、ラジカル対のハミルトニアンは次式で与えられます。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{tot}} &= H_Z + H_J + H_D + H_A \\ H_Z &= -B^\top \left(\gamma_e \sum_{i=1}^2 \hat{\mathbf{S}}_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_i} \gamma_n^{i,j} \hat{\mathbf{I}}_{i,j} \right) \\ H_J &= -2J \hat{\mathbf{S}}_1^\top \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \\ H_D &= \hat{\mathbf{S}}_1^\top \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \\ H_A &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_i} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{A}_{i,j} \cdot \hat{\mathbf{I}}_{i,j} \end{aligned} \quad (1.122)$$

原子核スピンの磁気回転比は電子スピンのそれよりも 1000 倍程度小さいですから、原子核スピン間の超微細相互作用は通常無視されます。さらに、 $I > 1$ の原子核スピンの四極子相互作用も通常無視されます。また、ゼーマン相互作用の g 因子も本来は異方性をもちますが、低磁場領域では $\mathbf{A}, \mathbf{D}$ の異方性と比較して小さいため、等方的 (isotropic) な磁気回転比として扱うことが多いです。

スピン選択的な緩和を考えるときは、**ハバーコーン (Haberkorn) 模型**を考えます。[28] ハバーコーン模型は次の歪エルミート演算子で与えられます。

$$\hat{H}_K = -\frac{i\hbar}{2} (k_S \hat{P}_S - k_T \hat{P}_T) \quad (1.123)$$

ここで、 k_S, k_T はスピン選択的な緩和率です。時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}_K \psi \quad (1.124)$$

の両辺を $i\hbar$ で割ると、

^{†29} 他にも、電子のスピン軌道結合 (spin-orbit coupling) や g 因子の相違などによって、異なるスピン多重度間の遷移が誘発されますが、ラジカル対を構成するような有機分子の場合、原子核スピンの寄与が支配的です。

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{1}{2}(k_S\hat{P}_S - k_T\hat{P}_T)\psi \quad (1.125)$$

となります。この方程式を解くと、

$$|\psi(t)|^2 = \exp(-(k_S + k_T)t) |\psi(0)|^2 \quad (1.126)$$

となることから、 k_S と k_T が速度定数と対応していることが確認できます。そして特に、 $k = k_S = k_T$ のときは、 $\hat{H}_K \propto \hat{1}$ となり、ハミルトニアンと可換になるので、計算結果に $\exp(-kt)$ という因子を乗じているのと等価です。

1.5. 周波数領域と時間領域の双対性

時間依存シュレディンガー方程式による量子動力学と、時間非依存シュレディンガー方程式による固有状態計算は表裏一体の関係にあります。すなわち、時間発展方程式を解くことによって、固有エネルギーを推定することもできます。時間非依存計算における静的な観測量は、固有エネルギーや固有状態波動関数の密度、重なり積分、期待値などの量になります。時間依存計算の場合も同様に、時間変数 t の自由度をもった、密度、重なり積分、期待値などでもよいです。時間依存計算の場合は、この他に、相関関数を計算することで時間非依存系との対応を見出すこともできます。まず、量子力学の教科書に登場する、フェルミの黄金律を思い出してみましょう。この式は、一次の時間依存摂動理論から導出される遷移確率を与える式であり、次式で与えられます。

$$T_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{V} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (1.127)$$

ここで、 $\hat{V}$ は周波数 ω で振動する摂動演算子 (例えば、双極子演算子 $\hat{\mu} \cdot E$) で ψ_f, ψ_i はそれぞれ終状態と始状態の波動関数で、 E_f, E_i はそれぞれの固有エネルギーです。さらに、吸収スペクトル強度は次の式で表現できます。^{†30}

$$I(\omega) = \frac{\pi\omega}{3c\epsilon_0\hbar^2} \sum_n |\langle \psi_n | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_n + E_i) \quad (1.128)$$

この値は時間非依存計算によって、固有対 (E_n, ψ_n) をすべて求め、初期状態 ψ_i を固有状態で展開して評価することも可能です。しかしながら、高エネルギー吸収などをみようとした場合は、クリロフ部分空間法で下の固有状態から順に計算する必要があり、骨の折れる計算となります。特に低周波振動を多数含む場合は、低エネルギー

†30 気相や液相では自由回転しているため3成分の双極子モーメントは平均化されるため、 $\frac{1}{3}$ 倍される。入射平面波の時間平均強度が $\frac{1}{2}c\epsilon_0 E_0^2$ となるため、その規格化の都合で電場強度の2乗が消え、分母に $c\epsilon_0$ が現れる。本質的なのはパワースペクトルにエネルギーを乗じたものが吸収スペクトル強度に比例するという点である。

準位の数が増大で現実的ではありません。一方で、時間領域において時間依存シュレディンガー方程式を解くことによって、吸収強度や遷移確率を評価することもできます。まず、次式で与えられる波動関数 Ψ のパワースペクトル (power spectrum) 関数を考えてみましょう。

$$\sigma(E) = \langle \Psi | \delta(E - \hat{H}) | \Psi \rangle \quad (1.129)$$

ここで、 $\delta(E - \hat{H})$ はデルタ関数で、 E はエネルギーです。いま、 Ψ が $\hat{H}$ の固有状態 $|\psi_i\rangle$ の線形結合で表されているとき、

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i |\psi_i\rangle \quad (1.130)$$

となるから、

$$\sigma(E) = \sum_{i=1}^n |c_i|^2 \delta(E - E_i) \quad (1.131)$$

となります。つまり、エネルギー E の状態の重みの関数として表現できます。デルタ関数のフーリエ変換表示

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \quad (1.132)$$

を代入してみましょう。

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi | e^{i(E - \hat{H})t} | \Psi \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iEt} \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iEt} a(t) \end{aligned} \quad (1.133)$$

これは、**自己相関関数 (autocorrelation function)** $a(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$ の逆フーリエ変換になっています。特に、原子核波束動力学など、ハミルトニアンおよび初期状態が実である場合は、以下のような変形により、時刻 $\frac{t}{2}$ までの情報で時刻 t の自己相関関数を評価することができます。

$$\begin{aligned}
a(t) &= \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \\
&= \langle \Psi(0) | \exp(-i\hat{H}t) | \Psi(0) \rangle \\
&= \left\langle \Psi(0) \left| \exp\left(-i\hat{H}\frac{t}{2}\right) \exp\left(-i\hat{H}\frac{t}{2}\right) \right| \Psi(0) \right\rangle \\
&= \left\langle \left(\exp\left(-i\hat{H}\frac{t}{2}\right) \Psi(0) \right)^* \left| \exp\left(-i\hat{H}\frac{t}{2}\right) \Psi(0) \right\rangle \right. \quad (\because \hat{H}^\dagger = \hat{H}^*, \Psi(0) = \Psi(0)^*) \\
&= \left\langle \Psi\left(\frac{t}{2}\right)^* \left| \Psi\left(\frac{t}{2}\right) \right\rangle \right\rangle
\end{aligned} \tag{1.134}$$

非平衡系では自己相関は十分な時間発展後に消失し、ゼロになりますが、振動状態などの場合は自己相関は周期的に振動することになります。このようなとき、 $t \in (-\infty, \infty)$ での積分は困難になります。そこで実用的には以下の条件を満たす窓関数 $g(t)$ を導入します。

$$0 \leq g(t) \leq 1, g(0) = 1, g(t) = 0 \text{ for } |t| > T, g(t) = g(-t) \tag{1.135}$$

例えば、

$$g(t) = \cos^2\left(\frac{\pi t}{2T}\right) \theta(T - |t|) \tag{1.136}$$

などがよく用いられます。このとき、パワースペクトルは

$$a(-t) = \langle \Psi(0) | e^{i\hat{H}t} | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(0) \rangle = [a(t)]^* \tag{1.137}$$

の関係から

$$\begin{aligned}
\sigma_g(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-T}^T dt g(t) a(t) e^{iEt} \\
&= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\int_0^T dt g(t) a(t) e^{iEt} \right]
\end{aligned} \tag{1.138}$$

と表現できます。ですから

$$\begin{aligned}
& \sum_n |\langle \psi_n | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_n + E_i) \\
&= \sum_n \langle \psi_i | \hat{\mu}^\dagger | \psi_n \rangle \delta(\hbar\omega + E_i - E_n) \langle \psi_n | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \\
&= \langle \psi_i | \hat{\mu}^\dagger \delta(\hbar\omega + E_i - \hat{H}) \hat{\mu} | \psi_i \rangle \\
&= \langle \psi_\mu | \delta(\hbar\omega + E_i - \hat{H}) | \psi_\mu \rangle \\
&= \sigma_{\psi_\mu}(\hbar\omega + E_i)
\end{aligned} \tag{1.139}$$

の形になります。ここで、 $\psi_\mu = \hat{\mu} \psi_i$ で、 $\sigma_{\psi_\mu}(E) = \langle \psi_\mu | \delta(E - \hat{H}) | \psi_\mu \rangle$ です。したがって、以下のような方針で吸収スペクトルを評価することができます。重要なのは、この計算では $\sum_n$ が消えていることからわかる通り、すべての固有状態を明示的に計算する必要がないことです。

1. 変分最適化などによって基底状態 ψ_i とそのエネルギー E_i を求める。
2. 双極子演算子 $\hat{\mu}$ を用意する。
3. 双極子演算子を作用させた状態 ψ_μ を時刻 0 の波動関数として用意する。
4. ψ_μ を時間依存シュレディンガー方程式にしたがって時間発展させる。
5. このとき自己相関関数 $a(t) = \langle \psi_\mu(0) | \psi_\mu(t) \rangle = \langle \psi_\mu(\frac{t}{2}) | \psi_\mu(\frac{t}{2}) \rangle$ を評価する。
6. 自己相関関数を逆フーリエ変換してパワースペクトル $\sigma_{\psi_\mu}(E)$ を得る。(必要に応じて窓関数をかける。)
7. パワースペクトル関数を基底状態のエネルギー E_i 分だけシフトする。
8. シフトしたパワースペクトル関数に周波数を乗じたものが吸収スペクトル強度に比例する。

1.6. ヒルベルト空間からリウヴィル空間へ

前節で述べた物理量の計算は基底状態の波動関数や、それに双極子演算子を作用させた状態を単一の初期状態として考えており、その一つの量子軌跡を考慮していました。有限温度における統計平均や多数の量子状態測定を必要とする場合などは、複数の波動関数の軌跡を考慮する必要があります。このような計算においては、**純粋状態 (pure-state)** の波動関数ではなく、**混合状態 (mixed-state)** を表す**密度行列 (density matrix)** ρ を用います。密度行列は、純粋状態 $|\psi\rangle$ に対して

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \tag{1.140}$$

で与えられます。一方で、混合状態は複数の純粋状態 $|\psi_i\rangle$ の統計的混合として

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.141)$$

で与えられます。ここで、 p_i は各純粋状態の確率であり、 $\sum_i p_i = 1$ を満たします。例えば、逆温度 β での熱平衡密度行列は

$$\rho = \frac{\exp(-\beta \hat{H})}{Z} \quad (1.142)$$

$$Z = \text{tr}(\exp(-\beta \hat{H}))$$

で与えられます。これは密度行列の基底として、ハミルトニアンエネルギー固有状態を選べば、

$$\rho \propto \sum_{i=1}^N \exp(-\beta E_i) |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1.143)$$

のようなボルツマン重み付きの密度行列になることから確認できます。

密度行列の時間発展は、**フォンノイマン・リウヴィル (von Neumann–Liouville) 方程式**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [\hat{H}, \rho] \quad (1.144)$$

で与えられます。ここで、 $[A, B] = AB - BA$ は交換子です。この方程式は、時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (1.145)$$

から以下のように導出されます。

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (|\psi\rangle \langle \psi|) \\ &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle \right) \langle \psi| + |\psi\rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi| \right) \\ &= \hat{H} |\psi\rangle \langle \psi| - |\psi\rangle \langle \psi| \hat{H} \\ &= [\hat{H}, \rho] \end{aligned} \quad (1.146)$$

密度行列の時間発展は、**完全正值トレース保存写像 (completely positive trace-**

preserving map; CPTP map) として表現されます。^{†31} リウヴィル空間での数値計算は以下の関係式を用いることで、密度行列をベクトル化し、ベクトル化した密度行列に対して交換子を線形演算子に変換することで行うことができます。

$$\text{vec}(A\rho B) = B^\top \otimes A \text{vec}(\rho) \quad (1.147)$$

例えば、

$$\text{vec}([\hat{H}, \hat{\rho}]) = (\mathbb{1} \otimes \hat{H} - \hat{H}^\top \otimes \mathbb{1}) \text{vec}(\hat{\rho}) \quad (1.148)$$

となりますから、

$$\hat{\mathcal{L}} = \mathbb{1} \otimes \hat{H} - \hat{H}^\top \otimes \mathbb{1} \quad (1.149)$$

と定義すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{vec}(\rho) = \hat{\mathcal{L}} \text{vec}(\rho) \quad (1.150)$$

の形に帰着され、これは時間依存シュレディンガー方程式の形になっています。ここで

$$\text{vec}(\rho) = [\rho_{11} \ \rho_{12} \ \cdots \ \rho_{1N} \ \rho_{21} \ \rho_{22} \ \cdots \ \rho_{2N} \ \cdots \ \rho_{N1} \ \rho_{N2} \ \cdots \ \rho_{NN}]^\top \quad (1.151)$$

のように密度行列の要素を平坦化したものを $\text{vec}(\rho)$ としました。ただし、ベクトル化された ρ の大きさは ψ の大きさの二乗ですから、次元の呪いに対してさらに敏感になることに注意が必要です。

また演算子 $\hat{O}$ の期待値は次のような関係式で与えられます。

$$\langle \hat{O} \rangle(t) = \sum_{i=1}^N p_i \langle \psi_i(t) | \hat{O} | \psi_i(t) \rangle = \text{tr}(\hat{\rho}(t) \hat{O}) \quad (1.152)$$

これは N 本の量子軌跡の重み付き平均期待値とみなせます。

実は、純粋状態も熱浴と見做した自由度について**部分対角和 (partial trace)** をとることで混合状態として表現できます。すなわち、熱浴自由度と系自由度をもつ純粋状態の波動関数

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij} |S\rangle_i |B\rangle_j \quad (1.153)$$

の密度行列について、熱浴の自由度に関して部分対角和をとると

^{†31} 密度行列がエルミート行列で固有値が非負であること、対角和が保存することに加えてアフィン性 $\rho(0) = p\rho_1(0) + (1-p)\rho_2(0) \Rightarrow \rho(t) = p\rho_1(t) + (1-p)\rho_2(t)$ も成立します。**完全正値**とは、これに加えて任意の補助系を加えた合成系 ρ_{AB} において $\Gamma_A \otimes \mathbb{1}_B$ のような写像を施しても固有値が非負であることを指します。

$$\begin{aligned}
\rho &= \text{tr}_B \left[\sum_{i,j,k,l} c_{ij} c_{kl}^* |S\rangle_i |B\rangle_j \langle S|_k \langle B|_l \right] \\
&= \sum_{i,k} p_{ik} |S\rangle_i \langle S|_k \\
p_{ik} &= \sum_j c_{ij} c_{kj}^*
\end{aligned} \tag{1.154}$$

となり、混合状態として表現できます。特にこうした密度行列を縮約密度行列 (reduced density matrix; RDM) と呼びます。^{†32}

余談: 二準位系におけるブロッホ球と純粋状態と混合状態

二準位系の任意の密度行列, すなわち, トレースが1の 2×2 のエルミート行列 $\hat{\rho}$ は三つの観測変数 $\langle \sigma_x \rangle, \langle \sigma_y \rangle, \langle \sigma_z \rangle$ を用いて

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} (\hat{1} + \langle \sigma_x \rangle \hat{\sigma}_x + \langle \sigma_y \rangle \hat{\sigma}_y + \langle \sigma_z \rangle \hat{\sigma}_z) \tag{1.155}$$

の形で表現できます。ここで、純粋状態の場合

$$\langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2 = 1 \tag{1.156}$$

となり、ブロッホ球の表面上にあり、混合状態の場合は

$$\langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2 < 1 \tag{1.157}$$

となり、ブロッホ球の内部にあることを確認します。例えば、 $\hat{\rho}$ が

$$\hat{\rho} = \begin{bmatrix} p & 0 \\ 0 & 1-p \end{bmatrix} \tag{1.158}$$

のように記述できる場合,

$$\text{tr}(\hat{\rho}^2) = p^2 + (1-p)^2 = 2p^2 - 2p + 1 \tag{1.159}$$

^{†32} 電子状態計算ではクーロン積分や交換積分などの二電子積分を 2RDM と呼ぶことがあります³, これは第二量子化演算子の作用しない軌道に関しては周辺化していることに由来します。

となりますが、一方で

$$\begin{aligned}\mathrm{tr}(\hat{\rho}^2) &= \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2) \\ (\because \hat{\sigma}_a \hat{\sigma}_b &= \delta_{ab} \mathbb{1} + i\varepsilon_{abc} \hat{\sigma}_c, \mathrm{tr}(\hat{\sigma}_a) = 0, \mathrm{tr}(\hat{\mathbb{1}}) = 2)\end{aligned}\quad (1.160)$$

とも記述できますから

$$\begin{aligned}p^2 - p + \frac{1}{4}(1 - (\langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2)) &= 0 \\ \therefore p &= \frac{1 \pm \sqrt{\langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2}}{2}\end{aligned}\quad (1.161)$$

より、確かに $\langle \sigma_x \rangle^2 + \langle \sigma_y \rangle^2 + \langle \sigma_z \rangle^2 = 1$ のとき $p = 0, 1$ となり純粋状態になっていることが確認できます。よく混同されがちな波動関数の重ね合わせ状態について考えてみます。

$$|\psi\rangle = e^{i\frac{\delta}{2}} \left[\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} |\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} |\downarrow\rangle \right] \quad (1.162)$$

に関する密度行列は

$$\begin{aligned}\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| &= \begin{bmatrix} \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) & \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i(\delta+\varphi)} \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\varphi} & \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \cos(\theta) & \sin(\theta) e^{i\varphi} \\ \sin(\theta) e^{-i\varphi} & 1 - \cos(\theta) \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (1.163)$$

となります。一方で

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \langle \sigma_z \rangle & \langle \sigma_x \rangle + i\langle \sigma_y \rangle \\ \langle \sigma_x \rangle - i\langle \sigma_y \rangle & 1 - \langle \sigma_z \rangle \end{bmatrix} \quad (1.164)$$

ですから

$$\begin{aligned}\langle\sigma_x\rangle^2 + \langle\sigma_y\rangle^2 + \langle\sigma_z\rangle^2 &= (\sin(\theta)\cos(\varphi))^2 + (\sin(\theta)\sin(\varphi))^2 + \cos^2(\theta) \\ &= 1\end{aligned}\quad (1.165)$$

となり重ね合わせ状態 (純粋状態) がブロッホ球の表面上にあることが確認できます。この議論は $S = \frac{1}{2}$ のスピンの系に限らず任意の二準位系について成り立ちます。

1.7. 変分法と時間発展と厳密対角化

基底と解くべき問題の解像度が上がってきましたが、もう一度抽象化して、ここでは、有限次元で基底展開された波動関数のエネルギー準位や時間発展を厳密に求める方法を考えます。規格化された試行波動関数 ψ のエネルギー期待値は

$$\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int d\tau \psi^* \hat{H} \psi \quad (1.166)$$

で与えられます。 ψ を真の基底状態に近づけるためには、エネルギー期待値を最小化するような ψ を求めればよいです。^{†33} いま、 $|\psi\rangle$ が n 個の**規格直交基底 (orthonormal basis)** で展開されているとします。^{†34}

$$\begin{aligned}|\psi\rangle &= C_1|\sigma_1\rangle + C_2|\sigma_2\rangle + \dots + C_n|\sigma_n\rangle \\ |C_1|^2 + |C_2|^2 + \dots + |C_n|^2 &= 1\end{aligned}\quad (1.167)$$

式 (1.166) を最小化するような複素数 C_i の組は、

$$H_{ij} = \langle \sigma_i | \hat{H} | \sigma_j \rangle \quad (1.168)$$

を行列要素とする表現行列の固有値問題を解くことで求められます。 $H_{ij} \in \mathbb{C}^{n \times n}$ の固有対 $(E_i, |\psi_i\rangle)$ について固有値が昇順に並んでいるとすると、 $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$ が基底状態の波動関数であり、 E_0 が基底エネルギーに対応します。また任意の励起状態も同時に得られます。時間依存シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi \quad (1.169)$$

もまた、対角化によって解くことができます。式 (1.169) の解は

†33 励起状態は、より下の励起状態および基底状態の直交補空間の中で再びエネルギー期待値を最小化するように再帰的に計算できます。

†34 簡単のため、規格直交性 $\langle \sigma_i | \sigma_j \rangle = \delta_{ij}$ を仮定しますが、電子状態計算において原子核位置を中心とするガウス型基底を用いる場合は、重なり積分も考慮する必要があります。

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}t\right)|\psi(0)\rangle \quad (1.170)$$

与えられるから、時間推進演算子 (propagator) $U(t) = \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}t\right)$ を有限次元で評価できればよいです。行列指数関数の定義は以下の通りです。

$$\exp(A) = I + A + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^k}{k!} \quad (1.171)$$

前処理として、 A を対角化して $A = V^\dagger \Lambda V$ と表すと、

$$A^k = V^\dagger \Lambda V V^\dagger \Lambda V \cdots V^\dagger \Lambda V = V^\dagger \Lambda^k V \quad (1.172)$$

であるから、恒等演算子の分解 (resolution of identity; RI) $\hat{1} = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$ を時間推進演算子の前後に挿入すると、

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= U(t)|\psi(0)\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n |\psi_i\rangle\langle\psi_i| U(t) \sum_{j=1}^n |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \psi(0)\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n |\psi_i\rangle \exp\left(\frac{E_i}{i\hbar}t\right) \sum_{j=1}^n \delta_{ij} \langle\psi_j|\psi(0)\rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{E_i}{i\hbar}t\right) c_i(0) |\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (1.173)$$

のように評価できます。つまり、任意の時刻 t における波動関数 $|\psi(t)\rangle$ は、初期波動関数 $|\psi(0)\rangle$ の各固有状態成分 $c_i(0) = \langle\psi_i|\psi(0)\rangle$ の時間発展の和として表されます。また、波動関数の時間発展は**時間依存変分原理 (time-dependent variational principle; TDVP)**

$$\left\langle \delta\psi \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \psi \right\rangle = 0 \quad (1.174)$$

に基づいて、変分的に求めることもできます。いま、波動関数が時間に依存しない規格直交基底 $|\sigma_i\rangle$ の線形結合で表されるとします。

$$|\psi\rangle = c|\sigma\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |\sigma_i\rangle \quad (1.175)$$

このとき、波動関数の変分は

$$|\delta\psi\rangle = \delta c |\sigma\rangle \quad (1.176)$$

で与えられるから、式 (1.174) は

$$\delta c^\dagger (i\hbar \dot{c} - Hc) = 0 \quad (1.177)$$

となり、任意の $\delta c^\dagger$ に対して成立するためには、

$$i\hbar \dot{c} = Hc \quad (1.178)$$

を満たす必要があります。ただし、 H は $\hat{H}$ の基底 $|\sigma_i\rangle$ による表現行列です。この運動方程式を解くことによって、波動関数の時間発展を求めることができます。さて、厳密解は、表現行列の対角化により得られると述べました。しかし、ヒルベルト空間の大きさ n は自由度に対して指数関数的に増大するうえ、対角化の計算量は一般に $\mathcal{O}(n^3)$ です。一方で、すべての励起状態が必要ない場合であったり、あるいは任意の時刻 t の時間発展が必要ない場合は、例えば、試行ベクトル c と表現行列の作用素 H の積 $\mathcal{O}(n^2)$ の反復計算によって、基底状態や低励起状態、あるいは短時間ステップ幅での時間発展を対角化なしで効率的に求めることができます。また、対角化は一般に表現行列の全要素を必要としますが、変分的手法から導出される反復法では、作用素と試行ベクトルの積 Hc のみを評価できればよいため、後述するテンソルネットワークの圧縮性を活かした効率的な計算も可能となります。

1.8. クリロフ部分空間法

クリロフ (Krylov) 部分空間法はモンテカルロ (Monte Carlo) 法や高速フーリエ変換 (fast Fourier transform; FFT) と並び 20 世紀を代表する 10 大アルゴリズムの一つに数えられます。クリロフ部分空間法は主に、巨大な疎行列 A の固有値問題 $A = P^{-1}\Lambda P$ や線形方程式 $Ax = b$ を反復法により効率良く解くために用いられます。特に、量子多体系においては、ハミルトニアン H_{ij} は一般に非常に大きな疎行列となるうえ、我々の興味のある物理は基底状態といくつかの低エネルギー励起状態に限られるため、クリロフ部分空間法が非常に有効です。また、クリロフ部分空間法は作用素と試行ベクトルの積を繰り返し計算するだけで済むため、次章で述べるテンソルネットワークの変分最適化や時間発展に際しても、作用素の全成分を明示的に計算する必要がないというメリットがあります。

1.8.1. レイリー・リッツ法

レイリー・リッツ (Rayleigh–Ritz) 法は、部分空間内で固有対を近似的に求めるクリロフ部分空間法の基礎となる手法です。いま適当な $n \times n$ の行列 H の $m (< n)$ 本の固有ベクトル $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m$ に対して、 $n \times m$ の行列

$$\Psi = [\psi_1 \ \psi_2 \ \cdots \ \psi_m] \quad (1.179)$$

を考えます。このとき

$$H[\psi_1 \ \psi_2 \ \cdots \ \psi_m] = [\psi_1 \ \psi_2 \ \cdots \ \psi_m] \begin{bmatrix} E_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & E_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & E_m \end{bmatrix} \quad (1.180)$$

$$\therefore H\Psi = \Psi E$$

が成立します。いま, Ψ を長さ n の m 本の規格直交ベクトル $v_1, v_2, \dots, v_m$ の空間

$$V = [v_1 \ v_2 \ \cdots \ v_m] \quad (1.181)$$

と適当な $m \times m$ の回転行列 U を用いて

$$\Psi = VU \quad (1.182)$$

と表します。このとき, 式 (1.180) は

$$\begin{aligned} HVU &= VUE \\ \therefore V^\dagger HVU &= UE \\ \therefore \tilde{H}U &= UE \end{aligned} \quad (1.183)$$

となります。ここで, $\tilde{H}$ は H の V による部分空間への射影であり, $m \times m$ の小さな行列です。この式は, 式 (1.180) において $H \rightarrow \tilde{H}, \Psi \rightarrow U$ と置き換えたものと同じ形をしています。つまり, もし仮に, $\tilde{H}$ の固有値が E となるような都合の良い射影 V を見つけることができれば, $\tilde{H}$ の固有値問題を解くことで, U, E を求めることができ, $\Psi = VU$ によって元の固有ベクトルも復元できます。この都合の良い射影 V の構成法こそ, クリロフ部分空間法による対角化です。次節で H の最大あるいは最小固有値を求める場合を例に, クリロフ部分空間が都合の良い射影 V となる理由を示します。

1.8.2. べき乗法からクリロフ部分空間へ

べき乗法 (power method) は, 行列の絶対値が最大となる固有値および, その固有ベクトルを求めるための反復法です。具体的には, 初期ベクトル v_0 を与えられたとき, 次のように反復を行います。

1. $\tilde{v}_{k+1} = Av_k$ を計算します。
2. $v_{k+1} = \frac{\tilde{v}_{k+1}}{|\tilde{v}_{k+1}|}$ と規格化します。
3. 収束するまで 1.2. を繰り返します。収束したときの v_k が最大固有値に対応する固有ベクトルの近似となります。

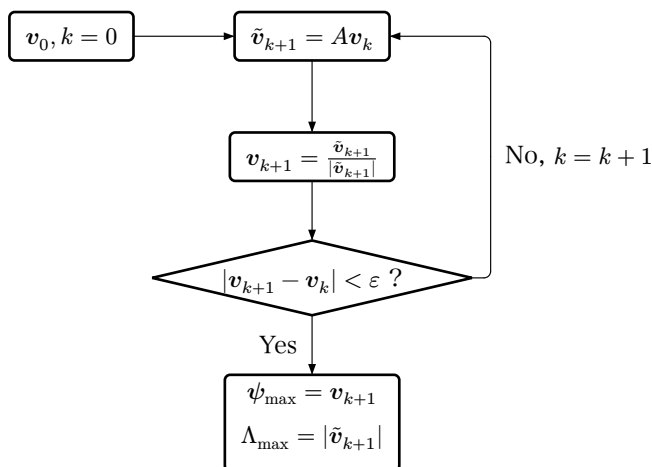


図 1-11 べき乗法

簡単に理由を示すと、初期ベクトルが

$$v_0 = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad (1.184)$$

と A の固有ベクトル ψ_i の線形結合で表されていたとき、

$$\begin{aligned}
 v_k &\propto (A_k)^k v_0 = \sum_{i=1}^n c_i \Lambda_i^k \psi_i \\
 &= \Lambda_{\max}^k \left(c_{\max} \psi_{\max} + \sum_{i \neq \max} c_i \left(\frac{\Lambda_i}{\Lambda_{\max}} \right)^k \psi_i \right) \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \Lambda_{\max}^k c_{\max} \psi_{\max}
 \end{aligned} \quad (1.185)$$

となるから、規格化された v_k は A の最大固有値に対応する固有ベクトル $\psi_{\max}$ に収束し、 $A \psi_{\max} = \Lambda_{\max} \psi_{\max}$ となるから、最大固有値は $\Lambda_{\max} = |A \psi_{\max}|$ と評価できます。したがって、この手法は、特にノルムが最大の固有値が他の固有値よりも大きく離れている場合に有効です。また、固有状態は作用素の対角シフト $A' = A - \sigma I$ を用いることで、収束速度を改善したり、最小固有値を狙い撃ちして、求めることもできます。また、特定のスペクトル領域 σ を狙い撃ちするには、対角シフトした作用素の逆行列 $(A - \sigma I)^{-1}$ に対してべき乗法を適用することで、 σ に最も近い固有値を求めることができます。

虚時間発展 (imaginary time propagation) 法もまた、べき乗法の一種とみなすことができ、時間依存シュレディンガー方程式を時間ステップ幅 $-i\Delta t$ で更新します。

$$\begin{aligned}
 |v(i\Delta t)\rangle &= \exp\left(-\frac{A}{\hbar}\Delta t\right)|v(0)\rangle \\
 &= \sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{\Lambda_i}{\hbar}\Delta t\right)c_i|\psi_i\rangle \\
 &= \exp\left(-\frac{\Lambda_{\min}}{\hbar}\Delta t\right)\left(c_{\min}|\psi_{\min}\rangle + \sum_{i \neq \min} \exp\left(-\frac{\Lambda_i - \Lambda_{\min}}{\hbar}\Delta t\right)c_i|\psi_i\rangle\right) \\
 &\xrightarrow{\Delta t \rightarrow \infty} \exp\left(-\frac{\Lambda_{\min}}{\hbar}\Delta t\right)c_{\min}|\psi_{\min}\rangle
 \end{aligned} \tag{1.186}$$

すると、規格化された時刻 $i\Delta t$ における状態は A の最小固有値に対応する固有ベクトル $|\psi_{\min}\rangle$ に収束します。^{†35} また、べき乗法は部分空間が 1 次元 $\text{span}\{A^k v_0\}$ であるレイリー・リッツ法とも解釈できます。

クリロフ部分空間は、べき乗法を広げた部分空間であり、

$$\mathcal{K}_n(A, v) = \text{span}\{v, Av, A^2v, \dots, A^{n-1}v\} \tag{1.187}$$

で定義され、最大固有値だけでなく、いくつかの周辺の固有値も同時に求めることができます。

1.8.3. アーノルディ過程

アーノルディ (Arnoldi) 過程は、クリロフ部分空間の基底を直交化しながら生成する手法であり、特に量子多体系においては、ハミルトニアンの変換行列が非エルミート行列、エルミート行列を問わず適用できます。最終的には

$$\mathcal{K}_n(\hat{A}, v_0) = \text{span}\{v_0, \hat{A}v_0, \hat{A}^2v_0, \dots, \hat{A}^{n-1}v_0\} = \text{span}\{v_0, v_1, \dots, v_{n-1}\} \tag{1.188}$$

を用意することが目標です。ここで、 v_i と v_j は規格直交しています。まず、規格化された初期ベクトル v_0 から始めます。このとき、

$$\mathcal{K}_1(\hat{A}, v_0) = \text{span}\{v_0\} \tag{1.189}$$

^{†35} 虚時間発展法は、基底状態を求めるのみならず、有限温度状態を求める際に $\exp(-\beta H)$ の作用を効率的に評価するためにも用いられます。

です。次に、作用素 $\hat{A}$ とすでに用意されたクリロフ基底 v_0 の積 $\tilde{v}_1 = \hat{A}v_0$ を計算します。このとき、クリロフ部分空間は

$$\mathcal{K}_2(\hat{A}, v_0) = \text{span}\{v_0, \tilde{v}_1\} \quad (1.190)$$

に広がります。ここで、 $\tilde{v}_1$ は v_0 は直交していませんから、グラム・シュミット直交化を行います。すなわち、 $\tilde{v}_1$ から v_0 の $\tilde{v}_1$ 方向への射影、すなわち $\langle v_0 | \tilde{v}_1 \rangle$ を引いて規格化したものを v_1 とします。

$$\tilde{v}_1 \xrightarrow{\text{orthogonalise}} \tilde{v}_1 - \langle v_0 | \tilde{v}_1 \rangle v_0 \xrightarrow{\text{normalise}} v_1 \quad (1.191)$$

ここで、内積を $h_{1,1} = \langle v_0 | \tilde{v}_1 \rangle = \langle v_0 | \hat{A}v_0 \rangle$ と表すことにします。また、規格化したときの係数を $h_{2,1} = |\tilde{v}_1 - h_{1,1}v_0|$ と表すことにします。このとき、 v_0 と v_1 は規格直交しており、

$$\mathcal{K}_2(\hat{A}, v_0) = \text{span}\{v_0, v_1\} \quad (1.192)$$

と書けます。また、

$$\hat{A}v_0 - h_{1,1}v_0 = h_{2,1}v_1 \Leftrightarrow \hat{A}v_0 = h_{1,1}v_0 + h_{2,1}v_1 \quad (1.193)$$

の関係から、

$$\begin{bmatrix} v_0^\dagger \\ v_1^\dagger \end{bmatrix} \hat{A}[v_0] = \begin{bmatrix} h_{1,1} \\ h_{2,1} \end{bmatrix} \quad (1.194)$$

となります。

同様に、作用素 $\hat{A}$ とクリロフ基底 v_1 の積 $\tilde{v}_2 = \hat{A}v_1$ を計算し、グラム・シュミット直交化を行い、 v_2 を得ます。

$$\hat{A}v_1 - h_{2,1}v_0 - h_{2,2}v_1 = h_{3,2}v_2 \quad (1.195)$$

の関係から、

$$\begin{bmatrix} v_0^\dagger \\ v_1^\dagger \\ v_2^\dagger \end{bmatrix} \hat{A}[v_0 \ v_1] = \begin{bmatrix} h_{1,1} & h_{2,1} \\ h_{2,1} & h_{2,2} \\ 0 & h_{3,2} \end{bmatrix} \quad (1.196)$$

となります。

この操作を繰り返すことで、最終的には

$$\hat{A}[v_0, v_1, \dots, v_n] = [v_0, v_1, \dots, v_{n+1}] \begin{bmatrix} h_{1,1} & h_{1,2} & \dots & h_{1,n-1} & h_{1,n} \\ h_{2,1} & h_{2,2} & \dots & h_{2,n-1} & h_{2,n} \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & h_{n,n-1} & h_{n,n} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & h_{n+1,n} \end{bmatrix} \quad (1.197)$$

$$\Leftrightarrow V_{n+1}^\dagger \hat{A} V_n = H_{n+1,n}$$

を得ます。ここで、グラム・シュミット直交化のときに計算した、内積を格納した行列 H は**ヘッセンベルグ行列 (Hessenberg matrix)** とよばれ、式 (1.197) からわかるように、ヘッセンベルグ行列は、作用素 $\hat{A}$ をクリロフ部分空間に射影した行列にもなっています。つまり、 $\hat{A}$ に関する固有値問題を解く際は、ヘッセンベルグ行列を代わりに解き、得られた固有ベクトルをレイリー・リッツ法の式 (1.183) と同様に V によって復元して上げればよいです。**Algorithm 1-1** に V_n と $H_{n+1,n}$ を求めるアルゴリズムを示します。

Algorithm 1-1 アーノルド過程

```

1: procedure Arnoldi( $\hat{A}, v_0, n, \varepsilon$ )
2:   for  $k \in 1, 2, \dots, n$  do
3:     ▷ Extend Krylov space
4:      $\tilde{v}_k \leftarrow \hat{A}v_{k-1}$ 
5:     ▷ Gram-Schmidt Orthogonalisation
6:     for  $i \in 1, 2, \dots, k-1$  do
7:       ▷ この内積計算は独立なので並列化可能
8:        $h_{i,k} \leftarrow \langle v_i | \tilde{v}_k \rangle$ 
9:     end
10:    for  $i \in 1, 2, \dots, k-1$  do
11:       $\tilde{v}_k \leftarrow \tilde{v}_k - h_{i,k}v_i$ 

```

```

12:   end
13:    $h_{k+1,k} \leftarrow |\tilde{v}_k|$ 
14:    $v_{k+1} \leftarrow \frac{\tilde{v}_k}{h_{k+1,k}}$ 
15: end
16: return  $\{v\}, \{h\}$ 
17: end

```

1.8.4. ランチョス法による基底状態計算

ランチョス (Lanczos) 法は、アーノルディ過程のエルミート行列に特化した手法であり、量子多体系における基底状態計算に広く用いられています。作用素がエルミート行列である場合、式 (1.197) に示したようにヘッセンベルグ行列もまたエルミート行列になります。ヘッセンベルグ行列の $h_{i,j} (i > j + 1)$ はゼロなので、エルミート行列であるとき $h_{i,j} (j > i + 1)$ もまたゼロになります。また、エルミート行列の対角成分は実数なので、 $h_{i,i} =: \alpha_i$ は実数です。さらに、ヘッセンベルグ行列の $h_{i+1,i}$ はベクトルのノルムで定義されていたので、これも実数になります。したがって、ヘッセンベルグ行列がエルミート行列であるとき、 $h_{i+1,i} = h_{i,i+1} =: \beta_i$ もまた実数になります。^{†36} したがって、 $\hat{A}$ がエルミート行列であるとき、ヘッセンベルグ行列 H_n は帯成分に α_i, β_i をもつ実対称三重対角行列になります。**Algorithm 1-2** にランチョス法によるエルミート作用素 $\hat{A}$ の固有値問題を解くアルゴリズムを示します。

Algorithm 1-2 ランチョス法

```

1: procedure Lanczos( $\hat{A}, v_0, n, \varepsilon$ )
2:    $\beta_0 \leftarrow |v_0|$ 
3:   for  $k \in 1, 2, \dots, n$  do

```

^{†36} 複素吸引ポテンシャルを加えた場合など、ハミルトニアンがエルミート行列と歪エルミート (skew-Hermitian) 行列の和で記述した場合は、 α_i が虚数になりますが、三重対角性は維持されるはずですが、それ以外の非エルミート作用素の場合は、アーノルディ過程を用いるべきです。

```

4:    $\alpha_k \leftarrow \langle v_k | \hat{A} | v_k \rangle$ 
5:   ▷ Extend Krylov space and orthogonalisation
6:   if  $k = 1$  then
7:        $\tilde{v}_k \leftarrow \hat{A}v_{k-1} - \alpha_{k-1}v_{k-1}$ 
8:   else
9:        $\tilde{v}_k \leftarrow \hat{A}v_{k-1} - \alpha_{k-1}v_{k-1} - \beta_{k-2}v_{k-2}$ 
10:  end
11:   $\beta_k \leftarrow |\tilde{v}_k|$ 
12:   $v_k \leftarrow \frac{\tilde{v}_k}{\beta_k}$ 
13:  ▷ Diagonalise tridiagonal Hessenberg matrix
14:   $T \leftarrow \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_2 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \alpha_{k-1} & \beta_{k-1} \\ 0 & 0 & \dots & \beta_{k-1} & \alpha_k \end{pmatrix}$ 
15:   $(E, Y) \leftarrow \text{Eigen}(T)$ 
16:  if  $\beta_n < \varepsilon$  then
17:      break
18:  end
19:  end
20:   $V \leftarrow [v_1 \ v_2 \ \dots \ v_k]$ 
21:   $\Psi \leftarrow VY$ 
22:  return  $(E, \Psi)$ 
23: end

```

1.8.5. 固有値計算のための発展的な部分空間

ランチョス法では部分空間 $\mathcal{K}_n$ を拡張する際に、新しい直交基底は愚直に $\hat{A}v_k$ を $\mathcal{K}_k$ に規格直交化して追加していました。ランチョス法はヘッセンベルグ行列が作用素 $\hat{A}$ をクリロフ部分空間に射影した行列になっているという性質を活かしますが、 $\mathcal{K}_n$ における近似的な固有対を求めたときに得られる情報を使っていません。

そこで、最低固有状態の固有対を効率的に求めるために、部分空間を改良します。**デービッドソン (Davidson) 法**では残差ベクトル

$$r_k = \hat{A}Y_0 - E_0Y_0 \quad (1.198)$$

についての修正方程式 (線形方程式)

$$(\text{diag}(\hat{A})\mathbb{1} - E\mathbb{1})\tilde{v}_{k+1} = r_k \quad (1.199)$$

を解いたあとに、 $\tilde{v}_{k+1}$ を $\mathcal{K}_k$ に対して規格直交化します。ここで、 (E_0, Y_0) は k 反復目の部分空間で得られた最低固有対です。理想的には $\hat{A} - E_0\mathbb{1}$ について解きたいですが、 $\hat{A}$ が巨大な行列のときはそれが困難になるので、 $\hat{A}$ の対角成分だけを取り出したもので $\hat{A} \approx \text{diag}(\hat{A})$ と近似して解きます。^{†37} 特にデービッドソン法は $\hat{A}$ の対角項が支配的なときに有効であることが知られています。[29]

ヤコビ-デービッドソン (Jacobi-Davidson) 法は、修正方程式を

$$(\mathbb{1} - Y_0Y_0^\dagger)(\hat{A} - E_0\mathbb{1})(\mathbb{1} - Y_0Y_0^\dagger)\tilde{v}_{k+1} = r_k \quad (1.200)$$

にしたものです。[30] この修正方程式は GMRES 法 [31] などの反復法で解かれます。 $\hat{A} \approx \text{diag}(\hat{A})$ のような近似は使いません。

ランチョス法、デービッドソン法、ヤコビ-デービッドソン法で、固有値を -1.0 から 1.0 の範囲に等間隔にもつような 101×101 の密行列を対角化したときの様子を **図 1-12** に示します。ランチョス法では、修正方程式を解く必要がないため、1 ステップあたりの計算時間が短くなります。また、最低固有エネルギーと最大固有エネルギーの両方の方に漸近していく様子がみえます。デービッドソン法も修正方程式はベクトルの割り算をするだけなので計算量は低いです。ただし、 $\hat{A}$ の対角項が支配的でないので、この系では良い結果は得られません。ヤコビ-デービッドソン法では、早期ステップでは初期ベクトルが悪いと、なかなか最低固有エネルギー -1.0 に近づきませんが、一度最低固有エネルギーに近づけば、そのあとは数ステップで計算機誤

^{†37} ランチョス法は、修正方程式を $\text{diag}(\hat{A})\mathbb{1} - \theta_k\mathbb{1} \rightarrow \mathbb{1}$ にしたものに对应します。

差 ($\sim 10^{-15}$) 程度に収束していくことがわかります。また、修正方程式を解く際に反復法を用いるため計算時間が長くなります。

また電子状態計算では、低励起状態にも興味があるため、デービッドソン法を求めたい固有状態 (根) の数だけ部分空間を用意するように拡張したデービッドソン-リウ (Davidson-Liu) 法がよく用いられます。対角化アルゴリズムを網羅的に解説した邦書として参考文献 [32] を挙げます。

1.8.6. ランチョス法による時間発展

短い時間ステップ幅での時間発展は、ランチョス法を用いて効率的に計算できます。これは時間推進演算子が作用素のテイラー展開でうまく近似できるためです。

$$\exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right) \approx \sum_{n=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right)^n}{n!} \quad (1.201)$$

大抵の量子力学計算の場合 $p = 10$ 程度もあれば十分な精度が得られます。節 1.7 で示したように波動関数の時間発展は次のように与えられます。

$$|\psi(\Delta t)\rangle = \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right)|\psi(0)\rangle \quad (1.202)$$

式 (1.202) に式 (1.201) を代入すると、

$$|\psi(\Delta t)\rangle \approx \sum_{n=0}^{p-1} \frac{\left(\frac{\Delta t}{i\hbar}\right)^n}{n!} \hat{H}^n |\psi(0)\rangle \quad (1.203)$$

となります。この右辺をよく見ると、

$$|\psi(\Delta t)\rangle \in \mathcal{K}_p(\hat{H}, |\psi(0)\rangle) = \text{span}\{|\psi(0)\rangle, \hat{H}|\psi(0)\rangle, \dots, \hat{H}^{p-1}|\psi(0)\rangle\} \quad (1.204)$$

となっっていることがわかります。ということは、ランチョス過程 (非エルミート作用素の場合はアーノルディ過程) を用いて、クリロフ部分空間の規格直交基底 $V = [v_0 \ v_1 \ \dots \ v_{p-1}]$ を用意できれば、式 (1.202) に恒等演算子の分解 $\hat{1} = \sum_{i=0}^{p-1} |v_i\rangle\langle v_i|$ を挿入して、

$$\begin{aligned} |\psi(\Delta t)\rangle &\approx \sum_{i=0}^{p-1} |v_i\rangle\langle v_i| \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right) \sum_{j=0}^{p-1} |v_j\rangle\langle v_j| \psi(0)\rangle \\ &= VV^\dagger \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right) VV^\dagger |\psi(0)\rangle \end{aligned} \quad (1.205)$$

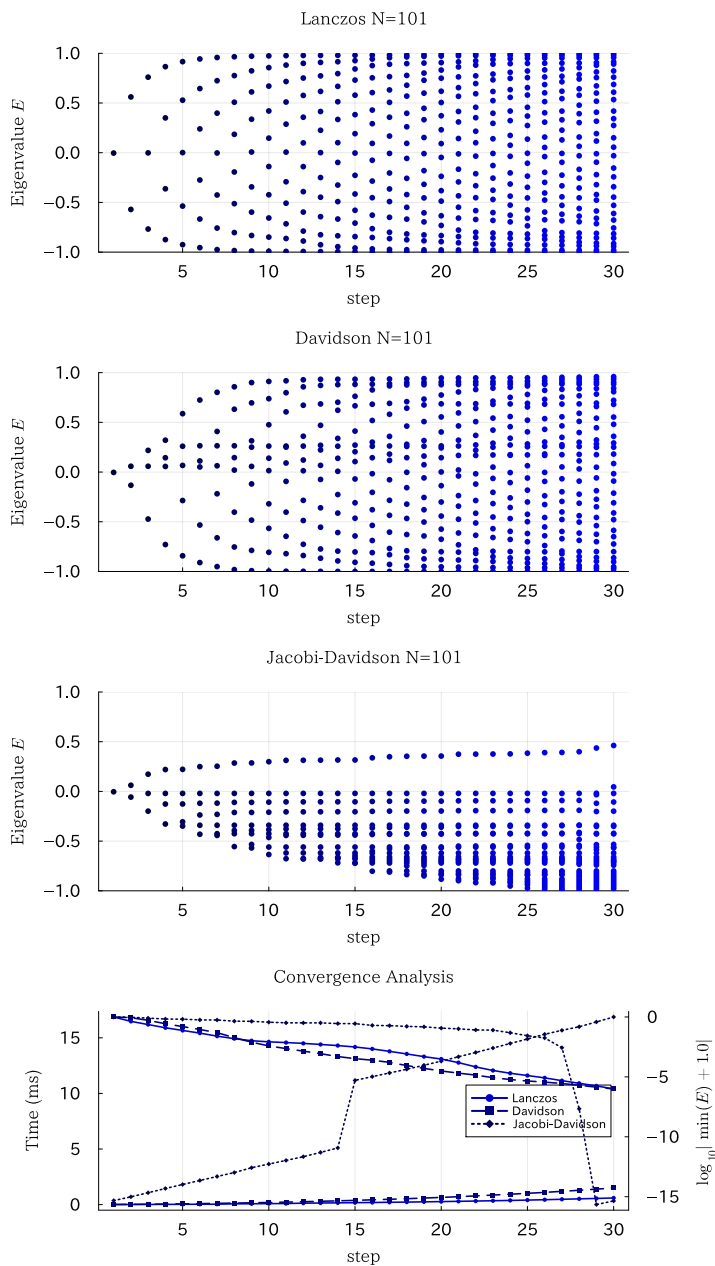


図 1-12 ランチョス法 (上), デービッドソン法 (中), ヤコビーデービッドソン法 (下) で, 固有値を 10, 20, 30, ..., 1000 にもつような 100×100 の密行列を対角化したときの様子。

と書けます。**Algorithm 1-1** に示したように、 $|\psi(0)\rangle$ が規格化されていれば、クリロフ部分空間の最初の基底は $v_0 = |\psi(0)\rangle$ であり、

$$\langle v_i | \psi(0) \rangle = \begin{cases} 1 & (i = 0) \\ 0 & (i > 0) \end{cases} \quad (1.206)$$

が成立します。また、 $V^\dagger \hat{H} V \in \mathbb{C}^{p \times p}$ の固有対を (E, U) とすると、

$$V^\dagger \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} \Delta t\right) V = U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U \quad (1.207)$$

となります。したがって、

$$|\psi(\Delta t)\rangle \approx V U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = V U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U [1 : p, 1] \quad (1.208)$$

として時間発展を評価できます。ここで、 $V \in \mathbb{C}^{n \times p}$ 、 $U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U \in \mathbb{C}^{p \times p}$ 、 $[1 \ 0 \ \dots \ 0]^\top \in \mathbb{C}^{p \times 1}$ です。このとき、ヘッセンベルグ行列の対角化は必要ですが、せいぜい 10×10 程度の小行列なので、その計算量はほぼ無視できます。計算複雑性のボトルネックはランチョス過程において、 $\hat{H}v_i$ を計算する部分で $\psi(0)$ の長さを N とすると行列-ベクトル積の計算量は $\mathcal{O}(N^2)$ です。また GPU 使用する際にはもう一つ注意すべき箇所があります。 V と $U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U [1 : p, 1]$ の積 $\mathcal{O}(Np)$ を計算する際、大きい配列 V は GPU の VRAM に保存していることが多いですが、小行列の対角化を CPU で実行した場合には $U^\dagger \exp\left(\frac{E}{i\hbar} \Delta t\right) U [1 : p, 1]$ は CPU メモリに保存されています。したがって、この行列-ベクトル積を評価するには、どちらかを別のメモリに通信する必要があります、そこもボトルネックになりうります。この方法は特に**短反復ランチョス (short iterative Lanczos; SIL) 法**と呼ばれます。[33] 複素吸収ポテンシャル (complex absorbing potential; CAP) やリウヴィル空間における時間発展では、作用素が非エルミート行列となるため、アーノルディ過程を用いる必要がありますが、基本的な考え方は同じです。

2.

テンソルネットワーク

2.1. テンソルネットワークの歴史

テンソルネットワークは1992年にSteven Whiteによって一次元量子多体系を厳密解に迫る精度で変分的に解く手法として開発されました。[34,35] 古典統計物理でもテンソルネットワークが使われてきたほか、物理学の歴史とは独立に情報科学分野でも高次元データを効率よく圧縮する技術としてテンソル分解が再発見されています。近年発展の著しいニューラルネットワークも実は非線形活性化関数を含まないテンソルネットワークとしてみなすこともできます。テンソルネットワークの発展は計算資源の発展とも一心同体であり、1992年にWhiteが最初に提案した論文では、限られた計算資源のもとでいかに正確に量子多体問題を解くべく、結合次元 $m = 50$ で実証されていましたが、近年の半導体技術の発展により2023年には結合次元 $m = 65536$ の計算まで実証されています。[36] そしておそらく、数十年後にはさらに巨大な系でも計算が可能になり、量子コンピュータによる置き換えも進んでいるかもしれません。しかしながら量子回路はテンソルネットワークにほかならず、既存の古典アルゴリズムと新しい量子アルゴリズムが互いにフィードバックを与えながら発展していく時代に突入していくでしょう。

2.2. 多様体とテンソルネットワーク

多様体 (manifold) という専門的な数学知識を要する印象を抱くかもしれませんが、情報科学、とりわけテンソルネットワークの観点から利用する多様体は限られたものです。多様体に関する参考文献として [37] が役に立つでしょう。例を挙げた

方が理解しやすいでしょうから、まず、もっとも身近でイメージしやすい多様体として2次元球面を考えてみます。

我々に最も身近な空間である3次元ユークリッド空間

$$\mathbb{R}^3 = \{(x, y, z) \mid x \in \mathbb{R}, y \in \mathbb{R}, z \in \mathbb{R}\} \quad (2.1)$$

の中に半径1の球面があるとします。この球面こそ多様体の一つであり、集合的な書き方をするならば

$$\mathcal{S}^2 = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid x^2 + y^2 + z^2 = 1\} \quad (2.2)$$

と表せます。これは3次元ユークリッド空間の中に $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ という拘束条件を課した集合とも解釈できます。テンソルネットワークや計算化学に必要な多様体をあげるとすれば、 n 次直交群 (orthogonal group)

$$O(n) = \{X \in \mathbb{R}^{n \times n} \mid X^\top X = I_n\} \quad (2.3)$$

や(実)シュティーフェル多様体 (Stiefel manifold)

$$\text{St}(p, n) = \{X \in \mathbb{R}^{n \times p} \mid X^\top X = I_p\} \quad (2.4)$$

や複素シュティーフェル多様体

$$\text{St}(p, n; \mathbb{C}) = \{X \in \mathbb{C}^{n \times p} \mid X^\dagger X = I_p\} \quad (2.5)$$

などが挙げられます。そして後述するように、テンソルネットワーク自身も $\mathbb{R}^{n_1 \times n_2 \times \dots \times n_f}$ や $\mathbb{C}^{n_1 \times n_2 \times \dots \times n_f}$ という高次元配列データの集合を後述する結合次元 m という拘束条件のもとで表現している多様体 $\mathcal{M}_m$ として解釈することもできます。

2.3. 図表表現と縮約

テンソルネットワークは高次元配列データの添字を「辺」あるいは「脚」、データを「頂点」として図表表現することで、**アインシュタイン和 (Einstein summation)** と呼ばれる多数の添字に対する積和演算、すなわち**縮約 (contraction)** を図形的に表現することで理解しやすくします。はじめに、ベクトル v_i 、行列 M_{ij} 、3次元配列 (特にこの文脈では3階テンソルと呼びます) T_{ijk} を考えます。またテンソルの添字はどこに書いても問題ありません。それぞれの図表表現は以下の通りです。

$$v_i = \text{---} \textcircled{v} \text{---}^i, \quad M_{ij} = \text{---}^i \textcircled{M} \text{---}^j, \quad T_{ijk} = T_{ik}^j = \text{---}^i \textcircled{T} \text{---}^j \text{---}^k \quad (2.6)$$

多次元配列の場合、どの脚がどの添字に対応しているかは図表表現では一意に定まらないことがあるので、添字を脚の近くに記述しておきます。すると、行列-ベクトル積は次のように書けます。

$$u_i = \sum_{j=1}^N M_{ij} v_j \Leftrightarrow \begin{array}{c} i \\ \circlearrowleft \\ u \end{array} = \begin{array}{c} i \\ \circlearrowleft \\ M \end{array} \begin{array}{c} j \\ \circlearrowleft \\ v \end{array}, \quad (2.7)$$

行列-ベクトル積の計算量は $\mathcal{O}(N^2)$ ですが、これは N 通りの添字 i を埋めるのに、 N 通りの添字 j に対して走査する必要があることからきています。これは上の図表表現からも演算に関わっている脚の本数を数えることで視覚的に解釈できます。行列-行列積は次のように書けます。

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^N A_{ik} B_{kj} \Leftrightarrow \begin{array}{c} i \\ \circlearrowleft \\ C \end{array} \begin{array}{c} j \\ \circlearrowleft \end{array} = \begin{array}{c} i \\ \circlearrowleft \\ A \end{array} \begin{array}{c} k \\ \circlearrowleft \\ B \end{array} \begin{array}{c} j \\ \circlearrowleft \end{array}, \quad (2.8)$$

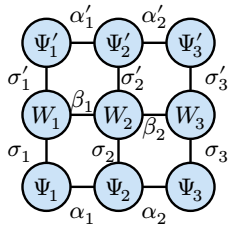
この計算量は $\mathcal{O}(N^3)$ です。これは (i, j) の N^2 通りの添字を埋めるのに、 N 通りの添字 k に対して走査する必要があることからきています。密度行列の期待値は次のように書けます。

$$\text{tr}(\hat{\rho} \hat{O}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} O_{ji} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} O_{ji} \quad (2.9)$$

これをテンソルネットワークの図表表現で表すと次のようになります。

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \rho_{ij} O_{ji} \Leftrightarrow \begin{array}{c} i \\ \circlearrowleft \\ \rho \end{array} \begin{array}{c} j \\ \circlearrowleft \\ O \end{array}, \quad (2.10)$$

この計算量は $\mathcal{O}(N^2)$ です。これはスカラー期待値を評価するのに (i, j) を N^2 回走査する必要があることからきています。^{†1} 最後に以下のような図表表現の縮約にかかる計算量を考えてみましょう。



$$(2.11)$$

^{†1} テンソルネットワークの図表を用いると、対角和の巡回性 $\text{tr}(AB) = \text{tr}(BA)$ も自明に見えてきます。

この縮約を取ったあとに残る脚の数は0本ですから、これはスカラー量です。脚の総数は12本ですからスカラー量を埋めるために愚直に走査すると $\mathcal{O}(N^{12})$ の計算量が最悪の場合かかります。ですが、次のように縮約をとるとどうなるでしょうか。

$$(2.12)$$

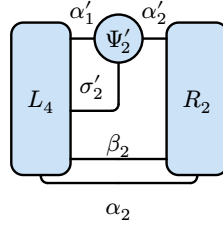
これは L_1 および R_1 という三つの脚をもつテンソルを作るために、 σ_1 および σ_3 の脚を縮約しています。したがってこの縮約にかかる計算量は $\mathcal{O}(N^4)$ です。次に σ_1 および σ_3 の脚を縮約します。

$$(2.13)$$

この計算量も脚が4本関わりますから $\mathcal{O}(N^4)$ です。次に α_1 を縮約してみます。

$$(2.14)$$

この縮約に関わる脚の数は5本ですから、計算量は $\mathcal{O}(N^5)$ です。次に σ_2 と β_1 を縮約してみます。



(2.15)

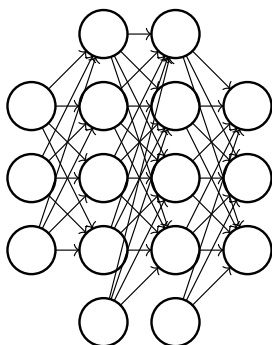
この縮約に関わる脚の数は6本ですから、計算量は $\mathcal{O}(N^6)$ です。最後に残った5本の脚を計算量は $\mathcal{O}(N^5)$ で縮約することで最終的な評価値を得ます。以上の結果から最悪計算量 $\mathcal{O}(N^{12})$ の縮約が脚の総数が増えないように積和計算の順序を工夫することで $\mathcal{O}(N^6)$ に削減されることがわかりました。一般に、テンソルネットワークの縮約の順序の組み合わせ数は階乗スケールで増大するため、全探索することが困難になる場合もありますが、後述する一次元テンソルネットワーク程度であれば最適な縮約順序を見つけることができます。また、一部のテンソルネットワーク縮約は並列化による恩恵を受けられます。例えば、上の例であれば、 R と L の縮約は途中まで独立に実行できます。また、テンソル縮約を行列-行列積や行列-ベクトル積などの基本的な演算に帰着させることで、BLASなどの既存の高速な行列演算ライブラリを利用することができるため、多次元配列をどの添字を先にして多次元配列に格納するかについても高速化に大きく寄与します。また、この例ではすべての添字の取りうる最大値を N としましたが、一般の量子多体系においては、繰り込み次元に対応する添字が巨大なものとなるため、その脚をいかに減らして情報を保持するかが重要になります。

余談: ニューラルネットワーク図表とテンソルネットワーク図表の関係

深層学習におけるニューラルネットワークでは $W_i \in \mathbb{R}^{N_{i+1} \times N_i}$ の重み行列、 $b_i \in \mathbb{R}^{N_{i+1} \times 1}$ のバイアスベクトル、活性化関数 $f_i: \mathbb{R}^{N_{i+1}} \rightarrow \mathbb{R}^{N_{i+1}}$ を用いて、入力 $x_0 \in \mathbb{R}^{N_0 \times 1}$ は

$$\begin{aligned} x_N &= f_N(W_N x_{N-1} + b_N) \\ x_{N-1} &= f_{N-1}(W_{N-1} x_{N-2} + b_{N-1}) \\ &\vdots \\ x_1 &= f_1(W_1 x_0 + b_1) \end{aligned} \tag{2.16}$$

のように伝搬されます。例えば、 $N=3$ 層の場合は以下のような図表を深層学習のコミュニティではよく見かけます。



(2.17)

一方でテンソルネットワークでは、活性化関数 f_i は線形写像です。^{†2} 仮に, f_i を恒等演算子とすれば, $N = 3$ 層の場合は

$$\mathbf{x}_3 = W_3 W_2 W_1 \mathbf{x}_0 + W_3 W_2 \mathbf{b}_1 + W_3 \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 \quad (2.18)$$

となり, テンソルネットワークの図表では以下のように表現できます。

$$\text{Diagram of equation (2.18)} \quad (2.19)$$

2.4. 特異値分解と低ランク近似

まず最も簡単なテンソルネットワークを用いた情報圧縮方法について, **特異値分解 (singular value decomposition; SVD)**を用いた方法について, 多様体の視点から解説します。はじめに, 巨大な行列 $M \in \mathbb{C}^{m \times n}$ を考えます。^{†3} この行列は特異値分解により次の形に表現しなおせます。

$$M = U \Sigma V^\dagger \quad (2.20)$$

いま, $k = \text{rank}(M)$ とします。このとき, 元の行列は直交行列 $U \in \text{St}(k, m; \mathbb{C})$, 対角行列 $\Sigma \in \mathbb{C}^{k \times k}$, 直交行列 $V \in \text{St}(k, n; \mathbb{C})$ の積で正確に再現できます。特異値分解の計算量に関しては対角化と同じおおよそ $\mathcal{O}(k^3)$ と認識して問題ないですが, 詳しい方法については, 参考文献 [32] をあげておきます。このとき, 元の行列 M の要素数は mn です。いま, 中心の対角行列 $\Sigma = \text{diag}[\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_k]$ の特異値が降順に並べられて

^{†2} 線形写像であることにより, 縮約の順番について結合律をもちますが, ゲージ自由度も出てきます。また, 平行移動+回転+スケール変換のアフィン変換とみなすことができます。

^{†3} $\mathbb{C}$ は実数でもよいです。

いるとします。このとき、上から r ($\leq k$) 番目までの特異値と左右特異ベクトルを用いることで元の行列 M を次式で近似できます。

$$\tilde{M} = \tilde{U} \tilde{\Sigma} \tilde{V}^\dagger \quad (2.21)$$

ここで

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= U[1:n, 1:r] \\ \tilde{\Sigma} &= \text{diag}[\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_r] \\ \tilde{V} &= V[1:m, 1:r] \end{aligned} \quad (2.22)$$

です。右辺を構成する行列の要素数の総和は $r(m+n+r)$ です。例えば、 $m=n=100$, $r=10$ であったとすると元の配列要素数は 10000 であるのに対して、特異値を切り捨てたあとのデータ数は 2100 まで削減されています。さらに $\tilde{M}$ はランク r の多様体

$$\mathcal{M}(m, n, r) = \{X = AB^\dagger \mid A \in \mathbb{C}^{m \times r}, B \in \mathbb{C}^{n \times r}\} \quad (2.23)$$

の中で最も元の行列とフロベニウスノルム

$$\|M - \tilde{M}\|_F = \sqrt{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |M_{ij} - \tilde{M}_{ij}|^2} \quad (2.24)$$

が小さいと言えます。^{†4}

フロベニウスノルムを最小化することの証明

$B \in \mathcal{M}(m, n, r)$ とし、

$$\|M - B\|_F^2 = \|U\Sigma V^\dagger - B\|_F^2 \quad (2.25)$$

を最小化します。 U と V はユニタリ行列なので $U^\dagger U = I$, $V^\dagger V = I$ です。フロベニウスノルムはユニタリ変換で不変なため、

$$\|U^\dagger(U\Sigma V^\dagger - B)V\|_F^2 = \|\Sigma - U^\dagger B V\|_F^2 \quad (2.26)$$

となります。ここで、 $C = U^\dagger B V$ とおきます。 U と V は正則行列であるため、

^{†4} フロベニウスノルムの定義は、各要素の二乗和の平方根です。

$$\text{rank}(C) = \text{rank}(B) = r \quad (2.27)$$

となります。したがって、元の問題は、ランク r の行列 C の中で $\|\Sigma - C\|_F^2$ を最小化する問題に帰着します。

$$\min_{\text{rank}(C)=r} \|\Sigma - C\|_F^2 \quad (2.28)$$

フロベニウスノルムの二乗は、行列の全要素の二乗和であるから、次のように書けます。

$$\|\Sigma - C\|_F^2 = \sum_{i=1}^k (\sigma_i - C_{ii})^2 + \sum_{i \neq j} C_{ij}^2 \quad (2.29)$$

この式を最小化するためには、各項をできるだけ小さくする必要があります。右辺第二項 $\sum_{i \neq j} C_{ij}^2$ は、非負の値の和です。これを最小化するには、 $i \neq j$ のすべての C_{ij} をゼロにするのが最適です。

$$C_{ij} = 0 \quad (i \neq j) \quad (2.30)$$

次に、第一項 $\sum_{i=1}^k (\sigma_i - C_{ii})^2$ を考えます。 C は対角行列であり、かつ $\text{rank}(C) = r$ という制約があります。したがって、 C_{ii} のうち非ゼロであるものの個数は r 個であり $\|\Sigma - C\|_F^2$ を最小化するランク r の行列 C_{opt} は、

$$(C_{\text{opt}})_{ii} = \begin{cases} \sigma_i & \text{if } 1 \leq i \leq r \\ 0 & \text{if } i > r \end{cases} \quad (2.31)$$

となり、非対角成分はすべてゼロです。

このように特異値を切り落として圧縮する近似を**低ランク近似 (low-rank approximation)**と呼びます。^{†5} また特異値分解は

$$M_{ij} = \sum_{c=1}^r U_{ic} \Sigma_{cc} (V^\dagger)_{cj} \quad (2.32)$$

†5 勘の良い読者は気づくかもしれないが、この圧縮は元の配列のすべてのデータにアクセスできるという仮定があり、指数関数的に大きな要素数のデータの特異値分解するのは現実的でない。

と記述できるので、テンソルネットワークの図表で表現すると

$$\begin{array}{c} i \quad j \\ \text{---} \bigcirc M \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} i \quad c \quad c \quad j \\ \text{---} \text{---} U \text{---} \diamond \Sigma \text{---} V^\dagger \text{---} \end{array} \quad (2.33)$$

のように記述できます。図 2-1 に特異値分解による画像圧縮を示しました。元画像は 100×100 ピクセルのグレースケール画像であり、上から特異値を 10 個保持するだけで元画像が鮮明に再現できることがわかります。また特異値分解を実行する前に元画像をあらかじめ都合の良い方向に回転すると、同じランクでもより高効率に圧縮できることがわかります。^{†6} 分子系では、振動座標の回転や、分子軌道の回転など、こうした前処理の回転が許されるケースが多いです。その例については節 3.1.1 で解説します。

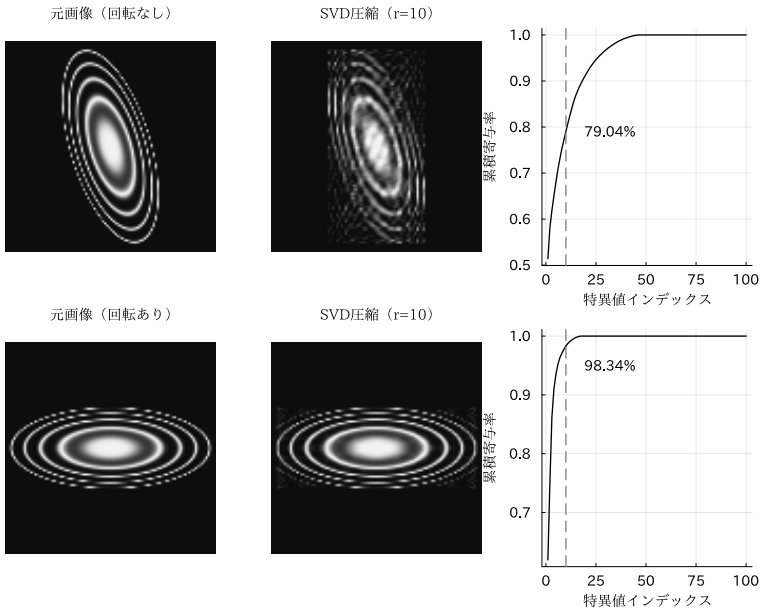


図 2-1 特異値分解による画像の圧縮

^{†6} 基底の回転 U, V と元データの回転 P は別の話です。画像の例の場合 $U, V \in O(100)$ ですが、 $P \in SO(2)$ です。

2.5. シュミット分解とエンタングルメントエントロピー

特異値分解による情報圧縮は量子系に対しても有効です。いま、ある量子系 $|\Psi\rangle$ が互いにもつれた部分系 L と R から構成されているとします。それぞれの部分系の規格直交 (orthonormal) 基底 $|i\rangle_L, |j\rangle_R$ を用いて

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{ij} |i\rangle_L |j\rangle_R \quad (2.34)$$

で記述できます。前節で説明したように規格化された複素行列 $M_{ij} \in \mathbb{C}^{m \times n}$ を特異値分解しランク r まで保持することで、

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{\rho=1}^r A_{i\rho} \lambda_\rho B_{j\rho}^* |i\rangle_L |j\rangle_R \quad (2.35)$$

と記述できます。^{†7}

$$|A_\rho\rangle_L = \sum_{i=1}^m A_{i\rho} |i\rangle_L, \quad |B_\rho\rangle_R = \sum_{j=1}^n B_{j\rho}^* |j\rangle_R \quad (2.36)$$

で定義されるシュミット (Schmidt) 基底を導入することで

$$|\Psi\rangle = \sum_{\rho=1}^r \lambda_\rho |A_\rho\rangle_L |B_\rho\rangle_R \quad (2.37)$$

となります。いま

$$\lambda_1 = 1, \lambda_2 = \lambda_3 = \dots = \lambda_r = 0 \quad (2.38)$$

であるならば、全系は部分系 L, R の分離可能 (separable) な直積状態 $|\Psi\rangle = |A_1\rangle_L |B_1\rangle_R$ で記述できます。このランク 1 の状態のことをエンタングルメントのない状態と呼びます。例えば、ハミルトニアンが 2 次元調和振動子系の場合は、 $\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{H}_R$ のように左右のハミルトニアンが分離可能であり、 $\hat{H}$ の固有状態は $\hat{H}_L$ と $\hat{H}_R$ の固有状態の積で記述され、二つの 1 次元調和振動子は互いにエンタングルしていないと言えます。逆にそうでないケースでは、部分系がエンタングルしており、全系を記述するためには、部分系の直交基底の積の重み付き和で表現されます。ここで重み λ_i の小さな状態は全系に与える寄与が小さいため、切り落としても良い近似となりうるでしょう。これが、量子系に対する低ランク近似、すなわちシュミット分解による情報圧縮の本質です。

^{†7} 慣習的に、テンソルネットワーク分野では $(U, \Sigma, V) \rightarrow (A, \Lambda, B)$ で記述することが多いです。

ではシュミット分解がうまく機能するケースとそうでない最悪のケースについて考えてみましょう。まず全系は規格化されているため

$$\sum_{\rho=1}^r |\lambda_{\rho}|^2 = 1 \quad (2.39)$$

という制約があります。さらにそれぞれの重みが降順に並び替えられているとしても一般性を失わないでしょう。^{†8}

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_r \geq 0 \quad (2.40)$$

この制約下で最もうまく機能するのは、前述した通り式 (2.38) のときです。このとき、ランクは 1 だけで全系を正確に再現できます。最悪なケースは

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_r = \frac{1}{\sqrt{r}} \quad (2.41)$$

のときです。このとき、仮に $r = 100$ のうちランクを 10 まで保持しても、全体の僅か 10% の情報しか再現できません。系がどれほどエンタングルしているかの基準として**フォンノイマン (von Neumann) エントロピー**があります。その定義は次式です。

$$S = -\text{tr}(\rho \ln \rho) \quad (2.42)$$

密度行列 ρ の対角和は

$$\text{tr}(\rho) = \text{tr}(|\Psi\rangle\langle\Psi|) = \sum_{i,j,\rho} A_{i\rho} \lambda_{\rho} V_{j\rho}^* \sum_{i',j',\rho'} A_{i'\rho'}^* \lambda'_{\rho'} V_{j'\rho'} \delta_{ii'} \delta_{jj'} = \sum_{\rho=1}^r \lambda_{\rho}^2 \quad (2.43)$$

であるから

$$S = -\sum_{\rho} \lambda_{\rho}^2 \ln \lambda_{\rho}^2 \quad (2.44)$$

となります。これは式 (2.38) のとき最小値 $S = 0$ をとり、式 (2.41) のとき最大値 $S = \ln r$ をとります。

2.6. 様々なテンソル分解

前説で見た低ランク近似を行列で表現できる二次元配列から一般の多次元配列へと拡張します。テンソルネットワークには様々なトポロジーがあります。そのいくつ

^{†8} 特異値は必ず非負になります。

かを紹介します。まず、以下に $5 \times 5 \times 5 = 125$ 個の要素をもつテンソルを分解した図表を示します。^{†9}

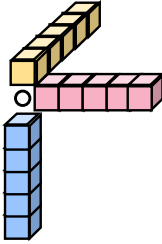


図 2-2 ランク 1 分解

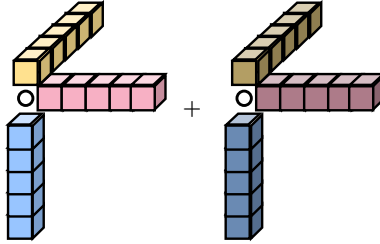


図 2-3 CP 分解

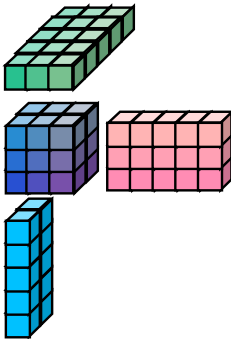


図 2-4 タッカー分解

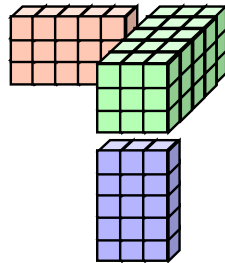
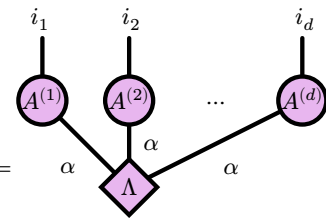


図 2-5 テンソルトレイン分解

2.6.1. CP 分解

CP (canonical polyadic) 分解は、 d 次元テンソルをランク 1 テンソルの線形結合として表す手法です。CP 分解では元のテンソル $\mathcal{T}_{i_1 i_2 \dots i_d}$ を以下のように分解します。

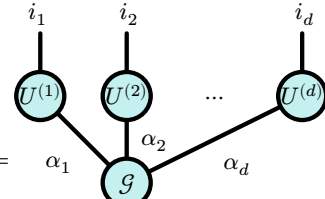
$$\mathcal{T}_{i_1 i_2 \dots i_d} \approx \sum_{\alpha=1}^r \lambda_{\alpha} \prod_{n=1}^d A_{i_n \alpha}^{(n)} =$$

(2.45)

^{†9} この図表表現は3次元までしか表示できないので、物理の文脈ではあまり使いませんが、情報科学分野ではよく用いられます。特に、配列の大きさが一目瞭然です。

ここで λ_α はスカラーの重み、 $A_{i_n r}^{(n)}$ はモード n に対応する因子行列の要素であり、 r が CP ランクです。すべての α に対して要素の積をとることで、元のテンソル要素を再構成します。平均場近似波動関数は $r = 1$ のランク 1 分解に対応し、一つの積状態だけで全体を記述します。例えば、電子状態計算における平均場波動関数の式 (1.7) の場合、原子軌道基底の係数 $c_{k\mu}$ が $A_{i_n \alpha}$ に対応します。図表表現においては、中心のダイヤモンド Λ に α 添字が集約し、各因子テンソル $A^{(n)}$ の物理脚 i_n が外へ伸びています。CP 分解ではすべての因子が同じランク α を共有するため、縮約される仮想脚は一本だけです。例えば、多項式のように 1 変数関数の積の和で与えられる関数は $f(q_1, q_2, \dots, q_d) = \sum_{\alpha=1}^r \lambda_\alpha f_\alpha^1(q_1) f_\alpha^2(q_2) \dots f_\alpha^d(q_d)$ のように表現できます。この形式でポテンシャル演算子をフィッティングするときなどに CP 分解が応用されています。[38]

2.6.2. タッカー分解

タッカー (Tucker) 分解は、コアテンソル $\mathcal{G}$ と各モードの因子行列 U^n によってテンソルを表す一般化された直交展開です。

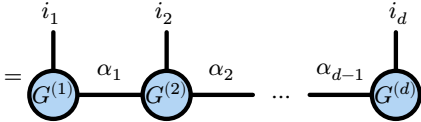
$$\mathcal{T}_{i_1 i_2 \dots i_d} \approx \sum_{\alpha_1=1}^{r_1} \dots \sum_{\alpha_d=1}^{r_d} \mathcal{G}_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_d} \prod_{n=1}^d U_{i_n \alpha_n}^{(n)} =$$

(2.46)

各 r_n はモード n に対応するタッカーランクであり、CP 分解に比べてモードごとに独立したランク調整が可能です。**多配置時間依存ハートリー (multi-configuration time-dependent Hartree; MCTDH) 法** [11,39] の波動関数がこの形式に対応します。^{†10} コアテンソルが高次元の多体相関を保持しますが、その大きさは $r_1 r_2 \dots r_d$ と指数関数的に増大するため注意が必要です。図表表現ではコアテンソル $\mathcal{G}$ に各仮想脚 α_n が接続し、その先で物理脚 i_n をもつ因子テンソル $U^{(n)}$ と縮約されます。CP 分解は $r_n = r$ かつ $\mathcal{G}$ が対角的なタッカー分解ともみなせます。

^{†10} 電子状態計算の完全活性空間 (complete active space; CAS) 法 [40] も多配置時間依存ハートリーと同様に一体基底を扱いやすい形に回転させたあとに多配置関数を考えるという点で共通点がありますが、テンソルネットワークの視点では、分子軌道法は第二量子化した代数を扱うので、タッカー分解では表現できません。例えば、 α_n を分子軌道の $\{|\text{vac}\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle\}$ に対応させると、 $U_{i_n \alpha_n}$ を構成する i_n の脚に意味をもたせることができません。

2.6.3. テンソルトレイン分解

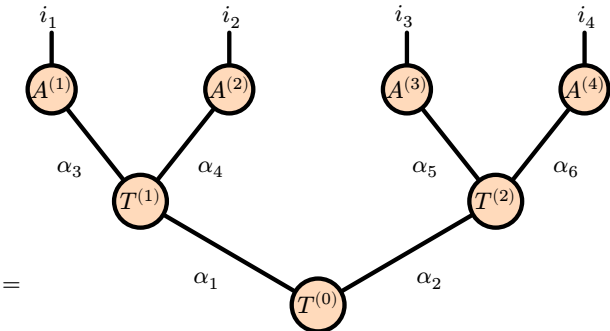
テンソルトレインは一次元鎖状に仮想添字を並べたテンソルネットワークで、次のように表現されます。

$$\mathcal{T}_{i_1 i_2 \dots i_d} \approx \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}} G_{1i_1 \alpha_1}^{(1)} G_{\alpha_1 i_2 \alpha_2}^{(2)} \dots G_{\alpha_{d-1} i_d}^{(d)} \quad (2.47)$$


ここで $G^{(k)}$ は k 番目のコアテンソルであり、仮想添字 α_k の最大値を結合次元あるいはテンソルトレインランク r_k と呼びます。最初と最後の添字は $\alpha_0 = \alpha_d = 1$ で、鎖の両端がスカラーに閉じています。本書では特にテンソルトレイン分解に焦点をおき、節 2.7 以降で詳細に解説します。

2.6.4. 木テンソル分解

木テンソルネットワーク (tree tensor network; TTN) は、階層的に配置された内部テンソルと葉テンソルの縮約で多体テンソルを表現する方法です。二分木の例を考えると、葉が物理添字 i_l をもち、内部ノードが仮想添字 α で結ばれます。木テンソルネットワークは階層タッカー (hierarchical Tucker) 分解とも呼ばれ、特に層数が1の場合はタッカー分解に帰着します。木テンソルネットワークでは、テンソル $\mathcal{T}_{i_1 i_2 i_3 i_4}$ を以下のように分解します。

$$\mathcal{T}_{i_1 i_2 i_3 i_4} \approx \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6} T_{\alpha_1 \alpha_2}^{(0)} T_{\alpha_1 \alpha_3 \alpha_4}^{(1)} T_{\alpha_2 \alpha_5 \alpha_6}^{(2)} A_{i_1 \alpha_3}^{(1)} A_{i_2 \alpha_4}^{(2)} A_{i_3 \alpha_5}^{(3)} A_{i_4 \alpha_6}^{(4)} \quad (2.48)$$


ここで $T^{(0)}$ は根ノード, $T^{(1)}, T^{(2)}$ は内部ノード, $A^{(l)}$ は葉ノードのテンソルです。縮約される仮想添字の次元を調整することで, 系の各階層に応じた相関の強さを表現できます。例えば原子核波束動力学では**多層多配置時間依存ハートリー (ML-MCTDH)** 法などの木テンソル分解が用いられています。[41–43] より多くの自由度を扱う場合は, 内部ノードを増やしたり木の分岐数を変えたりすることで階層を拡張できます。テンソルトレインでは一次元鎖に沿って縮約されますが, 木テンソルでは上位ノードに情報を集約しやすく, 遠隔な自由度どうしの相関をより少ないランクで保持できる場合があります。

2.7. テンソルトレイン分解

テンソルトレイン (tensor train; TT) は一次元テンソルネットワークで, d 階テンソル A を鎖状に並んだコアテンソル G^k の縮約で表現します。

$$\begin{aligned} A(i_1, i_2, \dots, i_d) &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}} G_1(1, i_1, \alpha_1) G_2(\alpha_1, i_2, \alpha_2) \dots G_d(\alpha_{d-1}, i_d, 1) \\ \Leftrightarrow A_{i_1, i_2, \dots, i_d} &= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}} G_{1\alpha_1}^{i_1} G_{\alpha_1\alpha_2}^{i_2} \dots G_{\alpha_{d-1}1}^{i_d} \end{aligned} \quad (2.49)$$

ここで $G_k = G_{\alpha_{k-1}\alpha_k}^{i_k}$ は $r_{k-1} \times n_k \times r_k$ の3階テンソルであり, $\alpha_0 = \alpha_d = 1$ とすることで鎖の端がスカラーに閉じています。仮想添字の最大値 $r_k = \max\{\alpha_k\}$ を**結合次元 (bond dimension)** あるいは**テンソルトレインランク (tensor train rank; TT rank)** と呼び, テンソルが保持できる相関の大きさを決める指標になります。

このネットワークでは各仮想添字 α_k が隣接する二つのコアだけに現れるため, 局所的な結合次元を小さく保ちながら高次元テンソルを表現できます。 i_1 と i_d といった離れた添字に関するデータが強く相関している場合, 途中に現れる α_k のすべてがその相関を記述するのに十分なランクを保持する必要があり, テンソルトレイン分解は適していません。一方で, i_1 と i_2 といった近接した添字に関するデータが強く相関している場合, $\alpha_k (k \geq 2)$ はその相関を記述する必要はなく, 効率的な計算を実現することができます。また, すべての r_k が1である場合, これはランク1分解に対応し, テンソルトレイン形式の波動関数は平均場近似波動関数になります。

2.7.1. 特異値分解による構築

特異値分解を再帰的に繰り返すことで, 2次元配列に限らず, 一般の多次元配列からテンソルトレインを構築することができます。多次元配列の元データ

$A(i_1, i_2, \dots, i_d)$ が入手できていたと仮定しましょう。^{†11} この多次元配列を以下のよう
に二次元配列に変換します。

$$A(i_1, i_2, \dots, i_d) \rightarrow A_1(i_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d) \quad (2.50)$$

ここで行列 A_1 の形状は $n_1 \times \prod_{k=2}^d n_k$ です。この行列 A_1 を特異値分解すると以下の
ように記述できます。

$$\begin{aligned} A(i_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d) &= \sum_{\alpha_1} U(i_1, \alpha_1) \Sigma(\alpha_1, \alpha_1) V^\dagger(\alpha_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d) \\ &= \sum_{\alpha_1} G(1, i_1, \alpha_1) A(\alpha_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d) \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで $G(1, i_1, \alpha_1) = U(i_1, \alpha_1)$, $A(\alpha_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d) = \Sigma(\alpha_1, \alpha_1) V^\dagger(\alpha_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_d)$ と
しました。 α_1 のとりうる最大値 r_1 を考えてみましょう。特異値分解は $n_1 \times \prod_{k=2}^d n_k$
の行列に対して行われているため、 r_1 は $\text{rank}(A_1)$ ($\leq \min(n_1, \prod_{k=2}^d n_k)$) です。^{†12}
次に、 i_2 の添字を列から行に移すような変形を考えてみましょう。

$$A(\alpha_1, i_2 \otimes i_3 \otimes \dots \otimes i_d) \rightarrow A_2(\alpha_1 \otimes i_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d) \quad (2.52)$$

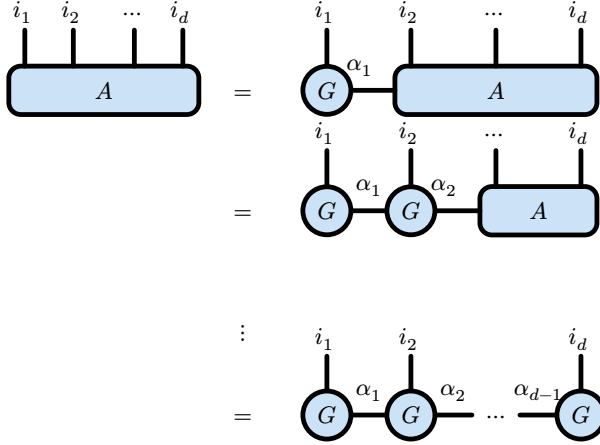
ここで行列 A_2 の形状は $r_1 n_1 \times \prod_{k=3}^d n_k$ です。この行列を再び特異値分解します。

$$\begin{aligned} A(\alpha_1 \otimes i_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d) &= \sum_{\alpha_2} U(\alpha_1 \otimes i_2, \alpha_2) \Sigma(\alpha_2, \alpha_2) V^\dagger(\alpha_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d) \\ &= \sum_{\alpha_2} G(\alpha_1, i_2, \alpha_2) A(\alpha_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d) \end{aligned} \quad (2.53)$$

ここで $G(\alpha_1, i_2, \alpha_2) = U(\alpha_1 \otimes i_2, \alpha_2)$, $A(\alpha_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d) = \Sigma(\alpha_2, \alpha_2) V^\dagger(\alpha_2, i_3 \otimes \dots \otimes i_d)$
としました。 α_2 のとりうる最大値 r_2 は同様に $\text{rank}(A_2)$ ($\leq \min(r_1 n_1, \prod_{k=3}^d n_k)$)
です。この操作を右端まで再帰的に繰り返すことで、テンソルトレインを
構築することができます。この分解の最悪計算量は $\mathcal{O}(r^3)$ です。ここで $r =$
 $\max\left\{\min\left(\prod_{j=1}^k n_j, \prod_{j=k+1}^d n_j\right) \mid k = 1, 2, \dots, d\right\}$ です。その模式図を以下にします。

^{†11} このデータ準備には $n_1 n_2 \dots n_d$ の計算量がかかります。

^{†12} 左端の場合、大抵は $r_1 = n_1$ です。



さて、この分解では特異値分解を $d-1$ 回行う必要があります。そしてそれぞれの分解でフロベニウスノルムの誤差が ε_k となる特異値の寄与率まで考慮した場合、最終的なテンソルトレイン分解もとの多次元配列のフロベニウスノルムの誤差は $\sqrt{\sum_{k=1}^{d-1} \varepsilon_k^2}$ と見積もれます。したがって、最終的なフロベニウスノルムの誤差を ε に抑えたければ、各特異値分解では誤差が $\varepsilon_k = \frac{\varepsilon}{\sqrt{d-1}}$ 以下となるように特異値を選べばよいことがわかります。この方法については参考文献 [44] が詳しいです。

2.7.2. テンソル交差内挿による構築

本書では応用例を示しませんが、**テンソル交差内挿 (tensor cross interpolation; TCI)** と呼ばれるテンソル分解法もあります。この分解は特異値分解による構築とは異なり、元の多次元配列のデータすべてを事前に用意する必要がありません。まず、2次元の行列交差内挿 (matrix cross interpolation; MCI) を考えてみます。^{†13} $\mathbb{I} = \{1, 2, \dots, M\}$, $\mathbb{J} = \{1, 2, \dots, N\}$ をそれぞれ行と列の添字とするような行列 $A(\mathbb{I}, \mathbb{J})$ と、 $\mathcal{I} \subset \mathbb{I}$, $\mathcal{J} \subset \mathbb{J}$ をそれぞれ行と列とするような行列 $A(\mathcal{I}, \mathcal{J})$ が与えられたとします。このとき元の行列は

$$A(\mathbb{I}, \mathbb{J}) \approx A(\mathbb{I}, \mathcal{J}) A(\mathcal{I}, \mathcal{J})^{-1} A(\mathcal{I}, \mathbb{J}) \quad (2.54)$$

と近似できます。この $A(\mathcal{I}, \mathcal{J})$ を枢軸 (pivot) 行列と呼びます。行列要素を可視化するならば以下ようになります。ここで、■ の要素は用意する必要はありません。

^{†13} 文献によっては骨格近似 (skeleton approximation) と呼ばれることもあります。

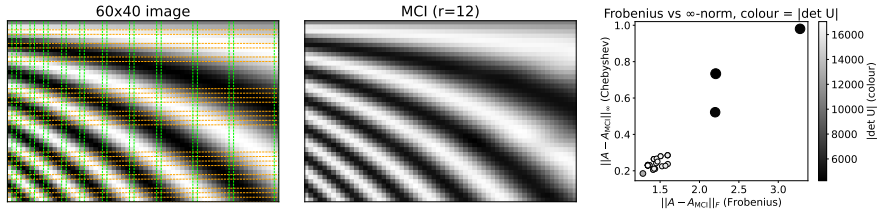


図 2-6 行列交差内挿による画像圧縮 (左: 元画像と選択された行・列, 中央: 交差内挿による再構成, 右: ノルム誤差と体積の関係)

$$\begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} \text{selected rows and columns} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \text{interpolated image} \end{pmatrix}$$

部分集合 $\mathcal{I}, \mathcal{J}$ の選び方を総当たりで探すのは現実的ではありません。そこで、枢軸行列 $U := A(\mathcal{I}, \mathcal{J})$ の体積 $|\det U|$ を最大化する **最大体積原理 (maximal volume principle; maxvol)** にしたがってヒューリスティックに枢軸を選ぶ方法を用います。厳密な誤差ノルムの評価については例えば参考文献 [45,46] を参照してください。直観的には、 $|\det U|$ が小さいとき、 $\mathcal{I}$ の行や $\mathcal{J}$ の列のあいだに強い線形従属があり、 U^{-1} のノルムが大きくなります。逆に $|\det U|$ を大きくする選び方は、枢軸となる行・列を互いに強く独立 (直交に近い) に保つことに対応し、少ない基底で情報を効率よく張る内挿につながります。主成分分析が分散の大きい方向を基底に選ぶのと同じ趣旨です。また、この近似では行列の $\mathcal{I}, \mathcal{J}$ の添字、すなわち上の図表の ■ 以外の要素に関しては完全にもとのデータを再現できます。画像圧縮の例を図 2-6 に示します。

これを多次元配列に拡張してみましょう。まず最初に思い浮かぶのが特異値分解による近似と同様に、多次元配列 $A(i_1, i_2, \dots, i_N)$ を行列 $A(i_1, i_2 \otimes \dots \otimes i_N) = A_1(\mathbb{I}_1, \mathbb{J}_2)$ に変形し、交差内挿をして、

$$\begin{aligned}
 A(i_1, i_2, \dots, i_N) &\approx A_1(\mathbb{I}_1, \mathbb{J}_2) A_1(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2)^{-1} A_1(\mathcal{J}_1, \mathbb{J}_2) \\
 &=: T_1(\mathbb{I}_1, \mathcal{J}_2) P_1^{-1}(\mathcal{J}_2, \mathcal{J}_1) A_1(\mathcal{J}_1, \mathbb{J}_2)
 \end{aligned} \tag{2.55}$$

とします。ここで、 i_2 の添字を $\mathbb{J}_2$ から $\mathcal{J}_1$ に移動するような変形をし、 $\mathbb{I}_2 = \mathcal{J}_1 \otimes \{i_2\}$ 、 $\mathbb{J}_3 = \{i_3\} \otimes \{i_4\} \otimes \cdots \otimes \{i_N\}$ とします。つまり

$$A_1(\mathcal{J}_1, \mathbb{J}_2) = A_2(\mathbb{I}_2, \mathbb{J}_3) \quad (2.56)$$

のように変形します。すると A_2 の交差内挿により

$$A_2(\mathbb{I}_2, \mathbb{J}_3) \approx T_2(\mathbb{I}_2, \mathcal{J}_3)P_2^{-1}(\mathcal{J}_3, \mathcal{J}_2)A_2(\mathcal{J}_2, \mathbb{J}_3) \quad (2.57)$$

近似できます。 A_k を A_{k+1} へ変形し交差内挿を繰り返す再帰的に左端から右端へと繰り返していくことで、多次元配列 $A(i_1, i_2, \dots, i_N)$ のテンソルトレイン形式を構成できます。数式および図表表現は以下の通りです。

$$\begin{aligned} & A(i_1, i_2, \dots, i_N) \\ & \approx T_1(\{i_1\}, \mathcal{J}_2)P_1^{-1}(\mathcal{J}_2, \mathcal{J}_1)T_2(\mathcal{J}_1, \{i_2\}, \mathcal{J}_3)P_2^{-1}(\mathcal{J}_3, \mathcal{J}_2) \cdots T_N(\mathcal{J}_{N-1}, \{i_N\}) \\ & = \end{aligned} \quad (2.58)$$

ここで上の図表の $\mathcal{J}_k$ および $\mathcal{J}_k$ は添字の集合であって、先の節で導入した図表表現の記法とは異なることに注意してください。 $\mathcal{J}_k$ と $\mathcal{J}_k$ は以下の再帰構造を有します。

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_k & \subset \mathbb{I}_k = \mathcal{J}_{k-1} \otimes \{i_k\} \\ \mathcal{J}_k & \subset \mathbb{J}_k = \{i_k\} \otimes \mathcal{J}_{k+1} \\ \mathbb{I}_1 & = \{i_1\} \\ \mathbb{J}_N & = \{i_N\} \end{aligned} \quad (2.59)$$

$N = 4, d = 3, r = 3$ の具体例を以下の表に示します。ランクが $r = 3 = |\mathcal{J}_k| = |\mathcal{J}_k|$ となるように選ばれています。

k	$\{i_k\}$	$\mathbb{I}_k$	$\mathcal{J}_k$	$\mathbb{J}_k$	$\mathcal{J}_k$
1	$\{1, 2, 3\}$	$\{i_1\}$	$\{1, 2, 3\}$	—	—
2	$\{A, B, C\}$	$\{1, 2, 3\} \otimes \{i_2\}$	$\{1A, 2A, 3B\}$	$\{i_2\} \otimes \{\alpha\alpha, b\beta, b\gamma\}$	$\{C\alpha\alpha, Ab\beta, Bb\gamma\}$
3	$\{\alpha, b, c\}$	$\{1A, 2A, 3C\} \otimes \{i_3\}$	$\{1Ab, 2Ab, 3Cc\}$	$\{i_3\} \otimes \{\alpha, \beta, \gamma\}$	$\{\alpha\alpha, b\beta, b\gamma\}$
4	$\{\alpha, \beta, \gamma\}$	—	—	$\{i_4\}$	$\{\alpha, \beta, \gamma\}$

実用的には、適当な少数の添字の集合から始めて枢軸行列を選ぶときに段階的に添字の集合を取捨選択しながら、左右の掃引を閾値以下になるまで繰り返すこととなりますが、特異値分解の場合とは異なり、初期添字集合の用意の仕方、掃引の回数、最大体積原理のアルゴリズム、テンソル要素の並列評価などヒューリスティック

な項目が多数あり、構築すべき多次元配列の性質によって様々な工夫が必要になります。この構成方法の恩恵は先にも述べた通り、最大体積原理に基づいてテンソル要素の一部を臨機応変に選択することで、指数関数的に大きな多次元配列の要素を事前にすべて用意することなくテンソルトレイン形式で近似できることです。テンソル交差内挿に関しても Ivan Oseledets の文献 [47] が起源ですが、最近の総説論文 [48] が最大体積原理の選択や実装なども含めて詳しく解説しています。また、多次元データをいくつかの「断面」から外層しているとも解釈できて、式 (1.78) で示した多次元ポテンシャルの切断高次元モデル表現との共通点も見出せそうです。

余談: 2 電子積分の恒等分解 (resolution of the identity; RI) 近似と行列交差内挿の関係

式 (1.9) に示したように量子化学計算には二電子積分という 4 次元配列のデータが頻出します。このデータを準備するには $\mathcal{O}(N^4)$ の計算量がかかりますから、平均場近似計算の計算量が $\mathcal{O}(N^3)$ 程度であっても、この二電子積分の準備の方がボトルネックになってしまいます。恒等分解近似または密度フィッティング (density fitting) と呼ばれるアプローチにより二電子積分を以下のように記述します。

$$\langle ij|kl \rangle \approx \sum_{K,L} \langle ij|K \rangle V_{KL}^{-1} \langle L|kl \rangle \quad (2.60)$$

ここで K, L は補助基底と呼ばれます。もし、 K, L の大きさが他の原子基底と同程度であれば、この近似は $\mathcal{O}(N^3)$ に削減されます。通常は原子基底ごとに事前にフィッティングされた補助基底を用いますが、行列交差内挿 (この文脈では特に半正定値行列であるため、枢軸コレスキー (pivoted Cholesky) 分解 [49–51]) を用いて構築してもよいわけです。

2.7.3. 交互最小二乗法による構築

テンソルネットワークを、事前に用意した学習データ集合から構築する方法として、**交互最小二乗 (alternating least squares; ALS) 法**があります。この方法も交差内装と同様に、すべてのテンソル要素を用意しなくても構築できます。(すべての要素を用意していても大丈夫です。) まず、通常の最小二乗法から考えてみましょう。通常の最小二乗法は学習データ $\mathcal{D} = \{(\mathbf{x}_n, \mathbf{y}_n) \mid \mathbf{x}_n \in \mathbb{R}^M, \mathbf{y}_n \in \mathbb{R}, n = 1, \dots, N\}$ が与えられたとき、以下のような最小二乗誤差関数を最小化するパラメータ $\hat{\mathbf{w}} \in \mathbb{R}^M$ を求めます。

$$E(\hat{\mathbf{w}}) = \sum_{n=1}^N |y_n - \hat{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{x}_n|^2 = (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{w}})^\top (\mathbf{Y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{w}}) \quad (2.61)$$

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x}_1 \ \mathbf{x}_2 \ \cdots \ \mathbf{x}_N]^\top \in \mathbb{R}^{N \times M}, \ \mathbf{Y} = [y_1 \ y_2 \ \cdots \ y_N]^\top \in \mathbb{R}^{N \times 1},$$

二次関数の最小化は凸最適化問題であり、解析的に解くことができます。

$$\nabla_{\hat{\mathbf{w}}} E(\hat{\mathbf{w}}) = 0 \Leftrightarrow -2\mathbf{X}^\top \mathbf{Y} + 2\mathbf{X}^\top \mathbf{X} \hat{\mathbf{w}} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{X}^\top \mathbf{X} \hat{\mathbf{w}} = \mathbf{X}^\top \mathbf{Y} \quad (2.62)$$

このとき、最適な $\hat{\mathbf{w}}$ は以下のように求められます。

$$\hat{\mathbf{w}} = (\mathbf{X}^\top \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^\top \mathbf{Y} \quad (2.63)$$

ここで $\mathbf{X}^+ := (\mathbf{X}^\top \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^\top$ は $\mathbf{X}$ の **ムーア・ペンローズ (Moore-Penrose) の擬逆行列 (pseudo-inverse matrix)** です。^{†14}

交互最小二乗法は以下のような問題を考えます。入力添字 $\mathbf{I}_n$ と出力データ y_n の組 $\mathcal{D} = \{(\mathbf{I}_n, y_n)_{n=1}^N\}$ が学習データとして与えられているとします。このとき、以下のような最小二乗誤差関数を最小化するテンソルトレイン $\hat{A}$ を求めます。

$$E(\hat{A}) = \sum_{n=1}^N |y_n - \hat{A}(\mathbf{I}_n)|^2 \quad (2.64)$$

ここでテンソルトレインの添字 $\mathbf{I}_n$ の評価値は

$$\hat{A}(\mathbf{I}_n) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}} G_1(1, i_1^{(n)}, \alpha_1) G_2(\alpha_1, i_2^{(n)}, \alpha_2) \cdots G_d(\alpha_{d-1}, i_d^{(n)}, 1) \quad (2.65)$$

と書けます。ここで $G_k(\alpha_{k-1}, i_k, \alpha_k)$ を残して、他の左右部分を以下のように縮約を取ります。

$$\begin{aligned} L_k(i_1, i_2, \dots, i_{k-1}, \alpha_{k-1}) &:= \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{k-1}} G_1(1, i_1^{(n)}, \alpha_1) \cdots G_{k-1}(\alpha_{k-2}, i_{k-1}^{(n)}, \alpha_{k-1}) \\ R_k(\alpha_k, i_{k+1}, i_{k+2}, \dots, i_d) &:= \sum_{\alpha_{k+1}, \dots, \alpha_d} G_{k+1}(\alpha_k, i_{k+1}^{(n)}, \alpha_{k+1}) \cdots G_d(\alpha_{d-1}, i_d^{(n)}, 1) \end{aligned} \quad (2.66)$$

さらに

$$G_k(\alpha_{k-1}, i_k^{(n)}, \alpha_k) =: w_k(\alpha_{k-1} \otimes \alpha_k; i_k^{(n)}) \quad (2.67)$$

$$x_k(\mathbf{I}_n \setminus \{i_k^{(n)}\}, \alpha_{k-1} \otimes \alpha_k) := L_k(i_1^{(n)}, \dots, i_{k-1}^{(n)}, \alpha_{k-1}) R_k(\alpha_k, i_{k+1}^{(n)}, \dots, i_d^{(n)}) \quad (2.68)$$

†14 逆行列 $(\mathbf{X}^\top \mathbf{X})^{-1}$ を明示的に求めて行列積を計算すると数値的に不安定になることがあるので、通常は $\mathbf{A} = \mathbf{X}^\top \mathbf{X}$, $\mathbf{b} = \mathbf{X}^\top \mathbf{Y}$ として線形方程式 $\mathbf{A}\hat{\mathbf{w}} = \mathbf{b}$ を共役勾配 (conjugate gradient; CG) 法などの反復法で解きます。

とおけば、テンソルトレインの添字 I_n の評価値は

$$\hat{A}(I_n) = \sum_{\alpha_{k-1}, \alpha_k} w_k \left(\alpha_{k-1} \otimes \alpha_k; i_k^{(n)} \right) x_k \left(I_n \setminus \{i_k^{(n)}\}, \alpha_{k-1} \otimes \alpha_k \right) \quad (2.69)$$

と書けます。いま、学習データのうち k 番目の添字が i_k になるような部分集合を $\mathcal{D}_{i_k}$ として以下のように定義します。

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &= \bigcup_{i_k=1}^{d_k} \mathcal{D}_{i_k} \\ \mathcal{D}_{i_k} &= \left\{ (I_n, y_n^{i_k}) \mid i_k^{(n)} = i_k \right\} \end{aligned} \quad (2.70)$$

ここで、 k 番目以外のコアテンソル $\{G_l\}_{\{l \neq k\}}$ をすべて定数として固定すると、 $w_k(\alpha_{k-1} \otimes \alpha_k; i_k)$ (すなわち $G_k(\alpha_{k-1}, i_k, \alpha_k)$) の最適化問題は以下の二乗和誤差関数

$$\sum_{(I_n, y_n^{i_k}) \in \mathcal{D}_{i_k}} \left| y_n^{i_k} - w_k \left(\alpha_{k-1} \otimes \alpha_k; i_k^{(n)} \right) x_k \left(I_n \setminus \{i_k^{(n)}\}, \alpha_{k-1} \otimes \alpha_k \right) \right|^2 \quad (2.71)$$

を最小化する問題になります。 w_k の解析解は擬似逆行列を用いて

$$w_k = (X_k^\top X_k)^{-1} X_k^\top Y_k \quad (2.72)$$

と書けます。ここで

$$\begin{aligned} X_k &= \left[X_k \left(I_n \setminus \{i_k^{(n)}\}, \alpha_{k-1} \otimes \alpha_k \right) \right]_{n=1}^{|\mathcal{D}_{i_k}|} \\ Y_k &= [y_n^{i_k}]_{n=1}^{|\mathcal{D}_{i_k}|} \end{aligned} \quad (2.73)$$

としました。

さて、計算量について考えてみましょう。いま、 $\alpha_{k-1} \otimes \alpha_k$ のとりうる範囲は $r_{k-1} r_k$ ですから、 X_k の大きさは $|\mathcal{D}_{i_k}| \times r_{k-1} r_k$ です。したがって行列-ベクトル積 $X_k^\top Y_k$ の計算量は $\mathcal{O}(|\mathcal{D}_{i_k}| r_{k-1} r_k)$ 、行列-行列積 $X_k^\top X_k$ の計算量は $\mathcal{O}(r_{k-1}^2 r_k^2 |\mathcal{D}_{i_k}|)$ です。さらに逆行列 $(X_k^\top X_k)^{-1}$ の計算量は $\mathcal{O}(r_{k-1}^3 r_k^3)$ です。この効率化を考えます。まず、 $X_k^\top X_k$ の評価について再考します。

$$\begin{aligned} X_k^\top X_k &= \sum_{I_n \setminus \{i_k^{(n)}\}} \left\{ L'_k \left(i_1^{(n)}, \dots, i_{k-1}^{(n)}, \alpha'_{k-1} \right) R'_k \left(\alpha'_k, i_{k+1}^{(n)}, \dots, i_d^{(n)} \right) \right. \\ &\quad \left. L_k \left(i_1^{(n)}, \dots, i_{k-1}^{(n)}, \alpha_{k-1} \right) R_k \left(\alpha_k, i_{k+1}^{(n)}, \dots, i_d^{(n)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.74)$$

いま、式 (2.51) のような特異値分解で左右のテンソルトレインが以下の直交条件を満たしていたとします。^{†15}

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha_{j-1}} \sum_{i_j} G_j(\alpha_{j-1}, i_j, \alpha'_j) G_j(\alpha_{j-1}, i_j, \alpha_j) &= \delta_{\alpha'_j \alpha_j} \quad \text{for } j < k \\ \sum_{\alpha_j} \sum_{i_j} G_j(\alpha_{j-1}, i_j, \alpha'_j) G_j(\alpha_{j-1}, i_j, \alpha_j) &= \delta_{\alpha'_{j-1} \alpha_{j-1}} \quad \text{for } j > k \end{aligned} \quad (2.75)$$

このとき、学習データ数が偏りなく十分あり $I_n \setminus \{i_k^{(n)}\}$ の添字集合を単にすべての $\{i_j\}_{j \neq k}$ の組み合わせとして置換すれば、

$$X_k^\top X_k \approx \sum_{i_1, \dots, i_{k-1}, i_{k+1}, \dots, i_d} \left\{ \prod_{j \neq k} G'_j(\alpha'_{j-1}, i_j, \alpha'_j) G_j(\alpha_{j-1}, i_j, \alpha_j) \right\} = \prod_{j \neq k} \delta_{\alpha'_j \alpha_j} \quad (2.76)$$

のように単位行列に近似できます。したがって、 $X_k^\top X_k$ の逆行列は $\mathcal{O}(1)$ で評価できます。すると

$$W_k \approx X_k^\top Y_k \quad (2.77)$$

となり、計算量は $\mathcal{O}(|\mathcal{D}_{i_k}| r_{k-1} r_k)$ に削減されます。もしこの近似を用いない場合でも

$$X_k^\top X_k W_k = X_k^\top Y_k \quad (2.78)$$

を反復法で解くことでも計算量を抑えられます。例えば、作用素 $X_k^\top X_k$ の W_k への m 回の作用は $\mathcal{O}(m |\mathcal{D}_{i_k}| r_{k-1} r_k)$ ですから、 m を少なくとれるような問題であれば愚直な方法よりも効率的です。

このようにして一度ある k に対してコアテンソル G_k を更新したら、次に $k+1$ に進み、同様の手続きを繰り返します。そして、 $k=d$ まで進んだら、また $k \rightarrow k-1 \rightarrow \dots \rightarrow 1$ と逆方向に進みます。その際に QR 分解や特異値分解を用いて直交条件を保ちながら進めば、先ほどの近似も有効に働きます。この操作を**掃引 (sweeping)**と呼びます。掃引回数を N_{sweep} とすれば、全体の計算量は $\mathcal{O}(N_{\text{sweep}}(|\mathcal{D}| r^2 + d r^3))$ となります。ここで $d r^3$ は G_k を QR 分解により直交条件を保ちながら更新する計算量に対応します。交互最小二乗法は節 2.11 で説明する密度行列繰り込み群と目的関数は違いますが、最適化の共通点も多いです。この構築方法を部分的に用いた応用例を節 3.1.3 で紹介します。

^{†15} QR 分解でも同じことができます。

2.7.4. リーマン多様体上の最適化による構築

本節は節 2.13 で説明する射影演算子と式 (2.135) で示すようなテンソルトレインの和に関する知識が必要になるのであとで読むことを推奨します。Novikov と Oseledets らにより提案されたリーマン多様体上の最適化によるテンソルトレインの構築方法を紹介します。[52]

特徴量 $\mathbf{x}^{(n)}$ と出力 $y^{(n)}$ の組がデータ集合として

$$\mathcal{D} = \{(\mathbf{x}^{(n)}, y^{(n)}) \mid \mathbf{x}^{(n)} \in \mathbb{R}^N, y^{(n)} \in \mathbb{R}, n = 1, \dots, |\mathcal{D}|\} \quad (2.79)$$

と与えられたとき、損失関数

$$\mathcal{L} = \sum_{n=1}^{|\mathcal{D}|} \frac{1}{2} \|\Phi(\mathbf{x}^{(n)})\mathbf{W} - y^{(n)}\|^2 \quad (2.80)$$

を最小化するようなランク r のテンソルトレイン

$$\mathbf{W} = W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \dots W_N^{\rho_N} \quad (2.81)$$

を求めます。ここで $\Phi: \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}^{d^N}$ はテンソル積で与えられる関数です。

$$\Phi_{\rho_1 \rho_2 \dots \rho_f}(\mathbf{x}^{(n)}) = \{\phi_{\rho_1}(x_1^{(n)})\} \otimes \{\phi_{\rho_2}(x_2^{(n)})\} \otimes \dots \otimes \{\phi_{\rho_f}(x_f^{(n)})\} \quad (2.82)$$

ここで、 $\phi_{\rho_i}(x_i^{(n)}): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^d$ は適当な関数で例えば節 2.7.3 のような離散化添字を考えるならば、

$$\phi_{\rho_i}(x_i^{(n)}) = \begin{bmatrix} \delta(x_i^{(n)} - 1) \\ \delta(x_i^{(n)} - 2) \\ \vdots \\ \delta(x_i^{(n)} - d) \end{bmatrix} \quad (2.83)$$

のように $x_i \in \mathbb{N}$ 番目の添字を 1 にしたようなワンホットベクトルでもよいですし、多項式のように

$$\phi_{\rho_i}(x_i^{(n)}) = \begin{bmatrix} 1 \\ x_i^{(n)} \\ (x_i^{(n)})^2 \\ \dots \\ (x_i^{(n)})^{d-1} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^d \quad (2.84)$$

としてもよいです。すると、これらのテンソル積は $\Phi(\mathbf{x}^{(n)}) \in \mathbb{R}^{d^N}$ となります。ここで損失勾配は

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} = \sum_{n=1}^{|\mathcal{D}|} (\Phi(\mathbf{x}^{(n)}) \mathbf{W} - y^{(n)}) \Phi(\mathbf{x}^{(n)}) = \sum_{n=1}^{|\mathcal{D}|} c_n \Phi(\mathbf{x}^{(n)}) \quad (2.85)$$

となります。ここで、右辺の前半の項 $\Phi(\mathbf{x}^{(n)}) \mathbf{W} - y^{(n)}$ はスカラー量ですから、 c_n とおきました。すると右辺は CP 分解の形で表せます (節 2.6.1 参照)。この CP 分解は $|\mathcal{D}|$ 個のランク 1 のテンソルトレインの和ですから、節 2.9.1 で説明するような方法でランク $|\mathcal{D}|$ のテンソルトレインに表現しなおせます。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} &= [c_1 \phi_{\rho_1}^{(1)} \quad c_2 \phi_{\rho_1}^{(2)} \quad \dots \quad c_{|\mathcal{D}|} \phi_{\rho_1}^{(|\mathcal{D}|)}] \begin{bmatrix} \phi_{\rho_2}^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \phi_{\rho_2}^{(2)} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \phi_{\rho_2}^{(|\mathcal{D}|)} \end{bmatrix} \dots \begin{bmatrix} \phi_{\rho_N}^{(1)} \\ \phi_{\rho_N}^{(2)} \\ \vdots \\ \phi_{\rho_N}^{(|\mathcal{D}|)} \end{bmatrix} \\ &=: C_1^{\rho_1} C_2^{\rho_2} \dots C_N^{\rho_N} \end{aligned} \quad (2.86)$$

ここで $\phi_{\rho_i}^{(n)} =: \phi_{\rho_i}(x_i^{(n)})$ です。愚直にステップ幅 η で勾配降下法を行うと

$$\mathbf{W} \leftarrow \mathbf{W} - \eta \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} \quad (2.87)$$

となりますが、テンソルネットワークにはゲージ自由度があるのでこのままでは不安定になりやすいです。(節 3.1.3 参照) また、 $\mathbf{W} - \eta \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}}$ の結合次元は $|\mathcal{D}| + r$ に達してしまい節 2.5 で説明するような特異値分解による圧縮するために左右正準系にするには $\mathcal{O}(N(|\mathcal{D}| + r)^3)$ の計算量がかかり非現実的です。そこで、式 (2.86) を式 (2.242) の射影演算子 $\hat{\mathcal{P}}_{T_{\mathbf{W}} \mathcal{M}_r}$ を用いてランク r のテンソルトレインの多様体の $\mathbf{W}$ における接空間に射影します。事前にテンソルトレイン $\mathbf{W}$ を掃引して左右正準系 (節 2.8.2 参照) にしておきます。

$$\mathbf{W} = A_1^{\rho_1} \dots A_{j-1}^{\rho_{j-1}} \Psi_j^{\rho_j} B_{j+1}^{\rho_{j+1}} \dots B_N^{\rho_N} = A_1^{\rho_1} \dots A_j^{\rho_j} \lambda_j B_{j+1}^{\rho_{j+1}} \dots B_N^{\rho_N} \quad (2.88)$$

これをすべての j について行い保存しておきます。すると、

$$\begin{aligned}
& \hat{\mathcal{P}}_{T_W \mathcal{M}_r} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} \right] \\
&= \left(\sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{\mathbf{1}}_j \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} - \sum_{j=1}^{N-1} \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} \right) \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} \right] \\
&= \sum_{j=1}^N A_1^{\rho_1} \cdots A_{j-1}^{\rho_{j-1}} \underbrace{\tilde{C}_j^{\rho_j}}_{:= \sum_{\rho_{j+1}, \dots, \rho_N} (\prod_{i=1}^{j-1} A_i^{\rho_i} C_i^{\rho_i}) (\prod_{i=j+1}^N B_i^{\rho_i} C_i^{\rho_i}) C_j^{\rho_j}} B_{j+1}^{\rho_{j+1}} \cdots B_N^{\rho_N} \\
&\quad - \sum_{j=1}^{N-1} A_1^{\rho_1} \cdots A_j^{\rho_j} \underbrace{\tilde{\Sigma}_j}_{:= \sum_{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N} (\prod_{i=1}^j A_i^{\rho_i} C_i^{\rho_i}) (\prod_{i=j+1}^N B_i^{\rho_i} C_i^{\rho_i})} B_{j+1}^{\rho_{j+1}} \cdots B_N^{\rho_N} \\
&= \underbrace{[A_1^{\rho_1} \tilde{C}_1^{\rho_1}] \begin{bmatrix} \mathbf{1} & -\tilde{\Sigma}_1 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix}}_{:= \tilde{W}_1^{\rho_1}} \underbrace{\begin{bmatrix} A_2^{\rho_2} & \tilde{C}_2^{\rho_2} \\ 0 & B_2^{\rho_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1} & -\tilde{\Sigma}_2 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix}}_{:= \tilde{W}_2^{\rho_2}} \underbrace{\begin{bmatrix} A_3^{\rho_3} & \tilde{C}_3^{\rho_3} \\ 0 & B_3^{\rho_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1} & -\tilde{\Sigma}_3 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix}}_{:= \tilde{W}_3^{\rho_3}} \cdots \underbrace{\begin{bmatrix} \tilde{C}_N^{\rho_N} \\ B_N^{\rho_N} \end{bmatrix}}_{:= \tilde{W}_N^{\rho_N}}
\end{aligned} \tag{2.89}$$

のような結合次元 $2r$ のテンソルトレイン $\tilde{\mathbf{W}}$ になります。なお、射影により $\tilde{C}_j^{\rho_j}$ や $\tilde{\Sigma}_j$ を評価する計算量は $\mathcal{O}(N(|\mathcal{D}| + r)r^2)$ です。これをステップ幅 η で勾配降下法を行うと

$$\begin{aligned}
\mathbf{W} &\leftarrow \mathbf{W} - \eta \hat{\mathcal{P}}_{T_W \mathcal{M}_r} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{W}} \right] = \mathbf{W} - \eta \tilde{\mathbf{W}} \\
&= [A_1^{\rho_1} \tilde{C}_1^{\rho_1}] \begin{bmatrix} \mathbf{1} & -\tilde{\Sigma}_1 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_2^{\rho_2} & \tilde{C}_2^{\rho_2} \\ 0 & B_2^{\rho_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1} & -\tilde{\Sigma}_2 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix} \cdots \begin{bmatrix} \Psi_N^{\rho_N} - \eta \tilde{C}_N^{\rho_N} \\ -\eta B_N^{\rho_N} \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{2.90}$$

のような結合次元 $2r$ のテンソルトレインになります。これをステップ毎に結合次元が r となるように特異値分解で切り捨てれば、結合次元が r のテンソルトレインの多様体上で最適化を行うことができます。

2.7.5. 多重積分への応用

情報科学分野におけるテンソルトレインの最もよく知られた応用例は多重積分の効率化です。以下の多重積分を考えてみましょう。

$$\int_{\mathcal{D}} dx_1 dx_2 \cdots dx_N f(x_1, x_2, \dots, x_N) \tag{2.91}$$

ここで、 $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^N$ は積分領域です。この積分をテンソルトレイン形式で効率よく評価する方法を考えてみましょう。いま、仮に関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ が数値積分に必要な

グリッドを脚とするテンソルトレインとして記述できていたと仮定しましょう。すなわち

$$f(i_1, i_2, \dots, i_N) = \sum_{\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_N} G_1(\alpha_0, i_1, \alpha_1) G_2(\alpha_1, i_2, \alpha_2) \dots G_N(\alpha_N, i_N, \alpha_N) \quad (2.92)$$

とします。さらに、グリッド i_k の体積要素を $w_k(i_k)$ とすれば、積分は

$$\sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} f(i_1, i_2, \dots, i_N) w_1(i_1) w_2(i_2) \dots w_N(i_N) \quad (2.93)$$

の形で離散化されます。この計算量は $i_k = 1, 2, \dots, d$ の反復計算をすべての k について行うことになり、 $\mathcal{O}(d^N)$ で指数関数的に増大します。ですから、多重積分を近似的に扱う場面ではモンテカルロ積分で代用されることが多いです。テンソルトレイン形式はこの場面において効率化を実現します。離散化された多重積分の式にテンソルトレインを代入すれば

$$\sum_{\substack{i_1, i_2, \dots, i_N \\ \alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_N}} G_1(\alpha_0, i_1, \alpha_1) G_2(\alpha_1, i_2, \alpha_2) \dots G_N(\alpha_N, i_N, \alpha_N) w_1(i_1) \dots w_N(i_N) \quad (2.94)$$

となります。すべての k について

$$\sum_{i_k} G_k(\alpha_k, i_k, \alpha_{k+1}) w_k(i_k) =: H_k(\alpha_k, \alpha_{k+1}) \quad (2.95)$$

と縮約する計算量は $\mathcal{O}(Ndr^2)$ です。ここで、 $\alpha_k = 1, 2, \dots, r$ としました。すると多重積分の離散化は

$$\sum_{\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_N} H_1(\alpha_0, \alpha_1) H_2(\alpha_1, \alpha_2) \dots H_N(\alpha_N - 1, \alpha_N) \quad (2.96)$$

の形で記述できます。左から順番に行列-行列積を評価する計算量は $\mathcal{O}(Nr^3)$ ですから、多重積分の計算量は $\mathcal{O}(N(r^3 + dr^2))$ となり、ランク r が定数に抑えられるように被積分関数を再現できれば多重積分を線形の計算量で評価できます。この本質が量子多体計算にも応用されていきます。

余談: テンソルトレインからの多項式時間サンプリング

テンソルトレイン形式が多重積分を効率よく評価できることから、多次元の分布関数をテンソルトレイン形式で近似することで、多項式時間でサンプリングを行うことができます。例えば、参考文献 [53] では手書き文字の画像データの生成モデルをテンソルトレイン形式で構築しています。基本的な発想はベイズの定理 $p(x, y) = p(x|y)p(y)$ と左右正準系 (節 2.8.2 参照) のゲージの直交条件を利

用することです。多次元の分布関数 $p(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ がテンソルトレインで表されているとします。このとき、 $p(\sigma_1)$ は $\sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N$ について周辺化した分布関数です。テンソルトレインが左端の σ_1 に直交中心をもつとき、 $\sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N$ について周辺化すると直交関係式 (2.104) より、 $p(\sigma_1) = \text{tr}\left((\Psi_1^{\sigma_1})^\dagger \Psi_1^{\sigma_1}\right)$ のような形で表現できます。一変数分布関数からのサンプリングは一樣乱数からのサンプリングと同じように容易に行えます。次に、 $p(\sigma_1, \sigma_2) = p(\sigma_2|\sigma_1)p(\sigma_1)$ からのサンプリングを実行します。ある σ_1' に対して、 $p(\sigma_2|\sigma_1')$ はふたたび直交条件を利用して、 $\text{tr}\left((B_2^{\sigma_2})^\dagger (\Psi_1^{\sigma_1'})^\dagger \Psi_1^{\sigma_1'} B_2^{\sigma_2}\right)$ のような形で表現できます。この一変数分布関数からのサンプリングもまた一樣乱数からのサンプリングと同じように容易に行えます。以降これを右端まで繰り返せば、多項式時間で $(\sigma_1', \sigma_2', \dots, \sigma_N') \sim p(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ を用意できます。これにより混合ガウス模型に頼らずとも、より複雑な分布関数を解析的にサンプリングできる形でモデル化できるようになります。さらに化学系においては、 $\exp(-\beta E(\mathbf{R}))$ をテンソルトレインで近似できれば有限温度の構造を生成できるようになりますし、自由エネルギー $F = \int d\mathbf{R} \exp(-\beta E(\mathbf{R}))$ も推定できるようになります。また $\Psi(\mathbf{R})$ をテンソルトレイン形式で表現できれば、波動関数の分布関数から臨機応変に構造点をサンプリングできるようになります。すると、テンソルトレインポテンシャルを機械学習で構築する方法と組み合わせて、波動関数が到達する周辺領域のみポテンシャル面の値を評価するいわゆる on-the-fly シミュレーション [54,55] も可能になります。

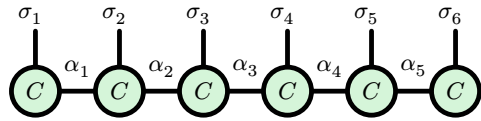
2.8. 行列積状態

2.8.1. 行列積状態の図表表現

行列積状態 (matrix product state; MPS) はテンソルトレインの多体波動関数であり、式 (1.1) を次式で表現したものです。

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{N-1}} C_{1\alpha_1}^{\sigma_1} C_{\alpha_1 \alpha_2}^{\sigma_2} \dots C_{\alpha_{N-1} 1}^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \quad (2.97)$$

図表では



$$(2.98)$$

のように記述できます。特に、 α_i のとりうる最大値を**結合次元 (bond dimension)**と呼び、 m と表記することにします。一般に、 σ_i のとりうる最大値が d ならば、 $m = d^{\lfloor \frac{N}{2} \rfloor}$ です。これは左右からテンソルトレイン分解をしたときに、ランクが端から、 $d, d^2, \dots, d^{\lfloor \frac{N}{2} \rfloor}$ となるためです。式 (2.97) における総和 Σ は明示的に評価すると指数関数的なメモリ容量が必要になることに注意してください。必要に応じて期待値や内積、縮約密度行列などより具体的な低次元量を計算する際に、テンソルネットワークの縮約演算を用いて評価するのが定石です。例えば、 $N = 5$ の場合、演算子 $\hat{O} = \hat{o}_1 \otimes \hat{o}_2 \otimes \dots \otimes \hat{o}_5$ の期待値は以下のような図表表現の縮約で与えられます。

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \sum_{\substack{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_5 \\ \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_4}} \sum_{\substack{\sigma'_1 \sigma'_2 \dots \sigma'_5 \\ \alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_4}} \prod_{i=1}^5 \left(C_{\alpha'_{i-1} \alpha'_i}^{\sigma'_i} \right)^* \langle \sigma'_i | \hat{o}_i | \sigma_i \rangle C_{\alpha_{i-1} \alpha_i}^{\sigma_i}$$
(2.99)

また重なり積分 $\langle \Phi | \Psi \rangle$ は以下のような図表の縮約で与えられます。

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_{\substack{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_5 \\ \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_4}} \sum_{\substack{\sigma'_1 \sigma'_2 \dots \sigma'_5 \\ \alpha'_1 \alpha'_2 \dots \alpha'_4}} \prod_{i=1}^5 \left(D_{\alpha'_{i-1} \alpha'_i}^{\sigma'_i} \right)^* C_{\alpha_{i-1} \alpha_i}^{\sigma_i}$$
(2.100)

σ_3 に関する縮約密度行列すなわち、 $\sigma_k (k \neq 3)$ に関する部分対角和は

$$\rho_{\sigma_3, \sigma'_3} = \text{tr}_{\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_4, \sigma_5\}} |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$$= \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \textcircled{C^*} & \textcircled{C^*} & \textcircled{C^*} & \textcircled{C^*} & \textcircled{C^*} \\ \alpha'_1 & \alpha'_2 & \alpha'_3 & \alpha'_4 & \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_5 \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} \textcircled{C} & \textcircled{C} & \textcircled{C} & \textcircled{C} & \textcircled{C} \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \\ & & \sigma_3 & & \end{array} \end{array} \quad (2.101)$$

で与えられます。

2.8.2. シュミット分解による左右正準形 (A-B 形式)

$C = AB$ という関係があるとき、行列 C を与えるような行列 A, B の組み合わせは無数に存在します。^{†16} このようなゲージ自由度はテンソルネットワークにも存在します。ただし、物理計算をするにあたって都合のよいゲージがいくつか存在するため、それらを紹介します。まず行列積状態の仮想添字 α_k を省略した式

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} C_1^{\sigma_1} C_2^{\sigma_2} \dots C_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \quad (2.102)$$

を用いることにします。ここで $C_k^{\sigma_k}$ は、 σ_k を定数とみなしたとき $r_{k-1} \times r_k$ の行列です。

以下のようなゲージを、**左右正準形 (left-right canonical form)** と呼びます。

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} A_1^{\sigma_1} \dots A_j^{\sigma_j} \Lambda_j B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle$$

$$= \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_5 \\ \textcolor{blue}{\text{A}} & \textcolor{blue}{\text{A}} & \textcolor{blue}{\text{A}} & \textcolor{yellow}{\Lambda} & \textcolor{red}{B} & \textcolor{red}{B} \end{array} \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \quad \alpha_3 \quad \alpha_4 \end{array} \quad (2.103)$$

ここでテンソル A, B は以下のような直交条件を満たします。

^{†16} 例えば、 A が正則なら $B = A^{-1}C$ として無数に存在します。

$$\begin{aligned}
\sum_{\sigma_k} (A_k^{\sigma_k})^\dagger A_k^{\sigma_k} &= \alpha_{k-1} \left[\begin{array}{c} \text{blue arrow } A^* \text{ from } \sigma_k \text{ to } \alpha'_k \\ \text{blue arrow } A \text{ from } \sigma_k \text{ to } \alpha_k \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \alpha'_k \\ \alpha_k \end{array} \right] = \delta_{\alpha_k, \alpha'_k} = \mathbb{1}_{r_k} \\
\sum_{\sigma_k} B_k^{\sigma_k} (B_k^{\sigma_k})^\dagger &= \left[\begin{array}{c} \text{red arrow } B^* \text{ from } \sigma_k \text{ to } \alpha'_{k-1} \\ \text{red arrow } B \text{ from } \sigma_k \text{ to } \alpha_{k-1} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \alpha'_{k-1} \\ \alpha_{k-1} \end{array} \right] = \delta_{\alpha_{k-1}, \alpha'_{k-1}} = \mathbb{1}_{r_{k-1}}
\end{aligned} \tag{2.104}$$

このような直交条件を満たすようなテンソル A, B は QR/LQ 分解や特異値分解を端のサイトから順番に適用することで構成できます。例えば, QR 分解では

$$\begin{aligned}
C_k^{\sigma_k} &= C(\alpha_{k-1}, \sigma_k, \alpha_k) \\
&= C(\alpha_{k-1} \otimes \sigma_k, \alpha_k) \\
&=: Q(\alpha_{k-1} \otimes \sigma_k, \tau_k) R(\tau_k, \alpha_k) \\
&=: Q_k^{\sigma_k} R_k
\end{aligned} \tag{2.105}$$

と変形することで,

$$\sum_{\sigma_k} (Q_k^{\sigma_k})^\dagger Q_k^{\sigma_k} = \sum_{\sigma_k, \alpha_{k-1}} Q^*(\tau'_k, \alpha_{k-1} \otimes \sigma_k) Q(\alpha_{k-1} \otimes \sigma_k, \tau_k) = \mathbb{1}_{\tau_k, \tau'_k} \tag{2.106}$$

を満たします。よって, $A_k^{\sigma_k} = Q_k^{\sigma_k}$ とすればよいことがわかります。残った R_k は右隣の $C_{k+1}^{\sigma_{k+1}}$ と積をとり,

$$\Psi_{k+1}^{\sigma_{k+1}} := R_k C_{k+1}^{\sigma_{k+1}} \tag{2.107}$$

として $C_{k+1}^{\sigma_{k+1}}$ を更新すればよいです。そして同じ操作を $\Psi_{k+1}^{\sigma_{k+1}}$ に対して行います。これを再帰的に繰り返すことで, $A_k^{\sigma_k}$ を構成できます。図表表現では **図 2-7** のような操作に対応します。同じように LQ 分解を右端から実行すれば $B_k^{\sigma_k}$ も構築できます。QR 分解による方法では R は上三角行列となりますが, 特異値分解を用いた場合は中心を対角行列にすることもできます。その図表を **図 2-8** に示します。

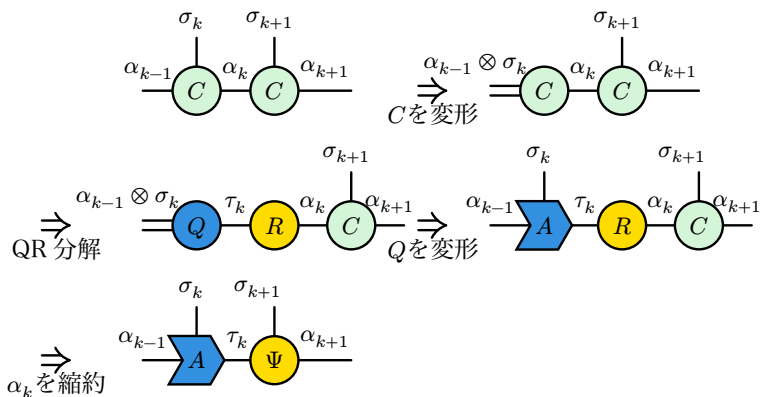


図 2-7 QR 分解による行列積状態の直交化

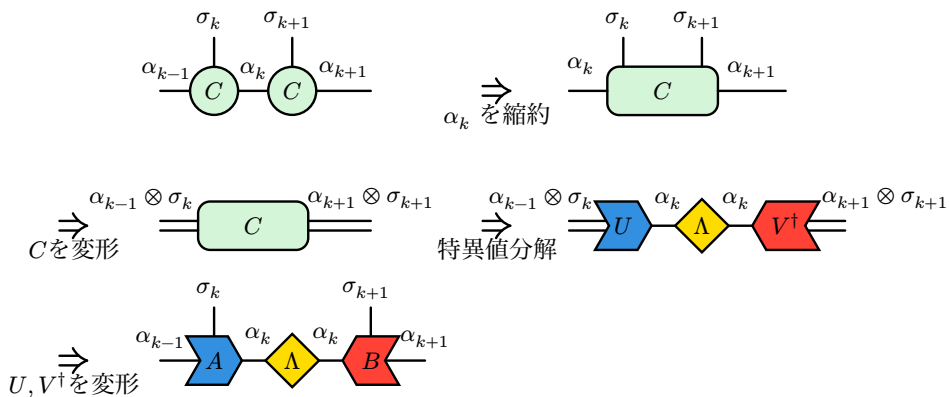
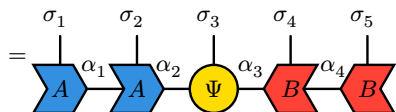


図 2-8 特異値分解による行列積状態の直交化

式 (2.103) のゲージは、左系を $|i\rangle_L = A_1 A_2 \cdots A_j |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_j\rangle$ 、右系を $|j\rangle_R = B_{j+1} B_{j+2} \cdots B_N |\sigma_{j+1} \sigma_{j+2} \cdots \sigma_N\rangle$ としたとき、 $|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n M_{ij} |i\rangle_L |j\rangle_R$ のシュミット分解に対応しています。詳しくは節 2.5 を参照してください。また、 $\Psi_j^{\sigma_j} = A_j^{\sigma_j} \Lambda_j = \Lambda_{j-1} B_j^{\sigma_j}$ として

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N} A_1^{\sigma_1} \cdots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Psi_j^{\sigma_j} B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \cdots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle$$



(2.108)

というゲージや $\Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} = A_j^{\sigma_j} \Lambda_j^{\sigma_{j+1}}$ を導入することで,

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle$$

$$= \begin{array}{c} \sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \\ \begin{array}{c} \text{---} \text{A} \text{---} \text{A} \text{---} \Psi \text{---} \text{B} \text{---} \end{array} \end{array} \quad (2.109)$$

といったゲージもよく用いられます。左右がすべて式 (2.104) の直交条件を満たすとき, その中心のテンソル $\Lambda_j, \Psi_j^{\sigma_j}, \Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ は**直交中心 (orthogonal centre)** と呼ばれ, 掃引アルゴリズムの更新は基本的に直交中心に対して行われます。^{†17} 直交中心に対する縮約密度行列を考えてみましょう。まず, 式 (2.103) について, 直交中心は物理脚 σ_j をもちませんから, すべての物理脚 σ_j について縮約をとってみましょう。

$$\text{tr}_{\{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}} |\Psi\rangle \langle \Psi| = \langle \Psi | \Psi \rangle$$

$$= \begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{---} \text{A} \text{---} \text{A} \text{---} \text{A} \text{---} \Lambda \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{---} \text{A}^* \text{---} \text{A}^* \text{---} \text{A}^* \text{---} \Lambda^* \text{---} \text{B}^* \text{---} \text{B}^* \text{---} \end{array} \end{array} \quad (2.110)$$

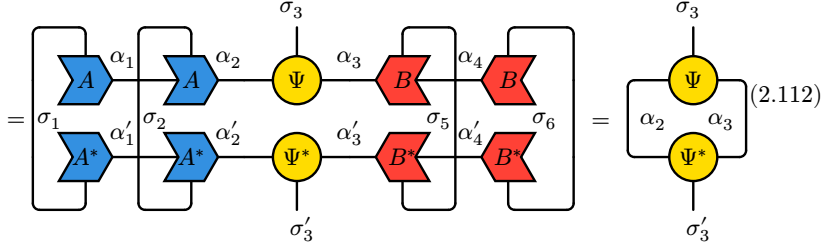
ここで, 式 (2.104) の直交条件を用いると,

$$\alpha_3 \begin{array}{c} \text{---} \Lambda \text{---} \\ \text{---} \Lambda^* \text{---} \end{array} \alpha'_3 = \text{tr}_{\alpha'_j} (\Lambda_j \Lambda_j^\dagger) = \sum_{i=1}^{d_j} \lambda_j^{2i} \quad (2.111)$$

となりますから, 直交中心の特異値の2乗和が波動関数のノルムの2乗に対応しています。次に, 式 (2.108) について, 直交中心の物理脚 σ_j 以外について縮約をとってみましょう。

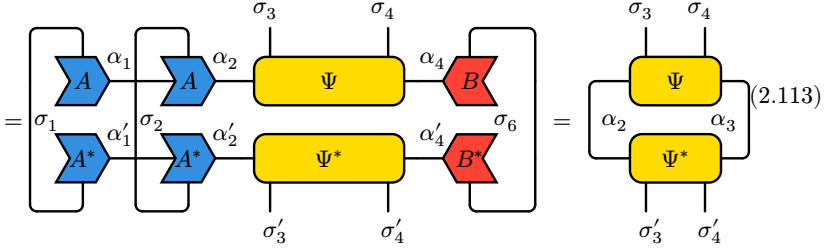
^{†17} QR 分解の例で見たように, Λ_j が直交中心となるには必ずしも対角行列である必要はありません。左右のテンソルが直交条件を満たすことが直交中心であるための条件です。

$$\rho_{\sigma_j, \sigma'_j} := \text{tr}_{\{\sigma_1, \dots, \sigma_{j-1}, \sigma_{j+1}, \dots, \sigma_N\}} |\Psi\rangle\langle\Psi|$$



これは縮約密度行列を与えます。例えば、式 (1.154) において、 σ_j を系、それ以外の物理脚を熱浴自由度として解釈することで、系の密度行列を式 (2.112) のような縮約で求めることができます。最後に、式 (2.109) について、直交中心の物理脚 σ_j, σ_{j+1} 以外について縮約をとってみましょう。

$$\rho_{\sigma_j \sigma_{j+1}, \sigma'_j \sigma'_{j+1}} := \text{tr}_{\{\sigma_1, \dots, \sigma_{j-1}, \sigma_{j+2}, \dots, \sigma_N\}} |\Psi\rangle\langle\Psi|$$



さて、いま 2 サイト直交中心が何らかの更新式で更新され $f(\Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}) = \Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ になったとします。このとき、 $\Phi(\alpha_{j-1} \otimes \sigma_j, \alpha_{j+1} \otimes \sigma_{j+1})$ を特異値分解してみましょう。

$$\Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} = A_j^{\sigma_j} \Lambda_j B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \quad (2.114)$$

ここで Λ_j は $\min(r_{j-1}d_j, r_{j+1}d_{j+1})$ 個の特異値を対角成分にもつ対角行列です。ここで低ランク近似により、 Λ_j を r_j 個の特異値を保持して残りをゼロ埋めしたものを $\tilde{\Lambda}_j$ としましょう。そして対応する波動関数を $|\tilde{\Phi}\rangle$ とします。このとき、全体の波動関数のフロベニウスノルムの誤差の 2 乗は以下になります。

$$\begin{aligned} \|\Phi\rangle - |\tilde{\Phi}\rangle\|_F^2 &= 1 - \langle\Phi|\tilde{\Phi}\rangle - \langle\tilde{\Phi}|\Phi\rangle + \langle\tilde{\Phi}|\tilde{\Phi}\rangle \\ &= 1 - \text{tr}(|\tilde{\Phi}\rangle\langle\Phi|) - \text{tr}(|\Phi\rangle\langle\tilde{\Phi}|) + \text{tr}(|\tilde{\Phi}\rangle\langle\tilde{\Phi}|) \\ &= 1 - 2\|\Lambda_j - \tilde{\Lambda}_j\|_F^2 + \|\tilde{\Lambda}_j\|_F^2 \end{aligned} \quad (2.115)$$

特異値切り捨て後の波動関数のノルムに由来する項 $\|\tilde{\Lambda}_j\|_F^2$ を一旦無視すれば、直交中心の特異値の切り捨てによるフロベニウス誤差と全体の波動関数のフロベニウスノルム誤差が一致しています。この特性を利用して直交中心の特異値を切り捨てることで、全体の密度行列のフロベニウスノルム誤差を最小化しながら圧縮していく操作を密度行列の**繰り込み (renormalisation)** と呼びます。^{†18}

2.8.3. 並列計算のためのゲージ (Γ - Λ 形式と Ψ - V 形式)

行列積状態に対して以下のような三つの脚をもつテンソル $\Gamma_j^{\sigma_j}$ を導入します。

$$\begin{aligned} A_j^{\sigma_j} &= \Lambda_{j-1} \Gamma_j^{\sigma_j}, \quad B_j^{\sigma_j} = \Gamma_j^{\sigma_j} \Lambda_j \\ \Leftrightarrow \Gamma_j^{\sigma_j} &= (\Lambda_{j-1})^{-1} A_j^{\sigma_j} = B_j^{\sigma_j} (\Lambda_j)^{-1} \end{aligned} \quad (2.116)$$

このとき、 A - B 形式の式 (2.103) は以下のように書き直せます。

$$\begin{aligned} & A_1^{\sigma_1} A_2^{\sigma_2} \dots A_j^{\sigma_j} \Lambda_j B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} \\ &= A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Lambda_{j-1} \Gamma_j^{\sigma_j} \Lambda_j B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} \\ &= A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Lambda_{j-1} B_j^{\sigma_j} \dots B_N^{\sigma_N} \\ &\vdots \\ &= \Gamma_1^{\sigma_1} \Lambda_1 \Gamma_2^{\sigma_2} \Lambda_2 \dots \Lambda_{N-1} \Gamma_N^{\sigma_N} \end{aligned} \quad (2.117)$$

すると、すべての直交中心 Λ_j を形式的に出すことができます。ここで Λ_0 と Λ_N は 1×1 の単位行列となるので省略しました。この形式を **Vidal の標準形** と呼びます。[56,57]

Vidal の標準形から始めて、以下のような行列

$$V_j = \Lambda_j^+ \quad (2.118)$$

ここで、 Λ_j^+ は Λ_j の擬似逆行列です。^{†19} したがって、

$$\Lambda_j = \Lambda_j V_j \Lambda_j \quad (2.119)$$

^{†18} ノルム項 $\|\varphi\|_F$ を無視すれば、 $\|\psi - \varphi\|_F$ の最小化は、 $|\langle \psi | \varphi \rangle|$ の最大化や、 $\|\psi\rangle\langle\psi| - |\varphi\rangle\langle\varphi|\|_F$ の最小化と等価です。

^{†19} ランク r の対角行列 $\Lambda = \text{diag}[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r, 0, \dots, 0]$ の擬似逆行列は特に、 $\Lambda^+ = \text{diag}[\frac{1}{\lambda_1}, \frac{1}{\lambda_2}, \dots, \frac{1}{\lambda_r}, 0, \dots, 0]$ として計算できます。

が成立します。Vidal の標準形に式 (2.119) を代入すると、

$$\begin{aligned}
 & \Gamma_1^{\sigma_1} \Lambda_1 \Gamma_2^{\sigma_2} \Lambda_2 \cdots \Lambda_{N-1} \Gamma_N^{\sigma_N} \\
 &= \Gamma_1^{\sigma_1} \Lambda_1 V_1 \Lambda_1 \Gamma_2^{\sigma_2} \Lambda_2 V_2 \Lambda_2 \cdots \Lambda_{N-1} V_{N-1} \Lambda_{N-1} \Gamma_N^{\sigma_N} \\
 &= \Psi_1^{\sigma_1} V_1 \Psi_2^{\sigma_2} V_2 \cdots \Psi_{N-1}^{\sigma_{N-1}} V_{N-1} \Psi_N^{\sigma_N}
 \end{aligned} \tag{2.120}$$

が得られます。本書で、この形式は **Stoudenmire の逆標準形** と呼ぶことにします。ただし、この形式は Vidal の標準形とほぼ同じ形式ですから、基本的な発想は変わりません。ここで現れる

$$\Psi_j^{\sigma_j} = \Lambda_{j-1} \Gamma_j^{\sigma_j} \Lambda_j = A_j^{\sigma_j} \Lambda_j = \Lambda_{j-1} B_j^{\sigma_j} \tag{2.121}$$

は式 (2.108) のゲージで現れる直交中心 $\Psi_j^{\sigma_j}$ にほかなりません。この形式の最大の利点は、密度行列の繰り込みを並列的に計算できることです。例として、 $U = U_{1,2} + U_{2,3} + U_{3,4}$ という演算子を行列積状態に作用させて $U|\Psi\rangle$ を得ることを考えます。ここで、簡単のため、 $[U_{1,2}, U_{2,3}] = 0$, $[U_{2,3}, U_{3,4}] = 0$ とします。

(2.122)

ここで、 $U_{1,2}$ と $U_{3,4}$ をはじめに縮約して $\Psi_{1,2}$ と $\Psi_{3,4}$ を得ました。作用前に Ψ_2 が直交中心であったことから、 $\Psi_{1,2}$ の右側のテンソルは $B_3^{\sigma_3} B_4^{\sigma_4}$ であり、 $\Psi_{1,2}$ も直交中心です。同様に、作用前の Ψ_3 も直交中心でしたから、その左側のテンソルは $A_1^{\sigma_1} A_2^{\sigma_2}$ であり、 $\Psi_{3,4}$ も直交中心です。したがって、 $\Psi_{1,2}$ と $\Psi_{3,4}$ の特異値分解による圧縮によるフロベニウスノルム誤差は、全体の圧縮後のフロベニウスノルム誤差と一致します。したがって、特異値分解によって

$$(2.123)$$

となります。ここで式 (2.119) と式 (2.121) を用いました。さらに、 $U_{2,3}$ を縮約して $\Psi_{2,3}$ を得ると、

$$(2.124)$$

を得ます。 $\Psi_{2,3}$ も先と同じ論理で直交中心ですから、特異値分解で圧縮できて

$$(2.125)$$

のような元のゲージに戻ります。さて、いま直交中心が全体に存在するという特性を活かして、 $U_{1,2}$ と $U_{3,4}$ を縮約して $\Psi_{1,2}$ と $\Psi_{3,4}$ を更新、繰り込みする操作は独立ですから、並列に行うことができました。Vidal は**時間発展ブロック縮約法 (time-evolving block decimation; TEBD)** と呼ばれる式 (2.117) のゲージを用いた時間発展手法を提案しました。[56,57] この方法は最近接 (nearest-neighbour) 相互作用のハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \hat{h}_{i,i+1} \quad (2.126)$$

の時間発展を計算する際に、時間推進演算子を Trotter 分解し

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \approx \prod_{i=1}^{N-1} \exp(-i\hat{h}_{i,i+1}t) \quad (2.127)$$

$\exp(-i\hat{h}_{i,i+1}t)$ を並列的に作用させたあと、繰り込みを行うことで効率的な時間発展を実現します。また、Stoudenmire と White は Ψ - V 形式のゲージを導入して、一般のハミルトニアンに対する変分最適化の並列化手法を提案しています。[58] また、近接相互作用に限らない一般の時間推進演算子に対しても Ψ - V 形式のゲージを導入して並列化を実現しています。[59]^{†20}

2.9. 行列積演算子

量子力学で現れる大抵の演算子は一体の演算子の積の和 (sum of products; SOP) の形式で記述されます。一体の演算子とは、例えば、位置演算子 $\hat{Q}$ 、第二量子化演算子 $\hat{a}$ そして恒等演算子 $\hat{1}$ などです。例として、4 スピンからなる横磁場イジング模型のハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{i<j}^4 -J_{ij} \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z - h \sum_{i=1}^4 \hat{\sigma}_i^x \quad (2.128)$$

の期待値を行列積状態に対して計算することを考えてみましょう。積の演算子 $\hat{o}_1 \otimes \hat{o}_2 \otimes \dots \otimes \hat{o}_N$ の期待値は式 (2.99) に示したような縮約で評価できますから、

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i<j}^4 -J_{ij} \langle \Psi | \hat{\sigma}_i^z \hat{\sigma}_j^z | \Psi \rangle - h \sum_{i=1}^4 \langle \Psi | \hat{\sigma}_i^x | \Psi \rangle \quad (2.129)$$

のように $\binom{4}{2} + 4 = 10$ つの期待値の和を評価してもよいです。さて、式 (2.128) を次のように変形してみましょう。

^{†20} 著者もこの時間発展の並列化手法を改良したものを導出し実装しましたが、Trotter 分解誤差により時間ステップ幅を大きく取れないことや、変分最適化とは異なり波動関数を連続的に変化させる必要があり、 V に現れる擬逆行列の数値不安定性が課題であり、必ずしもどんなハミルトニアンで実現できるという訳ではなさそうです。

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & (\hat{1})(-h\hat{\sigma}_3^x - h\hat{\sigma}_4^x - J_{34}\hat{\sigma}_3^z\hat{\sigma}_4^z) \\
& + (\hat{\sigma}_1^z)(-J_{13}\hat{\sigma}_3^z - J_{14}\hat{\sigma}_4^z) \\
& + (\hat{\sigma}_2^z)(-J_{23}\hat{\sigma}_3^z - J_{24}\hat{\sigma}_4^z) \\
& + (-h\hat{\sigma}_1^x - h\hat{\sigma}_2^x - J_{12}\hat{\sigma}_1^z\hat{\sigma}_2^z)(\hat{1})
\end{aligned} \tag{2.130}$$

すると、いくつかの演算子の対して、共通する局所的な演算子を因数分解のようにして取り出すことができます。もし共通する演算子があるならば、その部分の縮約は使いまわせます。例えば、第二項 $(\hat{\sigma}_1^z)(-J_{13}\hat{\sigma}_3^z - J_{14}\hat{\sigma}_4^z)$ の評価を考えてみましょう。図表では次のような縮約になるはずです。

$$\begin{aligned}
& -J_{13} \begin{array}{c} \alpha'_1 \quad \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \\ C^* \quad C^* \quad C^* \\ \sigma_1^z \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array} \quad -J_{14} \begin{array}{c} \alpha'_1 \quad \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \\ C^* \quad C^* \quad C^* \\ \sigma_1^z \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array} \\
& = \begin{array}{c} \alpha'_1 \quad \alpha'_2 \\ C^* \quad C^* \\ \sigma_1^z \quad \sigma_2 \\ C \quad C \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array} \left| \begin{array}{c} \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \\ C^* \quad C^* \\ \sigma_3 \quad \sigma_4 \\ C \quad C \\ \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array} \right. \begin{array}{c} \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \\ C^* \quad C^* \\ \sigma_3 \quad \sigma_4 \\ C \quad C \\ \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array} \left| \begin{array}{c} \alpha'_2 \quad \alpha'_3 \\ C^* \quad C^* \\ \sigma_4 \quad \sigma_4 \\ C \quad C \\ \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array} \right.
\end{aligned} \tag{2.131}$$

ここで左側の部分は共通していますから、まず右側の $r_2 \times r_2$ のテンソルの和を計算してから、左側の $r_2 \times r_2$ のテンソルとの内積を計算することで計算量を削減できます。他の項に関しても共通ブロックを括り出すことで計算量を削減できます。

しかしながら、これまでみてきたように量子多体系は多様です。ハミルトニアンごとにこのような最適な共通因子を見出して、一から実装するのは現実的ではありませんし、GPUをはじめとする高速化に際して特段の苦勞を要することになります。

† 21

† 21 例えば式 (1.9) に示した電子状態の計算のみに興味がある場合など、汎用性を犠牲にしても問題ない場合であれば、この方法の方が愚直で簡単でしょう。このような共通する演算子を補助演算子 (complementary operator) として扱う実装も昔は使われていました。[60]

行列積演算子 (matrix product operator; MPO) は任意の演算子に対して、行列積状態との積を効率よく実装したもので、多体演算子の表現行列は次式で表現されます。

$$O_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N}^{\sigma'_1 \sigma'_2 \dots \sigma'_N} = \sum_{\beta_1=1}^{M_1} \sum_{\beta_2=1}^{M_2} \dots \sum_{\beta_{N-1}=1}^{M_{N-1}} W_{1\beta_1}^{\sigma'_1} W_{\beta_1\beta_2}^{\sigma'_2} \dots W_{\beta_{N-1}1}^{\sigma'_N} \quad (2.132)$$

ここで、行列積状態のときと同じように、仮装添字の取りうる範囲を $\beta_i = 1, 2, \dots, M_i$ として、 M_i は行列積演算子の結合次元とよびます。行列積演算子の期待値は次式で表現されます。

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \quad (2.133)$$

この縮約は左右端から順に縮約していけばよいので、演算子ごとに特別な式変形は不要です。したがって、何らかの方法で多体演算子を、行列積演算子に変換できれば、共通した実装を使い回すことができ、高速化も実現しやすいです。問題は、積和演算子をどのようにして行列積演算子に変換するかです。以下に二つの方法を紹介します。

2.9.1. 特異値分解/QR 分解に基づく行列積演算子の構成

積の和の演算子を行列積演算子に変換する方法を考えるまえに、行列積演算子の和を一つの行列積演算子で表す方法を考えます。すなわち、

$$W_{1\beta_1}^{\sigma'_1} W_{\beta_1\beta_2}^{\sigma'_2} \dots W_{\beta_{N-1}1}^{\sigma'_N} = V_{1v_1}^{\sigma'_1} V_{v_1v_2}^{\sigma'_2} \dots V_{v_{N-1}1}^{\sigma'_N} + U_{1u_1}^{\sigma'_1} U_{u_1u_2}^{\sigma'_2} \dots U_{u_{N-1}1}^{\sigma'_N} \quad (2.134)$$

を考えてみます。 $\widehat{W}_i = W_{\beta_{i-1}\beta_i}^{\sigma'_i} \in \mathbb{C}^{M_{i-1} \times d_i \times d_i \times M_i}$, $\widehat{V}_i = V_{v_{i-1}v_i}^{\sigma'_i} \in \mathbb{C}^{M_{i-1}^V \times d_i \times d_i \times M_i^V}$, $\widehat{U}_i = U_{u_{i-1}u_i}^{\sigma'_i} \in \mathbb{C}^{M_{i-1}^U \times d_i \times d_i \times M_i^U}$ として,

$$\prod_{i=1}^N \widehat{W}_i = \prod_{i=1}^N \widehat{V}_i + \prod_{i=1}^N \widehat{U}_i \quad (2.135)$$

と書き直せます。実は

$$\widehat{W}_i = \begin{cases} \begin{bmatrix} \widehat{V}_1 & \widehat{U}_1 \end{bmatrix} & \text{for } i = 1 \\ \begin{bmatrix} \widehat{V}_i & 0 \\ 0 & \widehat{U}_i \end{bmatrix} & \text{for } 2 \leq i \leq N-1 \\ \begin{bmatrix} \widehat{V}_N \\ \widehat{U}_N \end{bmatrix} & \text{for } i = N \end{cases} \quad (2.136)$$

とおくことで、式 (2.135) が成り立ちます。ここで、 $\widehat{W}_i$ の結合次元について考えてみましょう。 $i=1$ のとき左端のランクは $M_0 = 1$ のままです。これは $[\widehat{V}_1 \ \widehat{U}_1]$ の行方向のランクが 1 であることからきています。次に、 M_1 について考えてみましょう。 $[\widehat{V}_1 \ \widehat{U}_1]$ の列方向のランクおよび、 $\begin{bmatrix} \widehat{V}_2 & 0 \\ 0 & \widehat{U}_2 \end{bmatrix}$ の行方向のランクが $M_1^V + M_1^U$ であることから、 $M_1 = M_1^V + M_1^U$ です。同様に $2 \leq i \leq N-1$ まで、 $M_i = M_i^V + M_i^U$ です。 $i=N$ のとき右端のランクは $M_N = 1$ のままです。これは $\begin{bmatrix} \widehat{V}_N \\ \widehat{U}_N \end{bmatrix}$ の列方向のランクが 1 であることからきています。

式 (2.136) の定義を見ると、その要素の大半はゼロ埋めされており、ゼロ成分の演算は冗長です。また、 $\widehat{V}_i$ と $\widehat{U}_i$ にも何かしら共通因子があり、実際には $M_i < M_i^V + M_i^U$ で表せるかもしれません。節 2.7.1 や節 2.8.2 で説明したように、左右端から直交条件を満たすように前処理をしておけば、局所的な直交中心の圧縮と大域的な圧縮が一致します。ですから、式 (2.136) によって、行列積演算子を構築したあとに、 $\text{vec}(\widehat{W}_i) = W(\beta_{i-1}, \sigma'_i \otimes \sigma_i, \beta_i)$ とみなして行列積状態と同じように、左右端から QR 分解/LQ 分解を行い、正準系にすることで冗長なランクを削ぎ落とすことができます。ただし、特異値分解により、近似的な行列積演算子を得る場合には、低ランク多様体の中で最適な近似を得ているのであって、エルミート行列の多様体の中で最適化していないため、物理的に望ましい結果が得られない場合があります。

さて、積の和の演算子を行列積演算子に変換する方法を考えてみます。式 (2.99) と式 (2.133) を見比べると違いは仮想添字 β_i の有無のみです。したがって、直積で与えられるランク 1 の演算子 $\hat{o}_1 \otimes \hat{o}_2 \otimes \cdots \otimes \hat{o}_N$ は、結合次元 $M = 1$ の行列積演算子とみなせます。ですから、これまでの行列積演算子の和の取り扱いと同じような処理で一つの行列積演算子に変換できます。

例として、式 (2.128) のハミルトニアンを行列積演算子に変換してみましょう。まず、脚をもたないサイトは $\hat{1}$ で埋めます。例えば

$$\hat{\sigma}_x^1 \hat{\sigma}_x^3 \Rightarrow \hat{\sigma}_x^1 \otimes \hat{1}^2 \otimes \hat{\sigma}_x^3 \otimes \hat{1}^4 \quad (2.137)$$

のように変換しておきます。このハミルトニアンは 10 個の項からなるので、式 (2.136) に基づいて、 $\hat{W}_i$ を埋めていくと以下のような $M_i = 10$ ($1 < i < 4$) の形に変換できます。^{†22}

$$\begin{aligned} \hat{W}_1 &= [-h\hat{\sigma}_x^1 \hat{1} \hat{1} \hat{1} \hat{1} -J_{12}\hat{\sigma}_z^1 -J_{13}\hat{\sigma}_z^1 -J_{14}\hat{\sigma}_z^1 \hat{1} \hat{1} \hat{1}], \\ \hat{W}_2 &= \begin{bmatrix} \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -h\hat{\sigma}_x^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{\sigma}_z^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -J_{23}\hat{\sigma}_z^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -J_{24}\hat{\sigma}_z^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} \end{bmatrix}, \\ \hat{W}_3 &= \begin{bmatrix} \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -h\hat{\sigma}_x^3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{\sigma}_z^3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \hat{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -J_{34}\hat{\sigma}_z^3 & 0 \end{bmatrix}, \\ \hat{W}_4 &= [\hat{1} \hat{1} \hat{1} -h\hat{\sigma}_x^4 \hat{1} \hat{1} \hat{1} \hat{1} \hat{1} \hat{1} \hat{\sigma}_z^4]^\top \end{aligned} \quad (2.138)$$

この愚直な変換法では、多数の 0 や共通する $\hat{1}$ などを含みますから、QR 分解/LQ 分解/特異値分解を左右端から順に実行することで冗長なランクを削ぎ落とし、実は、このハミルトニアンの場合 $M_1 = M_3 = 3, M_2 = 4$ で正確に記述できます。量子多体計算において、試行波動関数とハミルトニアンの積は反復法で何度も評価されるた

^{†22} 実際に $\hat{W}_1 \hat{W}_2 \hat{W}_3 \hat{W}_4$ を計算して式 (2.128) と一致することを確認してください。

め、ハミルトニアンをコンパクトな形式に事前に変換しておくことで、計算量を大幅に削減できます。

2.9.2. グラフ理論に基づく行列積演算子の構成

前節で説明した QR 分解に基づく方式は、どんな形式の演算子に対してもテンソルトレイン形式で最適な形式を与え、実装が素直という点で歴史的には長く用いられてきました。[61] しかしながら、以下のような問題を抱えます。

- 特異値分解/QR 分解により構築に際して数値誤差を含む。
- 演算子を構成する和の数が膨大なときに特異値分解/QR 分解が律速になる。
- 時間依存演算子を考える際に、時間ステップ毎に特異値分解/QR 分解を行う必要がある。
- 演算子の疎性を最大限活かせない。

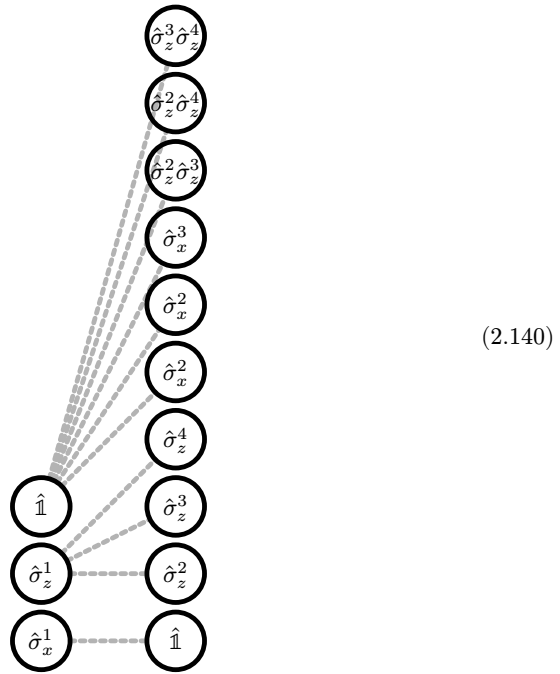
任 (Ren) らは、二部グラフ (bipartite graph) 理論を用いて、行列積演算子を記号的 (symbolic) に構築する方法を考案しました。[62] この方法は QR 分解/LQ 分解/特異値分解を用いず、式 (2.130) のように、最適な演算子の共通因子を記号的に括り出すことで、上記の問題を回避できます。ここでは式 (2.128) のハミルトニアンを例にして、二部グラフ理論による行列積演算子の構成方法を説明します。まず結論から示すと、式 (2.138) は二部グラフ理論により次のようなコンパクトな形で表せます。

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^1 & \hat{\sigma}_x^1 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_1} \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^2 & 0 & -h\hat{\sigma}_x^2 \\ 0 & 0 & \hat{1} & -J_{12}\hat{\sigma}_z^2 \\ 0 & 0 & 0 & -h\hat{1} \end{bmatrix}}_{\hat{W}_2} \underbrace{\begin{bmatrix} -J_{34}\hat{\sigma}_z^3 & -h\hat{\sigma}_x^3 & \hat{1} \\ -J_{24}\hat{1} & -J_{23}\hat{\sigma}_z^3 & 0 \\ -J_{14}\hat{1} & -J_{13}\hat{\sigma}_z^3 & 0 \\ 0 & \hat{1} & 0 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_3} \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{\sigma}_z^4 \\ \hat{1} \\ -h\hat{\sigma}_x^4 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_4} \quad (2.139)$$

この構築方法について順に説明します。

1. $\hat{W}_1$ と $\hat{W}_2\hat{W}_3\hat{W}_4$ の間の二部グラフを考えます。

二部グラフ $G = (U \cup V, E)$ は頂点集合 U と V 、辺集合 $E \subset U \times V$ で与えられます。ここで式 (2.130) のハミルトニアンを構成する演算子のうち、サイト 1 に作用する演算子を U に、サイト 2, 3, 4 に作用する演算子を V に割り当て、ハミルトニアンを構成するように辺で結びます。ここでは、係数 J_{ij}, h については辺がその情報をもつと認識して、ここでは無視して大丈夫です。すると 10 項からなる演算子は以下のような 10 本の辺をもつ二部グラフを構成します。

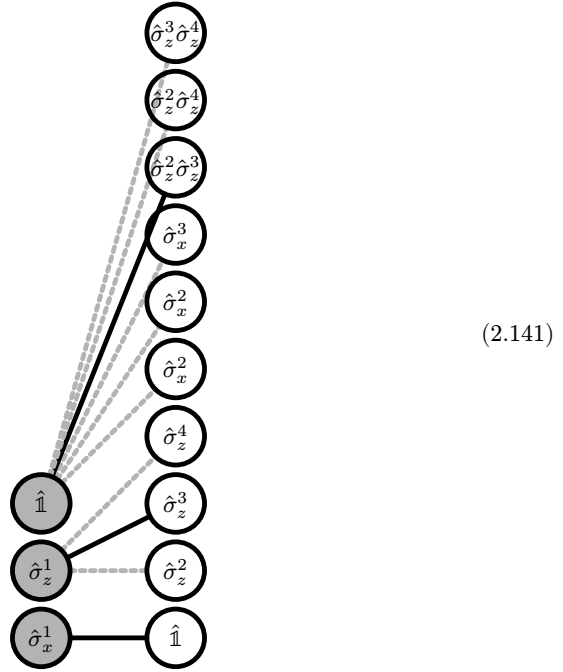


このグラフに対して、最大マッチング $M \subseteq E$ を求めます。最大マッチングとは、どの頂点も M の中で高々 1 本の辺にしか含まれないようなものです。^{†23} ホップクロフトーカープ (Hopcroft-Karp) アルゴリズム [63] などによって、このグラフは 3 本のマッチングがとれて、以下の黒字実線で示した辺によって構成されます。^{†24} 最大マッチングが求まると、同じ数の最小点被覆 (minimum vertex cover) が求まります。^{†25} 最小点被覆とは、グラフのすべての辺が少なくとも一方の端点を含むような点集合のうち、要素数が最小のものです。このグラフに対して、最小点被覆は以下のような三つの点 (グレーで塗りつぶした点) によって構成されます。

^{†23} U を男, V を女とすると, M は一夫一妻制の中で, マッチングの数が最大となるものと考えたと理解しやすいかもしれません。そして, M は一意ではありません。

^{†24} Python 言語なら, SciPy ライブラリの `scipy.sparse.csgraph.maximum_bipartite_matching` や NetworkX ライブラリの `networkx.algorithms.bipartite.matching.hopcroft_karp_matching` などで計算できます。

^{†25} <https://github.com/KenHino/PyMPO/blob/v0.1.8/src/lib.rs> に Rust 言語での実装をおきました。再帰計算を含むため, Python 言語で実装すると, この箇所が律速になりやすいです。



(2.141)

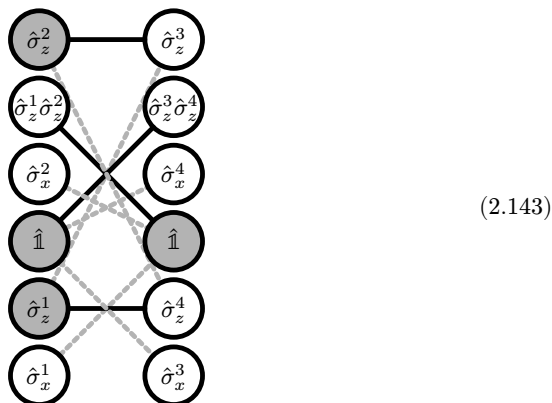
いま、最小点被覆がすべて左側 (U) の点にあるため、すべての左側の演算子をそのまま $\widehat{W}_1$ の列として採用します。すなわち、式 (2.138) を

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \widehat{1} & \widehat{\sigma}_z^1 & \widehat{\sigma}_x^1 \end{bmatrix}}_{\widehat{W}_1} \begin{bmatrix} 0 & -h & -h & -h & 0 & 0 & 0 & -J_{23} & -J_{24} & -J_{34} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -J_{12} & -J_{13} & -J_{14} & 0 & 0 & 0 \\ -h & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \underbrace{\begin{bmatrix} \widehat{1} \\ \widehat{\sigma}_x^2 \\ \widehat{\sigma}_x^3 \\ \widehat{\sigma}_x^4 \\ \widehat{\sigma}_z^2 \\ \widehat{\sigma}_z^3 \\ \widehat{\sigma}_z^4 \\ \widehat{\sigma}_z^2 \widehat{\sigma}_z^3 \\ \widehat{\sigma}_z^2 \widehat{\sigma}_z^4 \\ \widehat{\sigma}_z^3 \widehat{\sigma}_z^4 \end{bmatrix}}_{\widehat{W}_2 \widehat{W}_3 \widehat{W}_4} \quad (2.142)$$

としました。

2. $\widehat{W}_1 \widehat{W}_2$ と $\widehat{W}_3 \widehat{W}_4$ の間の二部グラフを考えます。

U をサイト 1 と 2 に作用する演算子, V をサイト 3 と 4 に作用する演算子として, 先と同じように最大マッチング (黒実線) と最小点被覆 (グレーで塗りつぶした点) を求めます。



左側の最小点被覆 $\hat{1}, \hat{\sigma}_z^2, \hat{\sigma}_z^1$ についてはそのまま $\hat{W}_1 \hat{W}_2$ の列として採用します。一方で右側の最小点被覆 $\hat{1}$ については, 接続前に係数を含んだ線形結合 $-h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2$ となるようにします。すなわち,

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^2 & \hat{\sigma}_z^1 & -h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_1 \hat{W}_2} \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & -h & -h & 0 & 0 & -J_{34} \\ 0 & 0 & 0 & -J_{23} & -J_{24} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -J_{13} & -J_{14} & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_3 \hat{W}_4} \begin{bmatrix} \hat{1} \\ \hat{\sigma}_z^3 \\ \hat{\sigma}_x^4 \\ \hat{\sigma}_z^3 \\ \hat{\sigma}_z^4 \\ \hat{\sigma}_z^3 \hat{\sigma}_z^4 \end{bmatrix} \quad (2.144)$$

のようにマッチングできます。式 (2.142) と式 (2.144) から

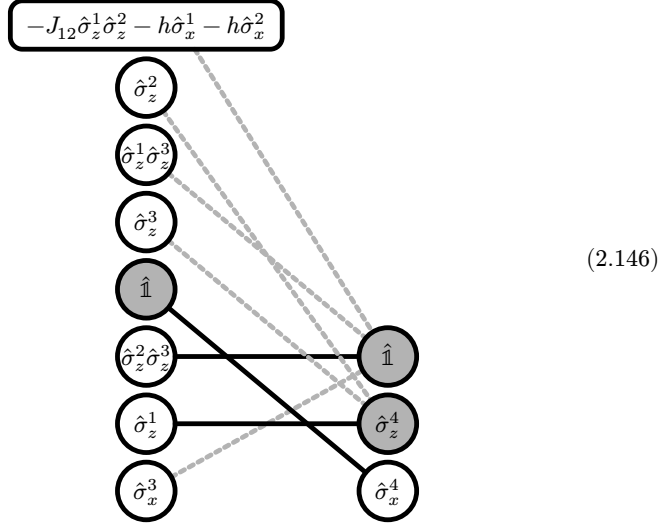
$$\underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^1 & \hat{\sigma}_x^1 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_1} \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^2 & 0 & -h\hat{\sigma}_x^2 \\ 0 & 0 & \hat{1} & -J_{12}\hat{\sigma}_z^2 \\ 0 & 0 & 0 & -h\hat{1} \end{bmatrix}}_{\hat{W}_2} = \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^2 & \hat{\sigma}_z^1 & -h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2 \end{bmatrix}}_{\hat{W}_1 \hat{W}_2} \quad (2.145)$$

として $\hat{W}_2$ を定義すると一貫します。

3. $\hat{W}_1 \hat{W}_2 \hat{W}_3$ と $\hat{W}_4$ の間の二部グラフを考えます。

U をサイト 1, 2, 3 に作用する演算子, V をサイト 4 に作用する演算子として, 先と同じように最大マッチング (黒実線) と最小点被覆 (グレーで塗りつぶした点) を求め

ます。ただし、先ほど線形結合をとった部分 $-h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2$ に起因する項は一つの頂点として扱います。正確には、左側の頂点の集合 U は $\{\widehat{W}_1\widehat{W}_2$ の列 $\} \otimes \{3$ 番目のサイトに作用する一体演算子 $\}$ のうち、右側の頂点の集合 V と辺を共有するものです。^{†26}



先と同じように、左側にある最小点被覆 $\hat{1}$ は $\widehat{W}_1\widehat{W}_2\widehat{W}_3$ の列としてそのまま採用し、右側にある最小点被覆 $\hat{1}$ と $\hat{\sigma}_z^4$ については、それぞれにつながる演算子の系数を含んだ線形結合を列として採用します。すると以下ようになります。

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\left[-J_{14}\hat{\sigma}_z^1 - J_{24}\hat{\sigma}_z^2 - J_{34}\hat{\sigma}_z^3 \hat{\sigma}_z^1 - h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2 - J_{13}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^3 - h\hat{\sigma}_x^3 \right]}_{\widehat{W}_1\widehat{W}_2\widehat{W}_3} \hat{1} \\
 & \times \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -h \end{bmatrix}}_{\widehat{W}_4} \begin{bmatrix} \hat{\sigma}_z^4 \\ \hat{1} \\ \hat{\sigma}_x^4 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.147}$$

式 (2.144) と式 (2.147) を比較すると、

^{†26} これまでの定義もその定義にしたがっています。

$$\begin{aligned}
& \underbrace{[-J_{14}\hat{\sigma}_z^1 - J_{24}\hat{\sigma}_z^2 - J_{34}\hat{\sigma}_z^3 \quad \hat{\sigma}_z^1 - h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2 - J_{13}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^3 - h\hat{\sigma}_x^3]}_{\widehat{W}_1\widehat{W}_2\widehat{W}_3} \hat{1} \\
&= \underbrace{\begin{bmatrix} \hat{1} & \hat{\sigma}_z^2 & \hat{\sigma}_z^1 & -h\hat{\sigma}_x^1 - h\hat{\sigma}_x^2 - J_{12}\hat{\sigma}_z^1\hat{\sigma}_z^2 \end{bmatrix}}_{\widehat{W}_1\widehat{W}_2} \underbrace{\begin{bmatrix} -J_{34}\hat{\sigma}_z^3 & -h\hat{\sigma}_x^3 & \hat{1} \\ -J_{24}\hat{1} & -J_{23}\hat{\sigma}_z^3 & 0 \\ -J_{14}\hat{1} & -J_{13}\hat{\sigma}_z^3 & 0 \\ 0 & \hat{1} & 0 \end{bmatrix}}_{\widehat{W}_3} \quad (2.148)
\end{aligned}$$

として、 $\widehat{W}_3$ を定義すると一貫します。 $\widehat{W}_4$ については、式 (2.147) のものをそのまま採用すればよいでしょう。結果的に、式 (2.138) は式 (2.139) のような形式で数値誤差なしに表せます。この方式は一般の演算子に対しても容易に一般化できます。^{†27} Python 言語による実装を <https://github.com/KenHino/PyMPO> に公開しています。

2.10. 行列積密度演算子

節 1.6 で説明したように密度行列の大きさは波動関数の大きさの 2 乗に達するため、これもまた次元の呪いにより多自由度を扱うことが困難です。**行列積密度演算子 (matrix product density operator; MPDO)** は密度行列をテンソルトレイン形式で表したもので、行列積演算子 (式 (2.132)) と同じ構造をしています。数式を示すと以下のような形をしています。

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} &= \hat{C}_1^{\sigma_1, \sigma'_1} \hat{C}_2^{\sigma_2, \sigma'_2} \dots \hat{C}_N^{\sigma_N, \sigma'_N} \\
&= C_{1\gamma_1}^{\sigma'_1} C_{\gamma_1\gamma_2}^{\sigma'_2} \dots C_{\gamma_{N-1}1}^{\sigma'_N} \\
&= \begin{array}{c} \sigma'_1 \quad \sigma'_2 \quad \sigma'_3 \quad \sigma'_4 \quad \sigma'_5 \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \boxed{C_1} \text{---} \gamma_1 \text{---} \boxed{C_2} \text{---} \gamma_2 \text{---} \boxed{C_3} \text{---} \gamma_3 \text{---} \boxed{C_4} \text{---} \gamma_4 \text{---} \boxed{C_5} \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_3 \quad \sigma_4 \quad \sigma_5 \end{array} \quad (2.149)
\end{aligned}$$

本書では行列積密度演算子の結合次元を χ として表します。すなわち、すべての σ_j, σ'_j に対して $\hat{C}_j^{\sigma_j, \sigma'_j} \in \mathbb{C}^{\chi_{j-1} \times \chi_j}$ とします。フォンノイマン・リウヴィル方程式 (1.144) によって動力学を素直に追おうとすると、時間推進演算子を作用させた密度行列 $\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(t)^\dagger$ を計算することになりますが、これを時間ステップ毎に繰

^{†27} 参考文献 [64] では、このグラフ理論を木テンソルネットワーク形式に一般化しています。

り込んで評価するのは計算量の観点から非現実的です。そこで時間依存変分原理に帰着させるために、時間発展方程式の作用素を線形演算子に変換し、状態ベクトル形式で動力学を記述することを考えます。ここでは二つの方法を導入します。時間発展法について節 2.13 で説明します。

2.10.1. ベクトル化行列積演算子

いまベクトル化された密度行列 $\text{vec}(\hat{\rho})$ を

$$|\rho\rangle\rangle := \text{vec}(\hat{\rho}) \quad (2.150)$$

と定義することにします。ここで、 $\hat{\rho}$ が式 (2.149) の行列積密度演算子であるとき、

$$|\rho\rangle\rangle = \sum_{\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N} C_1^{\rho_1} C_2^{\rho_2} \dots C_N^{\rho_N} |\rho_1 \rho_2 \dots \rho_N\rangle\rangle \quad (2.151)$$

とベクトル化できます。ここで、

$$|\rho_j\rangle\rangle = \text{vec}(|\sigma_j'\rangle\langle\sigma_j|) \quad (2.152)$$

として、 $C_j^{\rho_j}$ は $C_j^{\sigma_j, \sigma_j'}$ の添字について $\rho_j = \sigma_j \otimes \sigma_j'$ となるように平坦化したものです。また密度行列の時間発展を関係式 (1.147) を用いて

$$\frac{d}{dt}|\rho\rangle\rangle = \hat{\mathcal{L}}|\rho\rangle\rangle \quad (2.153)$$

と表すことにします。この形式で密度演算子を時間発展させる方法を本書では**ベクトル化行列積密度演算子 (vectorised matrix product density operator; vMPDO)** と呼ぶことにします。^{†28}

ただし、節 1.6 で説明したように密度行列は任意の複素正方行列というわけではなくエルミート行列である必要があります。また、式 (1.123) のハバーコーン項 $\hat{H}_K$ のような項がない場合は対角和が 1 に保存されなくてははいけません。しかしながら、時間依存変分原理のように結合次元のテンソルトレインの多様体の上を動くように設計された更新アルゴリズムでは、その多様体のエルミート性や対角和保存は保証されません。ですから、時間発展に伴いこうした物理制約が破れる場合があります。

2.10.2. 局所浄化行列積状態

このエルミート性が保たれない問題を解決するために、**局所浄化行列積状態**

^{†28} 対空間 (twin space) 形式と呼ばれることもあります。[65]

(locally purified matrix product state; LP-MPS) を導入します。^{†29} 数式では

$$\hat{\rho} = \text{tr}_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}} |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

$$|\Psi\rangle = C_1^{\sigma_1} C_2^{s_1} C_3^{\sigma_2} C_4^{s_2} \dots C_{2N-1}^{\sigma_N} C_{2N}^{s_N} |\sigma_1 s_1 \sigma_2 s_2 \dots \sigma_N s_N\rangle$$

のように長さ $2N$ の行列積状態の N 個の補助 (ancilla) サイト $\{|s_j\rangle\}_{j=1}^N$ の部分対角和として表現します。^{†30} 密度行列は純粋状態の密度行列から補助サイトに関する部分対角和をとることで定義されますから、エルミート性を保ちます。補助サイトを含む行列積状態 $|\Psi\rangle$ は $\hat{H} \otimes \hat{1}_{\text{ancilla}}$ をハミルトニアンするシュレディンガー方程式で時間発展されます。このとき時間推進演算子は

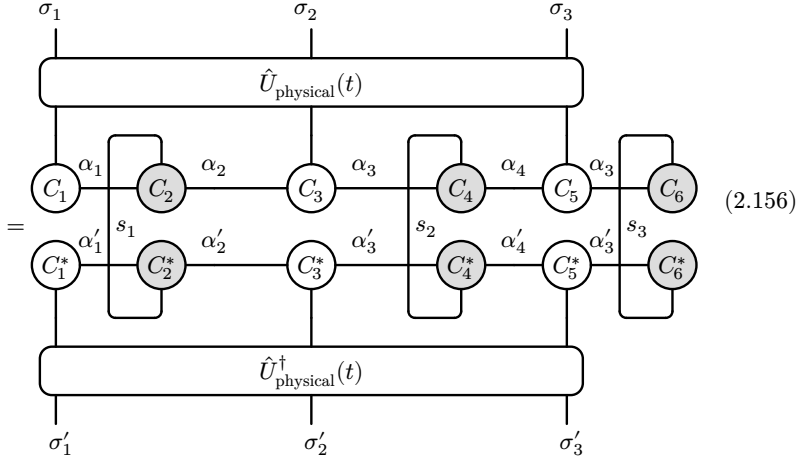
$$\hat{U}(t) = \hat{U}_{\text{physical}}(t) \otimes \hat{U}_{\text{ancilla}}(t) = \hat{U}_{\text{physical}}(t) \otimes \hat{1}_{\text{ancilla}} \quad (2.155)$$

で与えられます。よって、

^{†29} 参考文献 [66–68] では locally purified tensor network (LPTN) と呼ばれていますが、本書ではテンソルネットワークの形式も具体的に行列積状態と呼ぶことにします。

^{†30} $|s_j\rangle$ のとりうる値の最大値をクラウス次元 (Kraus dimension) と呼びます。[68] 式 (3.66) のリウヴィリアンの場合はクラウス次元は固定で $|\sigma_j\rangle$ の大きさに一致します。

$$\hat{\rho}(t) = \text{tr}_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}} [\hat{U}(t) |\Psi\rangle \langle \Psi| \hat{U}(t)^\dagger] = \hat{U}_{\text{physical}}(t) \hat{\rho}_{\text{physical}}(0) \hat{U}_{\text{physical}}(t)^\dagger$$



として $\hat{\rho}_{\text{physical}}(t)$ の時間発展を計算できます。

なお、局所浄化形式でリンドブラッド (Lindblad) 方程式

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \sum_{\{L_j\}} \left(\hat{L}_j \hat{\rho} \hat{L}_j^\dagger - \frac{1}{2} \{ \hat{L}_j^\dagger \hat{L}_j, \hat{\rho} \} \right) \quad (2.157)$$

の動力学を計算する場合には、補助サイト $|s_j\rangle$ の次元が時間ステップ毎に増大するため、繰り込み計算が必要になります。[68]

2.11. 密度行列繰り込み群

前節までに、行列積状態と行列積演算子を導入し、テンソルネットワーク波動関数の変分最適化や、時間発展のための道具が準備できました。

密度行列繰り込み群 (density matrix renormalization group; DMRG) は、一般にエネルギー期待値

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.158)$$

を最小化するような行列積状態 $|\Psi\rangle$ を求めます。[34,35] また、ハミルトニアン $\hat{H}$ は一つの行列積演算子で表されているとします。2 サイト直交中心が $(j, j+1)$ のサイトにあるようなとき、その直交中心の成分を

$$\Phi_{j,j+1}(\alpha_{j-1}, \sigma_j, \sigma_{j+1}, \alpha_{j+1}) \quad (2.159)$$

と書き、これを1本の添字にまとめて

$$\mu := \alpha_{j-1} \otimes \sigma_j \otimes \sigma_{j+1} \otimes \alpha_{j+1} \quad (2.160)$$

と定義し直交中心をベクトル

$$\varphi_\mu := \Phi_{j,j+1}(\alpha_{j-1}, \sigma_j, \sigma_{j+1}, \alpha_{j+1}) \quad (2.161)$$

とみなします。左右正準ゲージのもとでは、全体のノルムは直交中心のノルムに一致します。

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\mu} \varphi_{\mu}^* \varphi_{\mu} = \varphi^{\dagger} \varphi. \quad (2.162)$$

一方、ハミルトニアン $\hat{H}$ と次に説明する環境テンソルをすべて縮約したものを有効ハミルトニアン H_{eff} と書くと、

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{\mu, \nu} \varphi_{\mu}^* (H_{\text{eff}})_{\mu\nu} \varphi_{\nu} = \varphi^{\dagger} H_{\text{eff}} \varphi. \quad (2.163)$$

となります。よってエネルギー期待値は

$$E(\varphi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\varphi^{\dagger} H_{\text{eff}} \varphi}{\varphi^{\dagger} \varphi} \quad (2.164)$$

と書けます。

ここで変分法を考えます。規格化条件 $\varphi^{\dagger} \varphi = 1$ のもとで $E(\varphi)$ を最小化するために、ラグランジアン

$$\mathcal{L}(\varphi, \varphi^*, \lambda) = \varphi^{\dagger} H_{\text{eff}} \varphi - \lambda(\varphi^{\dagger} \varphi - 1) \quad (2.165)$$

を導入します。 φ_{μ}^* に関する変分をゼロとおくと、

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi_{\mu}^*} = \sum_{\nu} (H_{\text{eff}})_{\mu\nu} \varphi_{\nu} - \lambda \varphi_{\mu} = 0 \quad (2.166)$$

となるので、

$$\sum_{\nu} (H_{\text{eff}})_{\mu\nu} \varphi_{\nu} = \lambda \varphi_{\mu} \quad (2.167)$$

がすべての μ について成り立ちます。これは行列表現で書き直すと

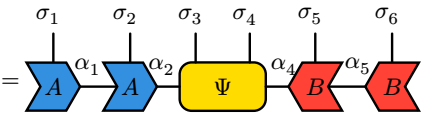
$$H_{\text{eff}} \varphi = \lambda \varphi \quad (2.168)$$

という固有値方程式になっています。^{†31}

したがって、密度行列繰り込み群法では、直交中心の位置を変えながら、有効ハミルトニアン固有状態を求めることになります。具体的なアルゴリズムは以下の通りです。

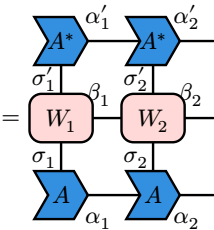
1. 直交中心を $(j, j+1)$ 番目のサイトに設定する。

はじめに QR/LQ/特異値分解を用いて、直交中心が $(j, j+1)$ 番目のサイトにあのような正準ゲージに変形しておきます。(一番最初は $j=1$ とするのが一般的です。) 式 (2.109) を再掲します。

$$|\Psi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle$$

(2.169)

2. 環境テンソルを用意する。

行列積演算子と行列積状態の直交中心以外のサイトを事前に縮約して以下のような環境テンソル $L_{j-1} \in \mathbb{C}^{m_{j-1} \times M_{j-1} \times m_{j-1}}$, $R_{j+2} \in \mathbb{C}^{m_{j+1} \times M_{j+1} \times m_{j+1}}$ を得ます。

$$L_{j-1} = \sum_{\substack{\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, \sigma'_{j-1} \\ \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{j-1}}} \left(\prod_{i=1}^{j-1} (A_i^{\sigma'_i})^* \right) \left(\prod_{i=1}^{j-1} W_i^{\sigma'_i, \sigma_i} \right) \left(\prod_{i=1}^{j-1} A_i^{\sigma'_i} \right)$$

(2.170)

^{†31} ラグランジュの未定乗数 λ は有効ハミルトニアン H_{eff} の固有値、すなわち そのステップでの変分最適化によって得られるエネルギー固有値に対応します。

$$R_{j+2} = \sum_{\sigma_{j+2}, \dots, \sigma_N} \left(\prod_{i=j+2}^N (B_i^{\sigma'_i})^* \right) \left(\prod_{i=j+2}^N W_i^{\sigma'_i, \sigma_i} \right) \left(\prod_{i=j+2}^N B_i^{\sigma'_i} \right)$$
(2.171)

ここで, 再帰関係

$$L_{j+1} = \sum_{\sigma_{j+1}, \sigma'_{j+1}} L_j W_{j+1} A_{j+1}^* A_{j+1}$$

$$L_0 = 1$$

$$R_j = \sum_{\sigma_j, \sigma'_j} W_j B_j^* B_j R_{j+1}$$

$$R_N = 1$$
(2.172)

が成り立ちますから, メモリに L_j, R_j を保存しておけば, 前回の結果を再利用できます。

3. 直交中心を変分最適化する。

節 2.7.3 に示した交互最小二乗法と同じように, 直交中心以外を定数とみなして, 直交中心を変分最適化します。このとき, 直交中心 $\Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ に対する作用素は

$$H_{\text{eff}} = L_{j-1} W_j W_{j+1} R_{j+2} =$$
(2.173)

で与えられます。実はこれは射影演算子

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} &= \sum_{\alpha_{j-1}=1}^{m_{j-1}} |i_L\rangle_{\alpha_{j-1}} \langle i_L|_{\alpha_{j-1}} \\
|i_L\rangle_{\alpha_{j-1}} &= A_1 A_2 \cdots A_{j-1} |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_{j-1}\rangle \\
\hat{\mathcal{P}}_R^{[j+2:N]} &= \sum_{\alpha_{j+1}=1}^{m_{j+1}} |j_R\rangle_{\alpha_{j+1}} \langle j_R|_{\alpha_{j+1}} \\
|j_R\rangle_{\alpha_{j+1}} &= B_{j+2} B_{j+3} \cdots B_N |\sigma_{j+2} \sigma_{j+3} \cdots \sigma_N\rangle
\end{aligned} \tag{2.174}$$

を用いて,

$$\mathcal{P}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{1}_j \otimes \hat{1}_{j+1} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+2:N]} \hat{H}|\Psi\rangle = H_{\text{eff}} \Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} |\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_N\rangle \tag{2.175}$$

とも書けます。有効ハミルトニアン H_{eff} の大きさは $m_{j-1} d_j d_{j+1} m_{j+1} \times m_{j-1} d_j d_{j+1} m_{j+1}$ ですから、 $m = 50, d = 2$ 程度であれば厳密対角化が可能ですが、それ以上の大きさの場合そもそも有効ハミルトニアンですら構築が困難です。^{†32} さて、節 1.8 に示したように、クリロフ部分空間法を用いる場合は作用素と試行関数の積のみを計算できればよいです。

$$H_{\text{eff}} \Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} \tag{2.176}$$

の縮約にかかる計算量について考察してみましょう。式 (2.173) の図表を眺めてみると、

- $L_{j-1} \Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ の縮約にかかる計算量は $\mathcal{O}(m_{j-1}^2 m_{j+1} d_j d_{j+1} M_{j-1})$
- それに、 W_j を縮約する計算量は $\mathcal{O}(m_{j-1} m_{j+1} d_j^2 d_{j+1} M_{j-1} M_j)$
- さらに、 W_{j+1} を縮約する計算量は $\mathcal{O}(m_{j-1} m_{j+1} d_j d_{j+1}^2 M_j M_{j+1})$
- 最後に、 R_{j+2} を縮約する計算量は $\mathcal{O}(m_{j-1} m_{j+1}^2 d_j d_{j+1} M_{j+1})$

ですから、反復一回にかかる計算量はおおよそ $\mathcal{O}(m^3)$ と見積もれます。なお、原子核波束のグリッドポテンシャルや、式 (1.9) に示した電子状態計算の場合は、行列積演算子の結合次元 M も数百程度と大きくなるため、その場合は反復にかかる計算量は $\mathcal{O}(m^3 M + m^2 M^2)$ と認識しておくといよいでしょう。^{†33}

4. 直交中心を圧縮する。

さて、環境テンソルを用意し、クリロフ部分空間法によって直交中心 $\Psi_{k,k+1}^{\sigma_k \sigma_{k+1}}$ が更新され、 $\Phi_{k,k+1}^{\sigma_k \sigma_{k+1}} = f(\Psi_{k,k+1}^{\sigma_k \sigma_{k+1}})$ になったとします。新しい直交中心 $\Phi_{k,k+1}^{\sigma_k \sigma_{k+1}}$ を特

^{†32} 対角化の計算量は $\mathcal{O}(d^6 m^6)$ です。

^{†33} このほか、局所解にはまらないように掃引の早期では、摂動的なノイズを加えるなど実用的なテクニックがあります。

異値分解しても、もはや元のランク m_k の行列積状態で表現できる保証はありません。したがって計算量を保つためには、特異値分解によって小さい特異値を切り捨てる必要があります。幸い、式 (2.114) に示したように、 $\Phi_{k,k+1}^{\sigma_{k,k+1}}$ のシュミット分解と全体の波動関数のシュミット分解は一致しますから、特異値切り捨てによるフロベニウスノルムの誤差を最小化することができます。そして

$$\Phi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}} = \tilde{A}_j \tilde{\Lambda}_j \tilde{B}_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \quad (2.177)$$

を得ます。この特異値分解にかかる計算量は $\mathcal{O}(d^3 m^3)$ です。

5. $j \leftarrow j \pm 1$ として 1. に戻る。

交互最小二乗法と同じように、掃引します。例えば、 $j \rightarrow j+1$ とする場合は

$$\Psi_{j+1,j+2}^{\sigma_{j+1} \sigma_{j+2}} = \tilde{\Lambda}_j \tilde{B}_{j+1}^{\sigma_{j+1}} B_{j+2}^{\sigma_{j+2}} \quad (2.178)$$

とすればよいでしょう。逆に $j \rightarrow j-1$ とする場合は

$$\Psi_{j-1,j}^{\sigma_{j-1} \sigma_j} = A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \tilde{A}_j^{\sigma_j} \tilde{\Lambda}_{j-1} \quad (2.179)$$

とすればよいでしょう。また、必要に応じて収束判定を行うこともできます。例えば、前回の反復で得られた行列積状態との重なり積分が 1 に近いか、あるいは、エネルギー期待値の変化が小さくなったか、などです。

行列積状態に対する密度行列繰り込み群法についての詳細は例えば、総説論文 [69] が詳しいです。また、電子状態計算については、行列積演算子を使わない形式ですが日本語の総説 [70] も参考になります。

余談: 1 サイト中心の最適化について

これまで、2 サイトの直交中心 $\Psi_{j,j+1}^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ を最適化する方法について考えてきましたが、最適化をすすめる中で結合次元が取り扱えないくらい大きくなった場合や、収束に近づいて特異値分解の切り捨ての誤差の方がネックになる場合は、1 サイト中心 $\Psi_j^{\sigma_j}$ の最適化に切り替えます。その場合、結合次元は増加しません。また、3. の縮約における計算量は $\frac{1}{d}$ になりますし、4. の特異値分解はそもそも不要で代わりに、QR/LQ 分解によってゲージを維持しながら最適化することができます。それでも、直交中心のゲージは保つ方がよいです。そうでないと、変分法で規格化項が重なり積分を産み出し、一般化固有値問題 $H_{\text{eff}} \varphi = \lambda S \varphi$ を解くはめになります。

2.12. 演算子の作用状態

$\hat{O}$ が行列積演算子, $|\Psi\rangle$ が行列積状態の場合, $|\Phi\rangle = \hat{O}|\Psi\rangle$ を行列積状態で表す方法について考えてみましょう。例えば, 式 (1.139) に示したようにスペクトル計算をするために初期状態を用意する場合, 量子回路のシミュレーションをするとき, 時間推進演算子を作用させる際などに, この操作が必要になります。

2.12.1. 変分的に求める方法

変分的に求める方法では以下のようにして, $\hat{O}|\Psi\rangle$ を行列積状態で表します。

$$|\Phi\rangle = \underset{|\Phi\rangle}{\operatorname{argmin}} \|\Phi\rangle - \hat{O}|\Psi\rangle\|^2 \quad (2.180)$$

さて, 式 (2.115) に示したように, $|\Phi\rangle$ と $\hat{O}|\Psi\rangle$ のフロベニウスノルムの誤差は,

$$\|\Phi\rangle - \hat{O}|\Psi\rangle\|_F^2 = \langle\Phi|\Phi\rangle - \langle\Phi|\hat{O}\Psi\rangle - \langle\hat{O}\Psi|\Phi\rangle + \langle\hat{O}\Psi|\hat{O}\Psi\rangle \quad (2.181)$$

となります。いま, $|\Phi\rangle$ が式 (2.108) のような 1 サイト直交中心の左右正準ゲージを用いて表現されているとします。 $|\Psi\rangle$ のゲージはなんでもよいです。

$$|\Phi\rangle = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Phi_j^{\sigma_j} B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \quad (2.182)$$

式 (2.181) を最小化したいので, 変分をとります。 $(\Phi_j^{\sigma_j})^*$ に関する変分がゼロになるようにすると, 以下ようになります。

$$\begin{aligned}
 & \left(\begin{array}{c} \text{Diagram 1} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Diagram 2} \end{array} \right) = 0 \\
 & \Leftrightarrow \begin{array}{c} \sigma_j \\ \alpha_j \quad \alpha_{j+1} \\ \Phi \end{array} = \begin{array}{c} \alpha'_j \quad \alpha'_{j+1} \\ L \quad W \quad R \\ C \end{array} \\
 & \Leftrightarrow \Phi_j^{\sigma'_j} = \sum_{\sigma_j} L_{j-1} W_j^{\sigma_j, \sigma'_j} R_{j+1} C_j^{\sigma_j}
 \end{aligned} \tag{2.183}$$

ここで直交関係式 (2.104) を用いました。また L_{j-1} および R_{j+1} は式 (2.171) で定義した環境テンソルで、ブラ状態とケット状態が異なる点を除けば等価です。したがって、 L_j, R_j も再帰的に更新することができます。 $\Phi_j^{\sigma_j}$ を式 (2.183) で評価した後は、**図 2-7** のように直交中心を隣のサイトに移すことで、 $\Phi_{j+1}^{\sigma_{j+1}}$ を得ることができ、式 (2.183) を $j+1$ 番目のサイトに対しても適用します。この掃引を収束するまで繰り返すことで、 $\hat{O}|\Psi\rangle$ を行列積状態の多様体の中でもっとも良い近似で表現できます。もし結合次元のランクを適応的に増やしたい場合は、密度行列繰りこみ群 (節 2.11 参照) のように、2 サイト中心の直交中心を更新し特異値分解で適応的に結合次元のランクを操作することもできます。また、吸収スペクトルの絶対値を計算する際は $|\hat{O}\Psi\rangle$ のノルムの二乗を求める必要があります。一般に波動関数は規格化されますから、直交中心 $\Phi_j^{\sigma_j}$ は最適化の度に規格化します。このときに、規格化前のノルムの二乗が、 $\langle \hat{O}\Psi | \hat{O}\Psi \rangle \approx \langle \Phi | \Phi \rangle = \|\Phi_j^{\sigma_j}\|_F^2$ を満たすため、このノルムを保存しておけば、吸収スペクトルの絶対値を求める際にそのまま使うことができます。この変分的方法は、式 (2.183) の縮約がボトルネックですが、クリロフ部分空間法を用いる場合とは異なり、直交中心の最適化に際して、 $\mathcal{O}(m^3 M d + m^2 M^2 d^2)$ の評価は 1 回だけで済みます。参考文献 [71] がこの方法について詳しく説明しています。

2.12.2. ネットワークグラフの繰り込みで求める方法

さて、変分的に求める方法を解説しましたが、テンソルネットワークの図表を見ると、わざわざ何度も掃引して非線形の最適化をするのは面倒くさそうですし、局所的

な最適解に陥る可能性もあります。行列積演算子の行列積状態への作用は、以下のような図表で表現できます。

$$\hat{O}|\Psi\rangle = \begin{array}{c} \sigma'_1 \quad \beta_1 \quad \sigma'_2 \quad \beta_2 \quad \sigma'_3 \quad \beta_3 \quad \sigma'_4 \quad \beta_4 \quad \sigma'_5 \\ \boxed{W} \quad \boxed{W} \quad \boxed{W} \quad \boxed{W} \quad \boxed{W} \\ \sigma_1 \quad \alpha_1 \quad \sigma_2 \quad \alpha_2 \quad \sigma_3 \quad \alpha_3 \quad \sigma_4 \quad \alpha_4 \quad \sigma_5 \\ \textcircled{C} \quad \textcircled{C} \quad \textcircled{C} \quad \textcircled{C} \quad \textcircled{C} \end{array} \quad (2.184)$$

したがって、この図表で σ_j の脚を縮約して C_j と W_j を一つのノードにまとめれば、正確な行列積状態を得ることができます。問題は計算量です。 C_j と W_j を一つにまとめて、 $\alpha_j \otimes \beta_j$ を再び新しい仮想添字として定義すると、新しい結合次元は、 $m_j M_j$ となります。例えば、 $\hat{O}$ がランク 1 の構造をもつような場合は、この方法が最適です。

^{†34} また、式 (2.122) に示したように、隣接相互作用演算子を作用させる場合もグラフの縮約を考えて、直交中心を繰り返す方法も現実的に適用できます。ここでは、一般の行列積演算子を行列積状態に作用させたときに効率的に結合次元を mM から $\chi (< mM)$ に圧縮する方法を考えてみましょう。最も愚直な方法は結合次元 mM の行列積状態に対して左端から QR 分解を繰り返していき、左右正準系にした上で、2 サイト直交中心の特異値分解による切り捨てを右端から繰り返す方法でしょう。この場合 2 サイト直交中心の大きさは $d\chi \times dmM$ ですから特異値分解の計算量は $\mathcal{O}(d^2 m M \chi^2)$ となります。

ここで $\mathcal{O}(\chi^3)$ で済むような別の方法を考えてみましょう。式 (2.115) に示したように、重なり積分 $\Re[\langle \Phi | \hat{O} \Psi \rangle]$ を最大にするような規格化された行列積状態 $|\Phi\rangle$ を求めてもよいです。位相やノルムは最後に調整すればよいので、 $\|\langle \Phi | \hat{O} \Psi \rangle\|^2 = \langle \Psi | \hat{O}^\dagger | \Phi \rangle \langle \Phi | \hat{O} | \Psi \rangle$ を最大にするような規格化された行列積状態 $|\Phi\rangle$ を求めることを考えます。特に、結合次元 χ の行列積状態 $|\Phi\rangle$ による射影演算子 $\hat{P} = |\Phi\rangle \langle \Phi|$ を求めることを目標にします。^{†35} ここで次のような主張を考えます。

■ フロベニウスノルム誤差を最小化する局所的な射影演算子の求め方

^{†34} 例えば、 $\hat{U} = \exp(-i \sum_{i=1}^N \hat{h}_i t) = \prod_{i=1}^N \exp(-i \hat{h}_i t)$ のような時間推進演算子を作用させる場合など。

^{†35} $\hat{P}|\hat{O}\Psi\rangle = |\Phi\rangle \langle \Phi | \hat{O} | \Psi \rangle = C|\Phi\rangle$ は行列積状態 $|\Phi\rangle$ にスカラー量 C を乗じたものになります。このうち、 $|\hat{O}\Psi\rangle$ に最も近いものを求めること、すなわち $\|\hat{O}\Psi - \hat{P}|\hat{O}\Psi\rangle\|_F$ を最小化するような $\hat{P}$ を求めることと等価です。

$$\begin{aligned}
|\Phi\rangle &= (\hat{1}_L \otimes \hat{P}_R) |\Psi\rangle \\
\hat{P}_R^2 &= \hat{P}_R = \hat{P}_R^\dagger \\
\text{rank}(\hat{P}_R) &= \chi_R
\end{aligned} \tag{2.185}$$

のもとで、フロベニウスノルム誤差

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\hat{P}_R) &= \| |\Psi\rangle - |\Phi\rangle \|_F^2 \\
&= \langle \Psi | \hat{1}_L - 2\hat{1}_L \otimes \hat{P}_R + \hat{1}_L \otimes \hat{P}_R | \Psi \rangle \\
&= 1 - \text{tr}_L [\hat{P}_R \rho_R]
\end{aligned} \tag{2.186}$$

を最小化するような $\hat{P}_R$ は $\rho_R = \text{tr}_L(|\Psi\rangle\langle\Psi|)$ の固有値分解

$$\rho_R = U_R \Sigma_R U_R^\dagger \tag{2.187}$$

で降順に固有値が対角成分に並べられているとしたとき、 $\hat{P}_R = \tilde{U}_R \tilde{U}_R^\dagger$ となる。ここで $\tilde{U}_R$ は U_R の上位 χ_R 個の固有ベクトルを列ベクトルとして並べた行列です。

上の主張を用いて、まず $\hat{P} = \hat{1}_{1,2,\dots,N-1} \otimes \hat{P}_N$ として、

$$\| |\hat{O}\Psi\rangle - (\hat{1}_{1,2,\dots,N-1} \otimes \hat{P}_N) |\hat{O}\Psi\rangle \|_F^2 \tag{2.188}$$

を最小化するような $\hat{P}_N$ を求めます。^{†36} 右端のサイトに対する縮約密度行列 $\rho_N = \text{tr}_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}} |\hat{O}\Psi\rangle \langle \hat{O}\Psi|$ は、

$$\begin{aligned}
& \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} \sigma'_N \\ \sigma_N \\ \sigma_N \end{array} \\
&= L_{N-1} \begin{array}{c} C^* \\ W^* \\ W \\ C \end{array} \begin{array}{c} \sigma'_N \\ \sigma_N \end{array} \\
&= \rho_N \begin{array}{c} \sigma'_N \\ \sigma_N \end{array} \\
&= \begin{array}{c} \sigma'_N \\ U_N \\ \alpha'_{N-1} \\ \Sigma_N \\ \alpha_{N-1} \\ U_N^\dagger \\ \sigma_N \end{array} \tag{2.189}
\end{aligned}$$

^{†36} この段階では行列積状態ではなく、 $\Psi_{1,2,\dots,N-1}^{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}} B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{N-1}\rangle \otimes |\sigma_N\rangle$ という形の波動関数に対する射影演算子を求めています。

と表現できます。ここで縮約密度行列 ρ_N は半正定値エルミート演算子ですから、対角化により非負固有値を降順に並べた行列 Σ_N とユニタリ行列 U_N により、

$$\rho_N = U_N \Sigma_N U_N^\dagger \quad (2.190)$$

と分解できます。したがって、最適な射影 $\hat{P}_N$ は $\hat{P}_N = \tilde{U}_N \tilde{U}_N^\dagger$ となります。次に、 $\hat{P} = \hat{1}_{1,2,\dots,N-2} \otimes \tilde{U}_N \hat{P}_{N-1} \tilde{U}_N^\dagger$ として、フロベニウスノルム誤差を最小化するような $\hat{P}_{N-1}$ を求めます。

The diagram illustrates the contraction of a density matrix $\rho_{N-1,N}$ with unitaries U_N and projectors $\hat{P}_N$. On the left, a large green rectangle labeled L_{N-2} is connected to a network of nodes: green circles C^* and C , pink rectangles W^* and W , and blue pentagons $\tilde{U}_N$ and $\tilde{U}_N^\dagger$. The top part of the network has inputs σ_{N-1} and α'_{N-1} , and the bottom part has inputs σ_{N-1} and α_{N-1} . This is equated to a central box labeled $\rho_{N-1,N}$ with inputs $\sigma'_{N-1}\alpha'_{N-1}$ and $\sigma_{N-1}\alpha_{N-1}$. This is further equated to a right-hand side consisting of a blue pentagon U_{N-1} , a yellow diamond Σ_{N-1} , and another blue pentagon $U_{N-1}^\dagger$, with inputs α'_{N-2} and α_{N-2} .

$$(2.191)$$

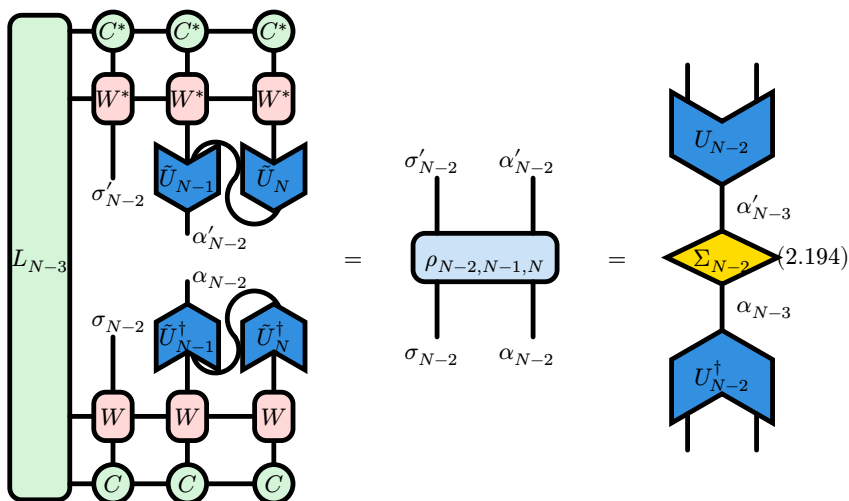
のように変形できますから、縮約密度行列

$$\rho_{N-1,N} = \text{tr}_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-2}} [\tilde{U}_N |\hat{O}\Psi\rangle \langle \hat{O}\Psi| \tilde{U}_N^\dagger] \quad (2.192)$$

の固有値分解

$$\rho_{N-1,N} = U_{N-1} \Sigma_{N-1} U_{N-1}^\dagger \quad (2.193)$$

を用いて、最適な射影 $\hat{P}_{N-1}$ は $\hat{P}_{N-1} = \tilde{U}_{N-1} \tilde{U}_{N-1}^\dagger$ となります。この操作を繰り返すと、



のようになり、行列積状態を用いた射影演算子は

$$\hat{P} = \hat{1}_1 \otimes \tilde{U}_N \tilde{U}_{N-1} \cdots \tilde{U}_2 \tilde{U}_2^\dagger \tilde{U}_3^\dagger \cdots \tilde{U}_N^\dagger \quad (2.195)$$

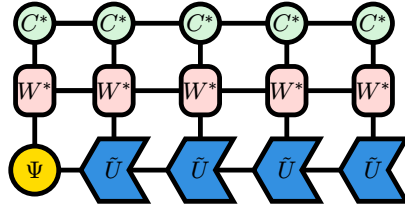
まで求めることができます。一番左端は、

$$\langle \Phi | \hat{O} \Psi \rangle = \Psi_1^\dagger U_2^\dagger U_3^\dagger \cdots U_N^\dagger | \hat{O} \Psi \rangle \quad (2.196)$$

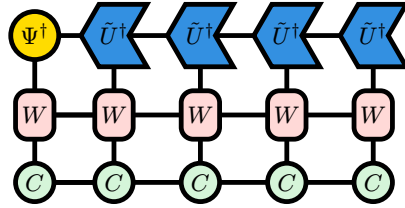
を最大化すればよいです。内積を最大化するのは自分自身ですから、

$$\Psi_1 \propto U_2^\dagger U_3^\dagger \cdots U_N^\dagger | \hat{O} \Psi \rangle$$

とすればよいです。よって最終的に得られる $\langle \Psi | \hat{O}^\dagger \hat{P} \hat{O} | \Psi \rangle$ は 以下のような図表表現で与えられます。



(2.198)



表記を $U_j \rightarrow B_j^{\sigma_j}$ と変更すると, $\hat{O}\hat{\Psi}$ を近似するような規格化された行列積状態

$$|\Phi\rangle = \Psi_1^{\sigma_1} B_1^{\sigma_1} B_2^{\sigma_2} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N\rangle \quad (2.199)$$

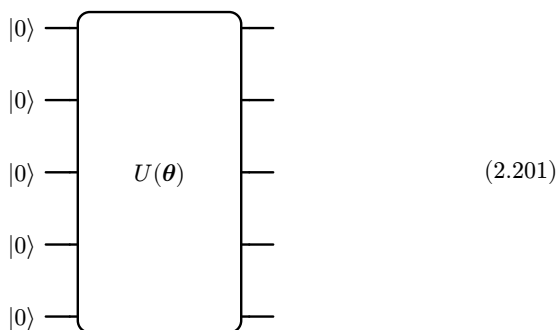
が $\mathcal{O}(\chi^3 d^3)$ で得られました。そしてそのノルムは $\sqrt{|\langle \Phi | \hat{O} \Psi \rangle|}$ です。このアルゴリズムは https://tensornetwork.org/mps/algorithms/denmat_mpo_mps/ で提案されています。

余談: 量子コンピュータとテンソルネットワークの関係について

量子コンピュータでは量子状態に対してユニタリ変換を作用させることで量子状態を操作し、観測量を計算します。

$$U(\theta)|\psi\rangle \quad (2.200)$$

実行するアルゴリズムは量子回路で表現します。そして量子回路は一般に以下のように記述できます。



これはランク 1 の行列積状態を初期状態として用意して、 θ でパラメータ化されたユニタリ変換を作用させているとみなせます。実際には、多数の量子ビット (qubit) を同時に回転させるのは難しいので、1 体や 2 体のユニタリ変換を組み合わせる量子状態を操作します。二準位系 (qu“bit”) の場合、1 体のユニタリ変換はパウリ行列で表現できます。量子コンピュータ実機で計算を行う前に、量子アルゴリズムの有効性を確認するために、古典(従来型の)コンピュータでシミュレーションを行います。その際に $U(\theta)$ を行列積演算子に変換できれば、行列積演算子の行列積状態への作用として効率的にシミュレーションできるようになります。

2.13. 時間依存変分原理

テンソルネットワーク状態を時間発展させる方法として歴史的には節 2.12 で示したように時間推進演算子 $\hat{U}(\Delta t) = \exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right)$ の行列積演算子を行列積状態 $|\Psi(\Delta t)\rangle = \hat{U}(\Delta t)|\Psi(0)\rangle$ に作用させる方法が主流でした。例えば、節 2.8.3 で示したように Vidal による時間発展ブロック縮約法 (time-evolving block decimation; TEBD) もこの一種です。しかしながら、節 2.12 で示したような時間推進演算子を作用させる方法は、長距離相互作用を含むハミルトニアンの場合は次のような問題を抱えます。^{†37}

- 正確な時間推進演算子 $\hat{U}(\Delta t)$ を用意するのが難しい。実用的には、 $\exp\left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right)$ をテイラー展開で近似するときに、行列積演算子の冪乗や和の評価 $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\hat{H}}{i\hbar}\Delta t\right)^n$ が必要になる。

^{†37} ここでいう「長距離」とは行列積状態において、離れたサイト同士の相互作用を含むことを指します。

- $\hat{U}(\Delta t)$ の結合次元 D が $\hat{H}$ の結合次元 M に比べて膨大になる。このため、 $\hat{U}(\Delta t)|\Psi\rangle$ の計算量、繰り込み計算量が高くなる。
- (変分的に作用させる方法では) 時間ステップ毎に変分最適化を行う必要がある。
- $\hat{U}(\Delta t)|\Psi\rangle$ の結合次元を繰り込む際に、 $|\Psi\rangle$ が時間に対して滑らかに接続することや、エネルギー期待値を保存することの保証がない。

こうした問題を解決すべく J Haegeman, C Lubich, I Oseledets, B Vandereycken, F Verstraete は時間依存変分原理式 (1.174) に基づいて、行列積状態/テンソルトトレインの多様体への射影演算子を用いた時間発展方法を提案しました。[72]^{†38}

2.13.1.2 自由度系

まず、2 自由度系の時間発展について考えましょう。すなわち行列 $A \in \mathbb{C}^{m \times n}$ が写像 $\mathcal{F} : \mathbb{C}^{m \times n} \rightarrow \mathbb{C}^{m \times n}$ によって次のような運動方程式を満たすとします。

$$\frac{dA}{dt} = \mathcal{F}(A) \quad (2.202)$$

例えば、 $F \in \mathbb{C}^{mn \times mn}$ を用いて、 $\mathcal{F}(A) = \text{mat}(F \text{vec}(A))$ のように書ける場合、

$$A(t) = \text{mat}(\exp(Ft)\text{vec}(A(0))) \quad (2.203)$$

と解けます。さて、 Y がランク r の多様体 $\mathcal{M}_r$ 上にあるとします。

$$Y \in \mathcal{M}_r = \{X \in \mathbb{C}^{m \times n} \mid \text{rank}(X) = r\} \quad (2.204)$$

Y も A と同じ運動方程式にしたがうとき、 $Y(t)$ をどのようにして求めればよいでしょうか。最も愚直な方法は式 (2.203) で得た $A(t)$ を特異値分解により最適なランク r の行列に圧縮することですが、これは多次元のシュレディンガー方程式に拡張しようとするとき先に述べたような問題点を抱えます。そこで多様体の運動方程式を導出する方法を考えます。

2.13.2. 変分法からの導出

Y は $\mathcal{M}_r$ 上にあるので、特異値分解により

$$Y = U\Sigma V^\dagger \quad (2.205)$$

の形で表現できるはずです。ここで $U \in \text{St}(r, m; \mathbb{C})$, $\Sigma \in \mathbb{C}^{r \times r}$, $V \in \text{St}(r, n; \mathbb{C})$ です。この式の時間微分は

^{†38} ちなみに、Lubich と Oseledets と Vandereycken は応用数理学の研究者です。彼らが応用数理の言葉で説明した文献 [73] も参考になります。物理学では行列積状態として知られますが、応用数理学ではテンソルトトレインの多様体として知られ、二つの分野が密接に関連しています。

$$\dot{Y} = \dot{U}\Sigma V^\dagger + U\dot{\Sigma}V^\dagger + U\Sigma\dot{V}^\dagger \quad (2.206)$$

です。行列積はゲージ自由度があるので、

$$U^\dagger\dot{U} = 0, V^\dagger\dot{V} = 0 \quad (2.207)$$

を要請しておきます。つまり、 U や V に平行な成分の時間発展は、特異値分解で、 $\dot{\Sigma}$ に委ねます。また、 $\mathcal{M}_r$ の Y における接空間 (tangent space) $T_Y\mathcal{M}_r$ の要素は

$$\delta Y = \delta U \Sigma V^\dagger + U \delta \Sigma V^\dagger + U \Sigma \delta V^\dagger \in T_Y\mathcal{M}_r \quad (2.208)$$

と書けます。ここでもゲージ自由度があるので、

$$U^\dagger\delta U = 0, V^\dagger\delta V = 0 \quad (2.209)$$

を要請しておきます。目標は運動方程式の (左辺)-(右辺) のフロベニウスノルム

$$\|\dot{Y} - \mathcal{F}(Y)\| = \|\left(\dot{U}\Sigma V^\dagger + U\dot{\Sigma}V^\dagger + U\Sigma\dot{V}^\dagger\right) - \mathcal{F}(Y)\| \quad (2.210)$$

を最小化することです。これを最小化するには、接空間 $T_Y\mathcal{M}_r$ の任意の元 δY と $\dot{Y} - \mathcal{F}(Y)$ が直交すればよいので (ディラック-フレンケルの変分原理),

$$\langle \delta Y | \dot{Y} - \mathcal{F}(Y) \rangle = 0 \quad \forall \delta Y \in T_Y\mathcal{M}_r \quad (2.211)$$

を解けばよいです。はじめに、

$$\begin{aligned} \langle U \delta \Sigma V^\dagger | \dot{U} \Sigma V^\dagger + U \dot{\Sigma} V^\dagger + U \Sigma \dot{V}^\dagger - \mathcal{F}(Y) \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle \delta \Sigma | 0 \Sigma \mathbf{1} + \mathbf{1} \dot{\Sigma} \mathbf{1} + \mathbf{1} \Sigma 0 - U^\dagger \mathcal{F}(Y) V \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \dot{\Sigma} &= U^\dagger \mathcal{F}(Y) V \end{aligned} \quad (2.212)$$

として $\Sigma(t)$ の運動方程式を得ます。次に、

$$\begin{aligned} \langle \delta U \Sigma V^\dagger | \dot{U} \Sigma V^\dagger + U \dot{\Sigma} V^\dagger + U \Sigma \dot{V}^\dagger - \mathcal{F}(Y) \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle \delta U | \dot{U} - \mathcal{F}(Y) V \Sigma^{-1} \rangle &= 0 \quad (\because V^\dagger V = \mathbf{1}, \delta U U^\dagger = 0) \\ \Leftrightarrow \dot{U} &= (\mathbf{1} - U U^\dagger) \mathcal{F}(Y) V \Sigma^{-1} \quad (\because \delta U, \dot{U} \perp U) \end{aligned} \quad (2.213)$$

$$\begin{aligned} \langle U \Sigma \delta V^\dagger | \dot{U} \Sigma V^\dagger + U \dot{\Sigma} V^\dagger + U \Sigma \dot{V}^\dagger - \mathcal{F}(Y) \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \langle \delta V^\dagger | \dot{V}^\dagger - \Sigma^{-1} U^\dagger \mathcal{F}(Y) V \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \dot{V}^\dagger &= \Sigma^{-1} U^\dagger \mathcal{F}(Y) (\mathbf{1} - V^\dagger V) \\ \Leftrightarrow \dot{V} &= (\mathbf{1} - V V^\dagger) (\mathcal{F}(Y))^\dagger U (\Sigma^{-1})^\dagger \end{aligned} \quad (2.214)$$

として $U(t), V(t)$ の運動方程式を得ます。これらの運動方程式は数値的に解けますが, Σ の逆行列を含むため, 正則化をしないと小さな特異値が出るような場面で不安定になります。^{†39}

2.13.3. 射影演算子を用いた導出

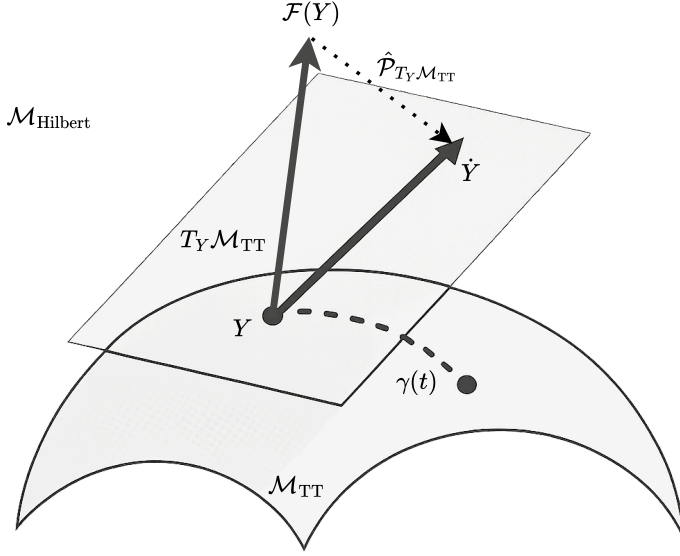


図 2-9 多様体 $\mathcal{M}_{\text{TT}} \subset \mathcal{M}_{\text{Hilbert}}$ の要素 $Y \in \mathcal{M}_{\text{TT}}$ における接空間 $T_Y \mathcal{M}_{\text{TT}} \subset \mathcal{F}(Y)$ を射影する演算子 $\hat{P}_{T_Y \mathcal{M}_{\text{TT}}}$ の模式図。ここで $\gamma(t)$ は $t=0$ で Y を通る $\mathcal{M}_{\text{TT}}$ 上の滑らかな軌跡とします。 $\mathcal{F}(Y)$ 方向に Y を変化させると多様体 $\mathcal{M}_{\text{TT}}$ 上で滑らかに接続できなくなるので, $\hat{P}_{T_Y \mathcal{M}_{\text{TT}}}$ によって $\mathcal{F}(Y)$ を接空間 $T_Y \mathcal{M}_{\text{TT}}$ 上に戻します。これとは別に, 速度ベクトルを保ったまま $T_Y \mathcal{M} \rightarrow \mathcal{M}$ へ移す操作はレトラクションと呼ばれます。

逆行列を含まない形式の時間発展方法を導出してみましょう。ディラック-フレンケルの変分原理式 (2.211) は射影演算子 $\hat{P}_{T_Y \mathcal{M}_r} : \mathbb{C}^{m \times n} \rightarrow T_Y \mathcal{M}_r$ を用いて

$$\dot{Y} = \hat{P}_{T_Y \mathcal{M}_r}[\mathcal{F}(Y)] \quad (2.215)$$

^{†39} タッカー形式の多配置時間依存ハートリー (MCTDH) 法の時間発展では, まさにディラック-フレンケルの変分原理からタッカー形式の波動関数の時間発展方程式を導出しますが, 同様に逆行列を含むため正則化が必要になります。[74,75] 参考文献 [76] では, MCTDH 波動関数の時間発展を射影演算子を用いて再考しています。また, 階層タッカー形式の波動関数についても参考文献 [77] で射影演算子を用いた時間発展方法を提案しています。MCTDH 波動関数の運動方程式の導出は参考文献 [78] が丁寧です。

と定義しているとも解釈できます。接空間 $T_Y \mathcal{M}_r$ と射影演算子 $\hat{\mathcal{P}}_{T_Y \mathcal{M}_r}$ の意味を考えてみましょう。接空間 $T_Y \mathcal{M}_r$ は、 Y を通る滑らかな曲線 $\gamma: (-\varepsilon, \varepsilon) \rightarrow \mathcal{M}_r$ の速度ベクトル $\dot{\gamma}(0)$ 全体からなる空間として定義されます。したがって、 Y がパラメータ t によって $\mathcal{M}_r$ の中を滑らかに動くとき、その微小変位 $\delta Y = \dot{\gamma}(0)\delta t$ は接空間 $T_Y \mathcal{M}_r$ の要素になっています。この意味で、 $\mathcal{M}_r$ の中にとどまるような微小変位は、すべて $T_Y \mathcal{M}_r$ に属すると言うことができます。一方、 $\hat{\mathcal{P}}_{T_Y \mathcal{M}_r}$ は周囲の線形空間の任意の変位ベクトルを接空間 $T_Y \mathcal{M}_r$ へ射影する線形演算子です。したがって、任意の変位 δZ に対して、その多様体に沿った成分は $\hat{\mathcal{P}}_{T_Y \mathcal{M}_r} \delta Z$ と書けます。

いま、 Y が $\mathcal{M}_r$ の中にいるとき、式 (2.205) のように特異値分解できるとします。ここで、どんな行列 $Z \in \mathbb{C}^{m \times n}$ でも、

$$Z = (UU^\dagger + U_\perp U_\perp^\dagger) Z (VV^\dagger + V_\perp V_\perp^\dagger) \quad (2.216)$$

と記述できます。ここで $U_\perp, V_\perp$ は Y の特異値分解で使われなかった左右特異ベクトルを並べた行列です。この式の右辺を展開すると、4つの項が出てきます。

- $UU^\dagger ZVV^\dagger$ は Y と左右特異ベクトルを共有する高々ランク r の行列です。
- $U_\perp U_\perp^\dagger ZVV^\dagger$ は Y と右特異ベクトルを共有する高々ランク r の行列です。
- $UU^\dagger ZV_\perp V_\perp^\dagger$ は Y と左特異ベクトルを共有する高々ランク r の行列です。
- $U_\perp U_\perp^\dagger ZV_\perp V_\perp^\dagger$ は Y と左右どちらも特異ベクトルを共有しません。

したがって、 $U_\perp U_\perp^\dagger \delta Y V_\perp V_\perp^\dagger = 0$ が $\delta Y \in T_Y \mathcal{M}_r$ となる条件です。ですから、射影演算子は

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{T_Y \mathcal{M}_r}[Z] &= UU^\dagger ZVV^\dagger + U_\perp U_\perp^\dagger ZVV^\dagger + UU^\dagger ZV_\perp V_\perp^\dagger \\ &= ZVV^\dagger - UU^\dagger ZVV^\dagger + UU^\dagger Z \end{aligned} \quad (2.217)$$

と定めれば、 $\mathcal{F}(Y)$ を射影演算子で $T_Y \mathcal{M}_r$ 上に戻せます。この射影は次のようにも記述できます。

$$\hat{\mathcal{P}}_{T_Y \mathcal{M}_r}[Z] = U_\perp U_\perp^\dagger ZVV^\dagger + UU^\dagger Z \hat{\mathbb{I}} \quad (2.218)$$

いま、 $Y = (U\Sigma)V^\dagger = KV^\dagger = KL$ の変分について

$$\delta Y = \delta KL + K\delta L \quad (2.219)$$

であり、ゲージ自由度に対して $\text{tr}[\delta K' U^\dagger] = 0$ と制約を課します。すると、

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle}\mathcal{M}_m} &= |\sigma_1\rangle\langle\sigma_1| \otimes B_2^{\sigma_2} |\sigma_2\rangle\langle\sigma_2| (B_2^{\sigma_2})^\dagger \\
 &\quad - A_1^{\sigma_1} |\sigma_1\rangle\langle\sigma_1| (A_1^{\sigma_1})^\dagger \otimes B_2^{\sigma_2} |\sigma_2\rangle\langle\sigma_2| (B_2^{\sigma_2})^\dagger \\
 &\quad + A_1^{\sigma_1} |\sigma_1\rangle\langle\sigma_1| (A_1^{\sigma_1})^\dagger \otimes |\sigma_2\rangle\langle\sigma_2| \\
 &=: \hat{\mathbb{1}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R - \hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R + \hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathbb{1}}_R \\
 &= \begin{array}{c} \sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_1 \quad \sigma_2 \quad \sigma_1 \quad \sigma_2 \\ \left| \begin{array}{c} \text{Diagram 1} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{Diagram 2} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{Diagram 3} \end{array} \right| \\ \sigma'_1 \quad \sigma'_2 \quad \sigma'_1 \quad \sigma'_2 \quad \sigma'_1 \quad \sigma'_2 \end{array} \quad (2.223)
 \end{aligned}$$

と書けます。よって時間発展は

$$\begin{aligned}
 &|\Psi(t + \Delta t)\rangle \\
 &= \exp\left(\hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi(t)\rangle}\mathcal{M}_m} \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Delta t\right) |\Psi(t)\rangle \\
 &= \exp\left(\hat{\mathbb{1}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(-\hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(\hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathbb{1}}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Delta t\right) \\
 &\quad \exp\left(-\hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(\hat{\mathbb{1}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \frac{\Delta t}{2}\right) |\Psi(t)\rangle + \mathcal{O}(\Delta t^3)
 \end{aligned} \quad (2.224)$$

のように Trotter 分解で評価できます。^{†40}

1. 初期状態の用意

はじめに初期状態を

$$|\Psi\rangle = \Psi_1^{\sigma_1} B_2^{\sigma_2} |\sigma_1 \sigma_2\rangle = \begin{array}{c} \sigma_1 \quad \sigma_2 \\ \left| \begin{array}{c} \text{Diagram} \end{array} \right| \\ \Psi \quad B \end{array} \quad (2.225)$$

とします。

2. 左端の $\frac{\Delta t}{2}$ 順伝搬

^{†40} 通常の Trotter 分解 $\exp((A+B)h) \approx \exp(Ah)\exp(Bh)$ では、局所誤差は $\mathcal{O}(h^2)$ ですが、 $\exp(A\frac{h}{2})\exp(Bh)\exp(A\frac{h}{2})$ では、局所誤差を $\mathcal{O}(h^3)$ に抑えることができます。最終的には、総ステップ $N \propto \frac{1}{h}$ をとるので、 $\mathcal{O}(h^2)$ の誤差になります。

$$\exp\left(\hat{\mathbf{1}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \frac{\hat{H} \Delta t}{i\hbar} \frac{2}{2}\right) |\Psi(t)\rangle \quad (2.226)$$

の時間発展を考えてみましょう。

$$\hat{\mathbf{1}}_L \otimes \hat{\mathcal{P}}_R \hat{H} |\Psi\rangle = \quad (2.227)$$

となりますから、これは直交中心 $\Psi_1^{\sigma_1}$ を有効ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\sigma_2, \sigma'_2} W_1^{\sigma_1, \sigma'_1} (B_2^{\sigma'_2})^* W_2^{\sigma_2, \sigma'_2} B_2^{\sigma_2} = \quad (2.228)$$

で時間発展させることに対応します。密度行列繰り込み群法の変分最適化のときと同じように、有効ハミルトニアン of 行列要素をすべて用意して節 1.7 のように対角化して時間発展させてもよいですし、大きさが大きい場合は節 1.8.6 のように有効ハミルトニアンを直交中心に対する作用素として、クリロフ部分空間法で時間発展させてもよいです。後者の場合、すべての行列要素を用意する必要がないので、計算量が低くなります。最終的に $\Psi_1^{\sigma_1}$ を有効ハミルトニアンで $+\frac{\Delta t}{2}$ だけ時間発展させた結果が $\tilde{\Psi}_1^{\sigma_1}$ になったとします。^{†41}

3. 中心の $\frac{\Delta t}{2}$ 逆伝搬

次に QR 分解で直交中心を移動します。

$$\tilde{\Psi}_1^{\sigma_1} B_2^{\sigma_2} = Q_1^{\sigma_1} R_1 B_2^{\sigma_2} := \tilde{A}_1^{\sigma_1} \tilde{\Sigma}_1 B_2^{\sigma_2} \quad (2.229)$$

そして

^{†41} ~ の本数が $+\frac{\Delta t}{2}$ の時間発展を意味するようにとりました。

$$\exp\left(-\hat{p}_L \otimes \hat{p}_R \frac{\hat{H} \Delta t}{i\hbar} \frac{2}{2}\right) |\Psi(t)\rangle \quad (2.230)$$

による逆伝搬を行います。

$$\hat{p}_L \otimes \hat{p}_R \hat{H} |\Psi\rangle = \quad (2.231)$$

となりますから、これは直交中心 Σ_1 を有効ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\substack{\sigma_1, \sigma'_1, \\ \sigma_2, \sigma'_2}} \tilde{A}_1^{\sigma_1} W_1^{\sigma_1, \sigma'_1} \left(\tilde{A}_1^{\sigma'_1} \right)^* B_2^{\sigma_2} W_2^{\sigma_2, \sigma'_2} \left(B_2^{\sigma'_2} \right)^* \quad (2.232)$$

で時間発展させることに対応します。 $\tilde{\Sigma}_1$ が有効ハミルトニアンで $-\frac{\Delta t}{2}$ だけ時間発展させた結果が Σ_1 になったとします。

4. 右端の順伝搬

さらに、 $|\Psi\rangle$ の直交中心を右端に移動します。

$$\tilde{A}_1^{\sigma_1} \Sigma_1 B_2^{\sigma_2} = \tilde{A}_1^{\sigma_1} \Psi_2^{\sigma_2} \quad (2.233)$$

これまでと同じように、

$$\exp\left(\hat{p}_L \otimes \hat{1}_R \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Delta t\right) |\Psi(t)\rangle \quad (2.234)$$

による伝搬を行います。

$$\hat{\mathcal{P}}_L \otimes \hat{\mathbb{1}}_R \hat{H}|\Psi\rangle = \quad (2.235)$$

となりますから、これは直交中心 $\Psi_2^{\sigma_2}$ を有効ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{\sigma_1, \sigma'_1} (\tilde{A}_1^{\sigma_1})^* W_1^{\sigma_1, \sigma'_1} \tilde{A}_1^{\sigma'_1} W_2^{\sigma_2, \sigma'_2} = \quad (2.236)$$

で時間発展させることに対応します。 $\Psi_2^{\sigma_2}$ が有効ハミルトニアンで $+\Delta t$ だけ時間発展させた結果が $\tilde{\Psi}_2^{\sigma_2}$ になったとします。

5. 中心の逆伝搬

3. のときと同じ操作を行います。まず

$$\tilde{A}_1^{\sigma_1} \tilde{\Psi}_2^{\sigma_2} = \tilde{A}_1^{\sigma_1} L Q_2^{\sigma_2} = \tilde{A}_1^{\sigma_1} \tilde{\Sigma}_1 \tilde{B}_2^{\sigma_2} \quad (2.237)$$

とゲージ変換を行います。直交中心 $\tilde{\Sigma}_1$ を $\tilde{A}_1^{\sigma_1}, \tilde{B}_2^{\sigma_2}$ からなる環境テンソルの有効ハミルトニアンで $-\frac{\Delta t}{2}$ だけ時間発展させて、 $\tilde{\Sigma}_1$ を得ます。

6. 左端の順伝搬

2. のときと同じ操作を行います。まず

$$\tilde{A}_1^{\sigma_1} \tilde{\Sigma}_1 \tilde{B}_2^{\sigma_2} = \tilde{\Psi}_1^{\sigma_1} \tilde{B}_2^{\sigma_2} \quad (2.238)$$

とゲージ変換を行います。直交中心 $\tilde{\Psi}_1^{\sigma_1}$ を $\tilde{B}_2^{\sigma_2}$ からなる環境テンソルの有効ハミルトニアンで $+\frac{\Delta t}{2}$ だけ時間発展させて、 $\tilde{\Psi}_1^{\sigma_1}$ を得ます。

これにより、 $|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \tilde{\Psi}_1^{\sigma_1} \tilde{B}_2^{\sigma_2} |\sigma_1 \sigma_2\rangle$ が得られました。

ここまでくると多自由度系に拡張するのも難しくありません。行列積状態は

$$|\Psi\rangle = A_1^{\sigma_1} \dots A_{j-1}^{\sigma_{j-1}} \Psi_j^{\sigma_j} B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_1 \dots \sigma_j \dots \sigma_N\rangle \quad (2.239)$$

と表せますから、節 2.13.3 の最後に述べた、ゲージ固定のアイディアを用います。つまり変分

$$|\delta\Psi\rangle = \sum_{j=1}^N \left\{ \left[\prod_{n=1}^{j-1} A_n^{\sigma_n} \right] \delta\Psi_j^{\sigma_j} \left[\prod_{n=j+1}^N B_n^{\sigma_n} \right] \right\} |\sigma_1 \dots \sigma_j \dots \sigma_N\rangle \quad (2.240)$$

を考えるには、 $j = 1, 2, \dots, N-1$ の直交中心の変分はゲージ自由度を

$$\text{tr} \left[\delta\Psi_j^{\sigma_j} (A_j^{\sigma_j})^\dagger \right] = 0 \quad \forall j = 1, 2, \dots, N-1 \quad (2.241)$$

と制約を課します。一番最後の N 番目のサイトの直交中心の変分にはゲージ制約を課しません。すると、

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi(\epsilon)\rangle} \mathcal{M}_m} [Z] &= \sum_{j=1}^{N-1} \left\{ \left[\prod_{n=1}^{j-1} A_n^{\sigma_n} (A_n^{\sigma_n})^\dagger \right] A_{j,\perp}^{\sigma_j} (A_{j,\perp}^{\sigma_j})^\dagger Z \left[\prod_{n=j+1}^N B_n^{\sigma_n} (B_n^{\sigma_n})^\dagger \right] \right\} \\ &\quad + \left[\prod_{n=1}^{N-1} A_n^{\sigma_n} (A_n^{\sigma_n})^\dagger \right] Z \\ &= \sum_{j=1}^N \left\{ \left[\prod_{n=1}^{j-1} A_n^{\sigma_n} (A_n^{\sigma_n})^\dagger \right] Z \left[\prod_{n=j+1}^N B_n^{\sigma_n} (B_n^{\sigma_n})^\dagger \right] \right\} \\ &\quad - \sum_{j=1}^{N-1} \left\{ \left[\prod_{n=1}^j A_n^{\sigma_n} (A_n^{\sigma_n})^\dagger \right] Z \left[\prod_{n=j+1}^N B_n^{\sigma_n} (B_n^{\sigma_n})^\dagger \right] \right\} \\ &\quad \left(\because A_{j,\perp}^{\sigma_j} (A_{j,\perp}^{\sigma_j})^\dagger = \mathbb{1} - A_j^{\sigma_j} (A_j^{\sigma_j})^\dagger \right) \end{aligned} \quad (2.242)$$

と表せます。射影演算子を正確にかけば、

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi(\epsilon)\rangle} \mathcal{M}_m} &= \sum_{j=1}^N \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{\mathbb{1}}_j \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} - \sum_{j=1}^{N-1} \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} \\ \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} &= A_1^{\sigma_1} \dots A_j^{\sigma_j} |\sigma_1 \dots \sigma_j\rangle \langle \sigma_1 \dots \sigma_j| (A_1^{\sigma_1})^\dagger \dots (A_j^{\sigma_j})^\dagger \\ \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} &= B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \dots B_N^{\sigma_N} |\sigma_{j+1} \dots \sigma_N\rangle \langle \sigma_{j+1} \dots \sigma_N| (B_{j+1}^{\sigma_{j+1}})^\dagger \dots (B_N^{\sigma_N})^\dagger \end{aligned} \quad (2.243)$$

と表現できます。[72] $\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{\mathbb{1}}_j \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]}$ と $\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]}$ は、それぞれ以下のような図表で表現できます。

$$\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{\mathbb{1}}_j \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]}$$
(2.244)

$$\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} =$$
(2.245)

よって2自由度のときと同じ議論でロッター分解に基づいて時間発展を掃引アルゴリズムで評価することができます。このとき、直交中心 $\Psi_j^{\sigma_j}$ を時間発展させる有効ハミルトニアンは以下のような図表です。

(2.246)

直交中心のクリロフ部分空間法での時間発展における、この有効ハミルトニアンと試行直交中心の縮約が時間発展全体のボトルネックで、その計算量は $\mathcal{O}(Ndm^3M + Nd^2m^2M^2)$ です。また、直交中心 $\Sigma_j^{\sigma_j \sigma_{j+1}}$ を逆方向に時間発展させる有効ハミルトニアンは以下のような図表です。

$$\begin{array}{ccccccc}
 \tilde{A}^* & \dots & \tilde{A}^* & & B^* & \dots & B^* \\
 \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 W & \dots & W & - & W & \dots & W \\
 \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\
 \tilde{A} & \dots & \tilde{A} & & B & \dots & B
 \end{array} \quad (2.247)$$

掃引は以下に行います。時間発展に必要な環境テンソルは密度行列繰り込み群法のとおりと同じように再帰的に更新します。

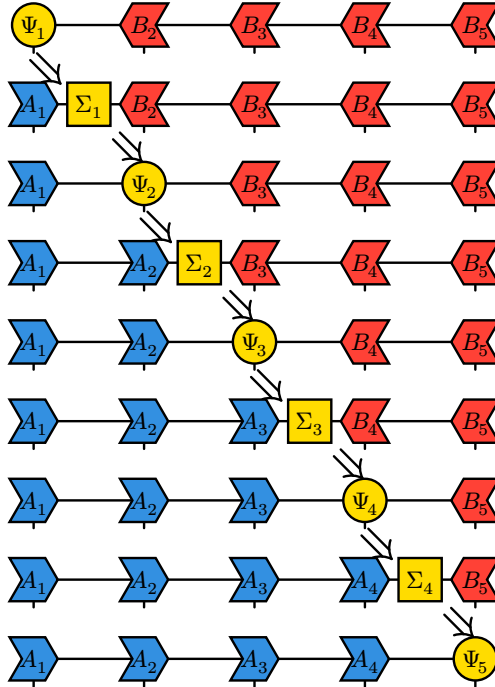


図 2-10 時間依存変分原理から導出される射影演算子を用いた掃引アルゴリズムの半掃引。1 サイト直交中心 $\Psi_j^{\sigma_j}$ は $+\frac{\alpha_j}{2}$ だけ時間発展させ、0 サイト直交中心 Σ_j は $-\frac{\alpha_j}{2}$ だけ時間発展させます。

余談: エネルギーとノルムが保存する理由

$$i\hbar|\dot{\Psi}\rangle = \hat{\mathcal{P}}_{T|\Psi\rangle\mathcal{M}_m}\hat{H}|\Psi\rangle \quad (2.248)$$

が成立します。

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle &= i\hbar \langle \Psi | \dot{\Psi} \rangle + i\hbar \langle \dot{\Psi} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle} \mathcal{M}_m} \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle} \mathcal{M}_m} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\because \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle} \mathcal{M}_m} | \Psi \rangle = | \Psi \rangle) \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{2.249}$$

よりノルムが保存します。

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= i\hbar \langle \dot{\Psi} | \hat{H} | \Psi \rangle + i\hbar \langle \Psi | \hat{H} | \dot{\Psi} \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{H} \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle} \mathcal{M}_m} \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} \hat{\mathcal{P}}_{T_{|\Psi\rangle} \mathcal{M}_m} \hat{H} | \Psi \rangle \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{2.250}$$

よりハミルトニアンの期待値、すなわちエネルギーが保存します。

余談: 2 サイト中心の時間発展

時間発展に応じて、結合次元を適応的に変化させるべく Haegeman らは 2 サイト中心の時間発展方法も提案しています。[72] このとき射影演算子は

$$\sum_{j=1}^{N-1} \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{1}_j \otimes \hat{1}_{j+1} \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+2:N]} - \sum_{j=2}^{N-1} \hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j-1]} \otimes \hat{1}_j \otimes \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} \tag{2.251}$$

のように定義され、トロッター分解により、2 サイト中心の順伝搬、特異値分解による圧縮、1 サイト中心の逆伝搬を繰り返して時間発展を評価します。ただし、この場合、計算量が d^2 倍増加するので、振動子系のように $d = 10$ 程度の時間発展ではあまり現実的ではありません。また、特異値分解で圧縮する操作を含むため、エネルギーやノルムが保存しないという問題があります。

余談: 1 サイト中心で適応的に結合次元を増やす方法

Dunnett と Chin は 1 サイト中心の射影演算子を用いた時間発展でも結合次元を適応的に増やす方法を提案しています。[80] この方法では、

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{P}}_L^{[1:j]} &= A_1^{\sigma_1} \cdots A_j^{\sigma_j} |\sigma_1 \cdots \sigma_j\rangle \langle \sigma_1 \cdots \sigma_j| (A_1^{\sigma_1})^\dagger \cdots (A_j^{\sigma_j})^\dagger \\ \hat{\mathcal{P}}_R^{[j+1:N]} &= B_{j+1}^{\sigma_{j+1}} \cdots B_N^{\sigma_N} |\sigma_{j+1} \cdots \sigma_N\rangle \langle \sigma_{j+1} \cdots \sigma_N| (B_{j+1}^{\sigma_{j+1}})^\dagger \cdots (B_N^{\sigma_N})^\dagger\end{aligned}\quad (2.252)$$

の射影演算子でケット側の $A_j^{\sigma_j}$ と $B_{j+1}^{\sigma_{j+1}}$ に工夫を加えます。完全な QR 分解は

$$[Q_1 \ Q_2] \begin{bmatrix} R_1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.253)$$

のようになりますが、ランク落ちする Q_2 部分は普通は使いません。具体的には $dm \times d$ の行列を QR 分解するとき、 $dm - d$ 本の列は冗長です。しかし、この方法では、 Q_2 部分のいくつかの列をあえて残して、 $A_j^{\sigma_j}$ を構成することで、有効ハミルトニアンがランクを増やすような作用素になるようにします。 $(B_{j+1}^{\sigma_{j+1}})$ についても LQ 分解で同様のことを行います。) ただし、 Q_2 のどの列ベクトルを使うかは任意性があります。なお、この方法では射影演算子が直交射影にならないため、ハミルトニアン の期待値や波動関数のノルムを保存しません。

余談: 射影演算子の並列化

著者は節 2.8.3 で導入したゲージを用いて、1 サイト中心の時間発展を並列化する方法を考えました。(図 2-11) しかしながら、トロッター分解の局所誤差が 2 次精度になってしまうことや、擬似逆行列の数値不安定性が課題であり、必ずしもどんなハミルトニアンで効率的に並列化できるとは限りませんでした。射影演算子を用いることで逆行列を排除したにも拘らず、並列化で逆行列を扱わなければならないジレンマを解決できれば実用的になるかもしれません。

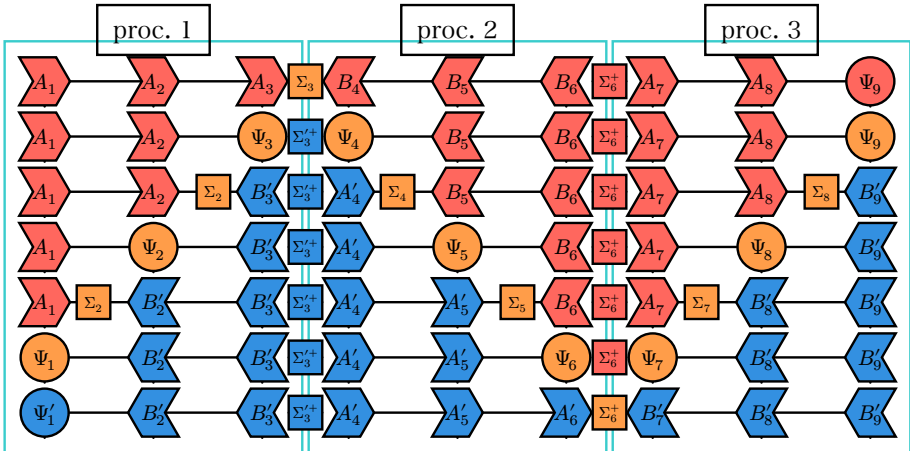


図 2-11 1 サイト中心の時間発展の並列化における反掃引。 Ψ - V ゲージを用いることで、直交中心を複数保持できます。各プロセスで反掃引を行い、端に達したら環境テンソルを隣のプロセスに通信して渡すことで並列化を実現します。

3.

量子多体化学への応用

章 1. で興味ある化学の量子多体問題，章 2. でテンソルネットワークを道具として用いる方法を紹介しました。大抵のテンソルネットワークを用いた化学系の量子多体計算はすでに理解するための事前知識が得られたと思います。本章では最後に応用例をいくつか紹介します。

3.1. 原子核波束

3.1.1. 非調和振動子と座標回転

本節の内容は主論文[1]をもとに一部再計算したものです。非調和ポテンシャル式 (1.73) により，量子多体計算を行う場合，果たして基準振動座標系が最適な座標系でしょうか？ 図 2-1 (p. 79) でみたように，座標系を事前に回転しておくことで特異値分解による圧縮の精度が高められます。ですから，非調和ポテンシャルの質量荷重座標系 $\mathbf{q}$ に事前に何らかの回転 $P \in O(f)$ を施して

$$\tilde{\mathbf{q}} = P\mathbf{q} \Leftrightarrow \tilde{q}_j = \sum_{i=1}^f P_{ji}q_i \quad (3.1)$$

としてから量子多体計算を行うことで，より高精度な計算が可能になるかもしれません。

座標回転をする際は運動エネルギー演算子 $\hat{T}_n$ にも注意が必要です。

$$\hat{T}_n = -\sum_{i=1}^f \frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq_i^2} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{d}{dq_1} \frac{d}{dq_2} \cdots \frac{d}{dq_f} \right] \begin{bmatrix} \frac{d}{dq_1} \\ \frac{d}{dq_2} \\ \vdots \\ \frac{d}{dq_f} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

ここで、連鎖律を用いて、

$$\frac{d}{dq_i} = \sum_{j=1}^f \frac{d}{d\tilde{q}_j} \cdot \frac{d\tilde{q}_j}{dq_i} = \frac{d}{d\tilde{q}_j} \cdot P_{ij} \quad (3.3)$$

となることから、

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{d}{d\tilde{q}_1} \frac{d}{d\tilde{q}_2} \cdots \frac{d}{d\tilde{q}_f} \right] P P^\top \begin{bmatrix} \frac{d}{d\tilde{q}_1} \\ \frac{d}{d\tilde{q}_2} \\ \vdots \\ \frac{d}{d\tilde{q}_f} \end{bmatrix} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^f \frac{d^2}{d\tilde{q}_j^2} \quad (\because P P^\top = \mathbb{1}) \quad (3.4)$$

となり、直交直線座標系のままなら特段の配慮は必要ありません。

非調和ポテンシャルに対する、最適な座標回転 P を見つけるのは目的関数にも依存するヒューリスティックな問題です。八木らは、非調和ポテンシャルに対して、**振動自己無頓着 (vibrational self-consistent field; VSCF)** 法 [81] すなわち、平均場型 (ランク 1) の調和振動子基底の波動関数の変分最適化エネルギーすなわち**ゼロ点振動エネルギー (zero point energy; ZPE)** を最小化するような座標回転を**最適化座標 (optimized coordinate)** と呼びます。最適化座標では、振動モードを局在化するような情報を明示的に評価関数に含めていないにもかかわらず、OH 伸縮振動や CH 伸縮振動といった高周波振動が顕著に局在化することが知られています。

Jacob と Reiher はより明示的に分子振動モードの変位ベクトルが局在化するような目的関数を導入することで、大規模分子の振動モードを局在化させる座標回転を提案しました。[83] 二つの目的関数が導入されており、一つ目は

$$F_{\text{atom}} = \sum_{p=1}^{f_{\text{mode}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \left(\sum_{\alpha \in \{x,y,z\}} (\tilde{q}_{i\alpha,p})^2 \right)^2 \quad (3.5)$$

という目的関数です。ここで $\tilde{q}_{i\alpha,p}$ はモード p の i 番目の原子の α 方向の変位ベクトルの大きさです。二つ目は

$$F_{\text{mode}} = \sum_{p < q}^{f_{\text{mode}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} (\tilde{q}_{i,p} - \tilde{q}_{i,q}) \mathbf{R}_i \right)^2 \quad (3.6)$$

という目的関数です。ここで $\tilde{q}_{i,p}$ はモード p の i 番目の原子の変位ベクトル (3 次元ベクトル) です。 $\mathbf{R}_i$ は $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j = \delta_{ij}$ を満たすような基底です。一つめの目的関数は、原子それぞれにどれだけ局在化しているのかに注目しているのに対して、二つ目の目的関数は、モード同士がどれだけ離れているのかに注目しています。式を見てもわかりにくいので二原子系を例に具体的に計算してみましょう。

$$\mathbf{q}_{\text{decart}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{q}_{\text{mode}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

の二つのうち^{†1}, x 方向の運動モード

$$\mathbf{q}_{\text{decart}}^x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{q}_{\text{mode}}^x = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

について考えてみましょう。目的関数を評価すると、

$$\begin{aligned} F_{\text{atom}}(\mathbf{q}_{\text{decart}}^x) &= \left((1^2 + 0^2 + 0^2)^2 + (0^2 + 0^2 + 0^2)^2 \right) \\ &\quad + \left((0^2 + 0^2 + 0^2)^2 + (1^2 + 0^2 + 0^2)^2 \right) \\ &= 2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} F_{\text{atom}}(\mathbf{q}_{\text{mode}}^x) &= \left(\left(\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + 0^2 + 0^2 \right)^2 + \left(\left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + 0^2 + 0^2 \right)^2 \right) \\ &\quad + \left(\left(\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + 0^2 + 0^2 \right)^2 + \left(\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + 0^2 + 0^2 \right)^2 \right) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (3.10)$$

^{†1} ここで列方向がモード p で行方向が $i \otimes \alpha$ を一次元にしたものです。

となります。この例からわかるように、この目的関数を最大化するような、 $\tilde{\mathbf{q}}$ はデカルト座標をそのまま使ったようなものになってしまうので、振動的な描像を保つような制約を課す必要があります。例えば、基準振動座標から始めて、調和振動子における周波数の差が閾値以下の振動モードの組に関するギブンス回転 $P_{i,j}(\theta)$ のみを認めるような制約で、

$$P = \prod_{|\omega_i - \omega_j| < \delta\omega} P_{i,j}(\theta_{i,j}) \quad (3.11)$$

のような多様体で反復最適化を行うことで、振動的な描像を保つことができます。[84] 二つ目の目的関数についても同様に計算すると、

$$F_{\text{mode}}(\mathbf{q}_{\text{decart}}^x) = ([1 \ 0 \ 0] \mathbf{R}_1 + [1 \ 0 \ 0] \mathbf{R}_2)^2 = 2 \quad (3.12)$$

$$F_{\text{mode}}(\mathbf{q}_{\text{mode}}^x) = ([0 \ 0 \ 0] \mathbf{R}_1 + [-\sqrt{2} \ 0 \ 0] \mathbf{R}_2)^2 = 2 \quad (3.13)$$

となり、こちらの場合は二つの座標系は同じ値になりますが、この場合でも振動的な描像を保つような制約を課す必要があった方が良いでしょう。

最後に、目的関数を設定せずに決定論的に局在化座標を作る方法を紹介します。この方法では分子に対して、事前に局在化させる原子をグループ化して、

$$\mathcal{G}_i \subset \{1, 2, \dots, N_{\text{atom}}\} \quad (3.14)$$

を定義します。ここで

$$\bigcup_{i=1}^{M_{\text{group}}} \mathcal{G}_i = \{1, 2, \dots, N_{\text{atom}}\} \quad (3.15)$$

$$\mathcal{G}_i \cap \mathcal{G}_j = \emptyset \quad \forall i \neq j \quad (3.16)$$

を満たすようにします。そして、 $\mathcal{G}_i$ の原子だけで荷重座標に対するエネルギーのヘッセ行列 $K_{\mathcal{G}_i}$ を計算し、式 (1.15) と同様に対角化すると、 $\mathcal{G}_i$ の原子だけが変位ベクトルをもつような振動モードが得られます。この操作をすべてのグループに対して行うことで、局在化座標が得られます。各グループのデカルト座標に対する回転行列を $P_{\mathcal{G}_i}$ とすると、全体のデカルト座標に対する回転行列 P は

$$P = \begin{bmatrix} P_{\mathcal{G}_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & P_{\mathcal{G}_2} & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & P_{\mathcal{G}_{M_{\text{group}}}} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

のようなブロック対角行列になります。本書では、この方法を**部分ヘッセ行列法 (partial Hessian method)**と呼び、この方法で得られる座標系を単に**局在化座標 (local coordinate)**と呼ぶことにします。[85] この方法にはいくつかの注意が必要です。基準座標系では、平行移動と回転運動の6つの自由度を取り除くことができませんが、この方法では素直にそれらの自由度を取り除くことができません。^{†2}例えば、平行移動の自由度を除くには、 N_{atom} 個の原子の中から一つの原子を固定するなどの工夫が必要です。

振動モードの回転の影響を調べるために、ポリアセチレン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$ の非調和基底状態計算を行います。まず、 $n=3$ の all-trans-1,3,5-hexatriene の 1100 cm^{-1} 以上の振動モードを対象に、

1. ヘッセ行列の対角化による基準振動座標系
2. ランク 1 波動関数の変分エネルギーを最小化する最適化座標系
3. 部分ヘッセ行列の対角化と式 (3.5) 最大化 (周波数の差は 300 cm^{-1} 以下) による局在化座標系

の三つの座標系を比較します。非調和ポテンシャル式 (1.73) を決定するために、SINDO ライブラリの RunMakePES モジュールを使って計算しました。^{†3}電子状態計算は、Gaussian16 ソフトウェア [86] で密度汎関数 B3LYP, 原子基底関数を cc-pVDZ として行いました。最適化座標と局在化座標の生成も SINDO ライブラリを用いました。局在化座標では、ポリアセチレンを各グループが $\text{C}=\text{C}$ とそれに付随する水素を含むような領域でグループ分けしました。(図 3-1 参照)

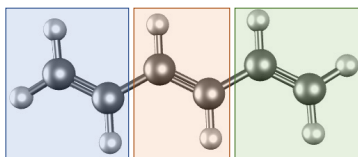


図 3-1 アセチレン $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{H}$ の局在化座標のグループ分け^{†4}

^{†2} 回転運動については、直線座標である限り擬似的に取り除いていることに注意。

^{†3} <https://github.com/yagikiyoshi/sindo>

^{†4} Reprinted with permission from [1]. Copyright 2022 American Chemical Society.

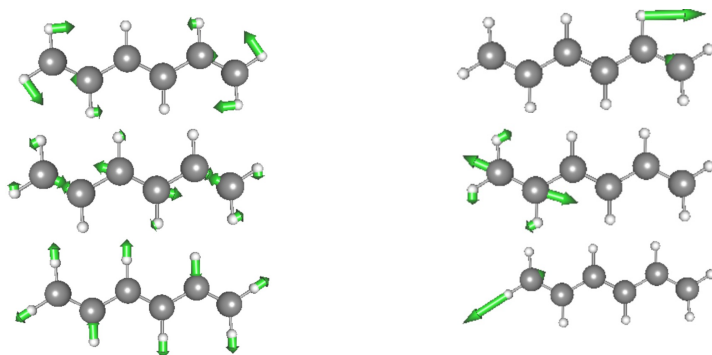


図 3-2 典型的な基準振動モード (左) と局在化振動モード (右), 上から CH 変角振動 ($1100 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), CC 伸縮振動 ($1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$), CH 伸縮振動 ($3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) に対応しています。^{†5}

典型的な基準振動モードと局在化座標の振動モードを図 3-2 に示します。こうして得られた座標系で分子振動の密度行列繰り込み群法の最適化を行い振動基底状態の波動関数を得ました。このとき、振動波動関数の基底関数は、離散変数表示基底を 1 モードあたり $d = 9$ 個用いて、行列積状態の結合次元は $m = 128$ としました。また、行列積状態の格子とモードの対応については、基準振動座標系では周波数順、最適化座標では 8 つの CH 伸縮モードが局在化するので、そのうち 4 つを左端、残りの 4 つを右端に配置しました。局在化座標では、グループ分けした領域に基づいて行列積状態の左右とグループの左右が対応するように配置しました。(図 3-3 参照) 4 次多項式ポテンシャルは節 2.9.2 の方法で行列積演算子に変換しました。

^{†5} Reprinted with permission from [1]. Copyright 2022 American Chemical Society.

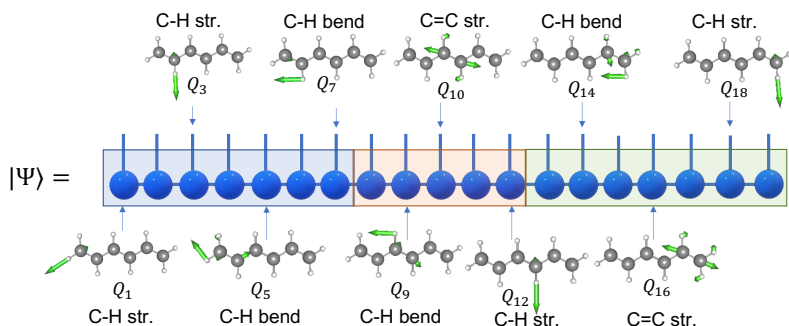


図 3-3 局在化座標の行列積状態の配置^{†6}

得られた振動基底状態の波動関数について、量子相互情報量

$$I(i, j) = S(\rho_i) + S(\rho_j) - S(\rho_{i,j}) \quad (3.18)$$

を計算しました。ここで、 ρ_i は i 番目の振動モードの縮約密度行列 (すなわち、式 (2.112) に示したような部分対角和)、 $\rho_{i,j}$ は i 番目と j 番目の振動モードの縮約密度行列 (すなわち、二つの脚だけ残した部分対角和)、 $S(\rho)$ は式 (2.42) で定義されるフォンノイマンエントロピーです。もし、 $\rho_{i,j} = \rho_i \otimes \rho_j$ のように、二つの振動モードのエンタングルメントがない場合、エントロピーの加法性から $S(\rho_{i,j}) = S(\rho_i) + S(\rho_j)$ となります。ですから、式 (3.18) は $I(i, j) = 0$ となります。逆に、 $I(i, j) > 0$ の場合、二つの振動モードはエンタングルしており、その量が大いほどエンタングルメントが強いことを表します。量子相互情報量の計算結果を図 3-4 に示しました。基準座標系では、どの振動モードも非常に強くエンタングルしていることがわかります。最適化座標系では、基準振動座標系に比べて、エンタングルメントが弱くなっていることがわかります。部分ヘッセ行列法では、いくつかの近接モード間では最適化座標系よりもエンタングルが強いですが、ヒートマップが帯行列のようになっていることから、遠方のモード間ではエンタングルが弱くなっていることがわかります。この遠方のエンタングルメントを小さくするというのは、テンソルネットワークを多自由度系に拡張する際に局所性を活かせるという点で重要です。

局在化座標系のモード数に対するスケーリングを見るために、ポリアセチレンの長さ n を増やして、密度行列繰り込み群法の計算を同様に実行しました。結果を図 3-5 に示しました。興味深いことに、局在化座標系はテンソルネットワークの局

^{†6} Reprinted with permission from [1]. Copyright 2022 American Chemical Society.

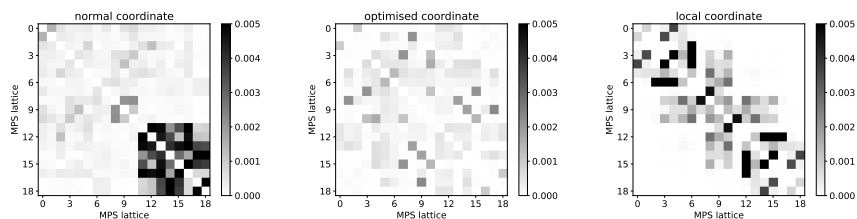


図 3-4 量子相互情報量の計算結果。左から基準振動座標系, 最適化座標系, 局在化座標系に対応しています。

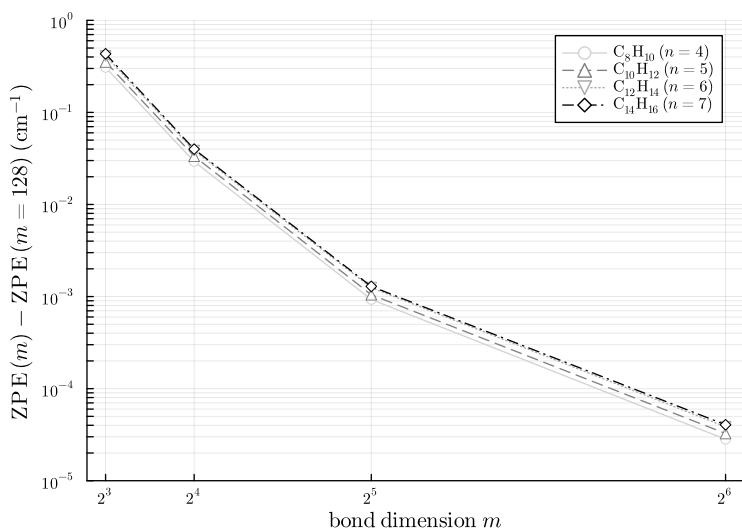


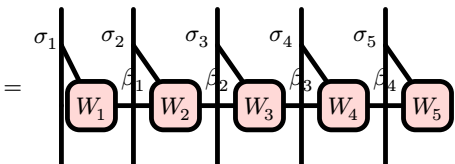
図 3-5 局在化座標系のモード数に対するスケーリング

所性をいかせており, 系の大きさが大きくなっても収束に必要な結合次元はおおよそ一定であることがわかりました。

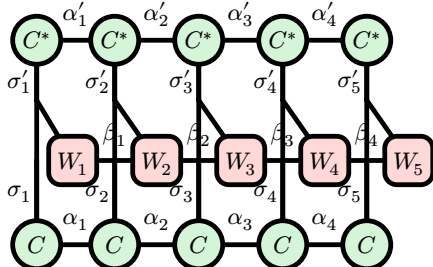
3.1.2. グリッドベースのポテンシャル面

本節の内容は主論文[2]に基づいています。節 3.1.1 では, テイラー展開に基づく非調和振動子系を考えました。ここでは節 1.4.1.2 で説明したグリッドベースのポテンシャル面を用いた非調和振動子系を考えます。多体波動関数を行列積状態で表現するとき, 多体演算子は行列積演算子で表現することで統一的な実装で効率よく計算できることを節 2.9 で見てきました。式 (1.77) に示したテンソル $V_{\sigma_i \sigma_j \sigma_k}$ を行列積

演算子に変換してみましょう。まず、完全次元のテンソル $V_{\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_f}$ を行列積演算子に変換することを考えます。グリッド基底を用いたときにポテンシャル演算子は対角行列となるため、行列積演算子も対角的な形式で表現できます。

$$\begin{aligned}
 V_{\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_f}^{\sigma'_1\sigma'_2\cdots\sigma'_N} &= V_{\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_f} \delta_{\sigma_1\sigma'_1} \delta_{\sigma_2\sigma'_2} \cdots \delta_{\sigma_f\sigma'_f} \\
 &= W_{1\beta_1}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_1\sigma'_1} W_{\beta_1\beta_2}^{\sigma_2} \delta_{\sigma_2\sigma'_2} \cdots W_{\beta_{f-1}1}^{\sigma_f} \delta_{\sigma_f\sigma'_f}
 \end{aligned}$$

(3.19)

この対角的な行列積演算子を**グリッド行列積演算子 (grid-based matrix product operator; Grid-MPO)**と命名します。そして、グリッド行列積演算子の期待値は次式で表現されます。



$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle =$$
(3.20)

グリッド行列積演算子は行列積演算子と同じ高々脚を3本もつようなテンソルトレインで記述できます。したがって、節 2.7.1 で説明した左端から特異値分解を逐次的に適用する方法で圧縮しながら構築できます。また、この方法は対角成分のみを圧縮するため、演算子のエルミート性を保ちます。

ここで、分子の多次元曲面がどれほど高効率にテンソルトレインで圧縮できるのかという興味がわきます。そこで、ホルムアルデヒド分子 H_2CO の6つの基準振動モードで張られる6次元ポテンシャルを一自由度あたり $d=9$ 個の離散変数基底グリッドを用いて、 $9^6 = 531441$ 点からなるポテンシャル面を構築しました。電子状態計算には BAGEL ソフトウェア[87] で B3LYP 汎関数と def2-SVP 基底関数を用いて行いました。得られたポテンシャルエネルギーデータを含む多次元配列に対して、特異値分解を適用してテンソルトレイン分解を行い、再現率 (fidelity)

$$1 - \varepsilon_F = 1 - \frac{\|V_{\text{exact}} - V_{\text{tensor-train}}\|_F}{\|V_{\text{exact}}\|_F} \quad (3.21)$$

で評価しました。また、特異値分解の寄与率

$$r_p = \frac{\sum_{k=1}^{M_p} \lambda_k^2}{\sum_{k=1} \lambda_k^2} \quad (3.22)$$

を 0.9 から 1.0 まで変化させました。結果を表 3-1 に示します。特異値分解による切り捨てをしない場合、最大の結合次元は $9^3 = 729$ となります。一方で、例えば 99.9% の再現率を達成するためには、結合次元は 17 程度で済むことがわかりました。クリロフ部分空間法を使う場合、結合次元 m の行列積演算子との計算量は $\mathcal{O}(m^3 M + m^2 M^2)$ です。グリッドポテンシャルを用いる場合、 M は m と同等のスケールに達するため、この圧縮が有効であることがわかります。

表 3-1 H_2CO 分子の 6 次元ポテンシャル面のテンソルトレイン分解結果。テンソルトレインのサイト割り当ては、調和振動子の振動数の昇順にしています。

行列積演算子の結合次元					寄与率	再現率	$W_{\beta_{p-1}\beta_p}^{\sigma_p}$ の最大大きさ
M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	r_p	$1 - \varepsilon_F$	
1	1	1	1	1	–	74.48090 %	9
2	3	4	3	3	0.9	92.88272 %	108
2	6	9	6	3	0.99	98.97093 %	486
3	10	17	11	5	0.999	99.90942 %	1683
5	19	36	18	6	0.9999	99.99277 %	6156
8	52	103	38	8	0.99999	99.99878 %	48204
9	81	729	81	9	1.0 (Exact)	100.00000 %	($9^6 =$)531441

さて、グリッド行列積演算子が効率よくポテンシャル面を圧縮できることがわかったので、自由度をひろげてみます。これ以上の自由度を扱うには、 n モード表現のグリッドポテンシャル式 (1.76) を用いるのが現実的です。しかしながら、 n モード表現 $\left(\frac{f}{n}\right)$ 項のグリッド行列積演算子が現れ、これをすべて波動関数に作用させるのは膨大な時間を要します。ここでは節 2.9.1 で説明した行列積演算子の和を、ふたたび一つの行列積演算子で表す方法を n モード表現のグリッド行列積演算子に適用する方法を考えます。ここでは、例として $V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_5} + V_{\sigma_2\sigma_4\sigma_6}$ のような異なる自由度に脚をもつようなグリッド行列積演算子の和を考えます。まず、 $V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_5}$ と $V_{\sigma_2\sigma_4\sigma_6}$ をそれぞれテンソルトレイン分解によりグリッド行列積演算子に変換します。

$$\begin{aligned} V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_5} &= \hat{W}_1^{\sigma_1} \hat{W}_3^{\sigma_3} \hat{W}_5^{\sigma_5} \\ V_{\sigma_2\sigma_4\sigma_6} &= \hat{W}_2^{\sigma_2} \hat{W}_4^{\sigma_4} \hat{W}_6^{\sigma_6} \end{aligned} \quad (3.23)$$

ここで次のような恒等コアテンソルを定義します。

$$\hat{I}_j^{\sigma_j} := I(\beta_{j-1}, \sigma_j, \beta_j) := \delta_{\beta_{j-1}\beta_j} (\forall \sigma_j) \quad (3.24)$$

すると,

$$\begin{aligned} V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_5} &= \hat{W}_1^{\sigma_1} \hat{I}_2^{\sigma_2} \hat{W}_3^{\sigma_3} \hat{I}_4^{\sigma_4} \hat{W}_5^{\sigma_5} \hat{I}_6^{\sigma_6} \\ V_{\sigma_2\sigma_4\sigma_6} &= \hat{I}_1^{\sigma_1} \hat{W}_2^{\sigma_2} \hat{I}_3^{\sigma_3} \hat{W}_4^{\sigma_4} \hat{I}_5^{\sigma_5} \hat{W}_6^{\sigma_6} \end{aligned} \quad (3.25)$$

のように形式的に書けます。式 (2.136) と同じようにして,

$$\begin{aligned} &V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_5} + V_{\sigma_2\sigma_4\sigma_6} \\ &= [\hat{W}_1^{\sigma_1} \hat{I}_1^{\sigma_1}] \begin{bmatrix} \hat{I}_2^{\sigma_2} & 0 \\ 0 & \hat{W}_2^{\sigma_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{W}_3^{\sigma_3} & 0 \\ 0 & \hat{I}_3^{\sigma_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{I}_4^{\sigma_4} & 0 \\ 0 & \hat{W}_4^{\sigma_4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{W}_5^{\sigma_5} & 0 \\ 0 & \hat{I}_5^{\sigma_5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{I}_6^{\sigma_6} \\ \hat{W}_6^{\sigma_6} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.26)$$

となり、一つのグリッド行列積演算子で表すことができます。ここで、もし左右の共通コアテンソルが共通していれば、これを QR 分解したときに自動的にランクを削ぎ落とすことができます。ここまでくると一般化も容易で、 $\left(\begin{smallmatrix} f \\ n \end{smallmatrix}\right)$ 項のグリッド行列積演算子の和も同じように一つのグリッド行列積演算子で表すことができます。そして一つにまとめたグリッド行列積演算子を QR 分解で左右正準系 (式 (2.109)) にしてから、2 サイト直交中心の特異値分解による切り捨てを端から掃引する方法 (式 (2.114)) で圧縮できます。^{†7†8}

さて、実践計算としてグリッドポテンシャルを用いる恩恵が大きい系として、水のクラスターの振動状態計算を考えます。具体的には、Eigen 陽イオン (Eigen cation) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ と呼ばれる系で [88], これは水素結合で連なった水の最小公倍数的なクラスターとして知られており、水が水素をリレーするグロッタス機構 (Grotthuss mechanism) [89] の中心的な役割を果たしています。^{†9}

前節で、局在化座標が非調和ポテンシャルをテンソルネットワークで扱う上では重要であることがわかったので、今回も局在化座標を用います。まずグループ分割は **図 3-6** のようにしました。ここで、中心の酸素原子は系の並進自由度を取り除くために固定しました。この局在化座標のうち、振動周波数が 500 cm^{-1} 以上の振動モー

†7 実践的には、 $\left(\begin{smallmatrix} f \\ n \end{smallmatrix}\right)$ を一度にまとめて特異値分解を実行するのは計算量の観点で難しいので、 $n=3$ なら 50 程度のグリッド演算子をまとめて圧縮し、さらに圧縮したグリッド演算子をまとめて圧縮するというように繰り返します。

†8 波動関数のときと異なり、ポテンシャル演算子はノルムが 1 になりません。したがって、左右正準系を作りノルムを直交中心にすべておしつけると、直交中心だけノルムが非常に大きい、あるいは小さいという状況に陥りやすいです。特異値分解の切り捨てはテンソル全体のノルムに依存しません。したがって、ノルムだけ別のスカラー値として保存しておいて、圧縮後にすべてのテンソルに分配するとそのあとの量子多体計算での数値安定性が向上します。

†9 このほかに、Zundel 陽イオン (Zundel cation) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ と呼ばれるクラスターも知られています。[90]

ドを対象に量子多体計算を実行し実験の赤外分光スペクトルを再現できるかを検証します。

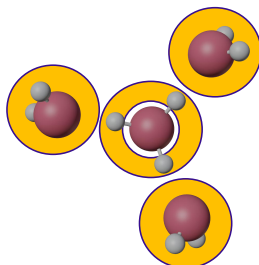


図 3-6 Eigen 陽イオンの局在化モードのグループ分割^{†10}

計算に用いた局在化座標の 18 個の振動モードを表 3-2 に示します。18次元のポテンシャル面を全点でエネルギー計算するのは現実的ではないので、3モード表現のグリッドポテンシャルを用います。得られた 3モード表現のグリッドポテンシャルをこれまでに説明してきた方法で一つのグリッド行列積演算子に変換しました。圧縮後のグリッド行列積演算子の結合次元を図 3-7 に示します。節 2.7.1 で説明したように、局所的な特異値分解の切り捨ての寄与率が r のとき、大域的な f サイトの圧縮率は $\frac{r}{\sqrt{f-1}}$ となることに注意します。また実用的には、 $\binom{18}{3} = 816$ 個のグリッド行列積演算子を一度にすべて足して圧縮するのは困難なので、50 個ずつまとめて圧縮し、さらに圧縮したグリッド行列積演算子をまとめて圧縮するというように繰り返しました。そのため実際の圧縮率は $\frac{r}{\sqrt{f-1}}$ よりも小さくなっているはずですが、したがって、寄与率 r は 6次元ポテンシャルの例よりも厳しく設定する必要があります。それでもなお、結合次元最大 15 の行列積演算子 816 個を足して圧縮したものが結合次元 300 程度で表現できることがわかります。

^{†10} Reprinted with permission from [2]. Copyright 2024 American Chemical Society.

表 3-2 Eigen 陽イオンの局在化振動モード^{†11}

行列積状態のサイト割り当て	振動の分類	変位ベクトル	周波数 [cm ⁻¹]	グリッド点数 N
1, 4, 16	H ₂ O 変角振動		~1620	9, 9, 9
2, 5, 17	H ₂ O 対称伸縮振動		~3790	9, 9, 9
3, 6, 18	H ₂ O 非対称伸縮振動		~3880	9, 9, 9
7	H ₃ O ⁺ 対称面内変角振動		700	15
8, 9	H ₃ O ⁺ 非対称面外変角振動		~920	15, 15
10	H ₃ O ⁺ 対称面外変角振動		1142	9
11, 12	H ₃ O ⁺ 非対称面内変角振動		~1610	9, 9
13, 14	H ₃ O ⁺ 非対称面内伸縮振動		~2710	9, 9
15	H ₃ O ⁺ 対称面内伸縮振動		2985	9

[†] 11 Reprinted with permission from [2]. Copyright 2024 American Chemical Society.

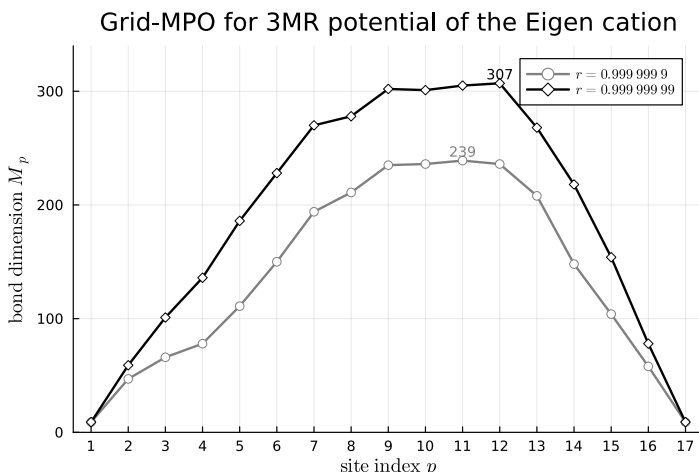


図 3-7 Eigen 陽イオンのグリッド行列積演算子の結合次元

さて、こうして得られた行列積演算子を用いて、赤外吸収スペクトルを式 (1.139) によって計算します。そのためには、ポテンシャル面と同様に双極子モーメント曲面 (dipole moment surface; DMS) を用意する必要があります。電子状態計算をするとエネルギーと双極子モーメントがどちらも得られるので、本質的にグリッドポテンシャルからグリッド行列積演算子を構築することと、グリッド双極子モーメント曲面からグリッド行列積演算子を構築することは同じです。ただし、双極子モーメントは x, y, z 方向の値をもつベクトル量であるため、三つのグリッド行列積演算子を用意する必要があります。まず、振動基底状態の波動関数として、調和振動子近似のランク 1 の基底状態波動関数 $|\psi_{\text{gs}}\rangle$ を用意しました。^{†12} 次に、得られた振動基底状態に双極子演算子を作用させます。作用方法は節 2.12.1 で説明した変分的に求める方法を用いました。これを x, y, z の 3 方向に対して行い三つの初期波動関数 $\hat{\mu}_x|\psi_{\text{gs}}\rangle, \hat{\mu}_y|\psi_{\text{gs}}\rangle, \hat{\mu}_z|\psi_{\text{gs}}\rangle$ とそのノルムを得ました。それぞれの初期波動関数を節 2.13 で説明した時間依存変分原理に基づいて 500 または 1000 fs 時間発展させ、式 (1.134) により $T = 1000$ または 2000 fs までの自己相関関数 $a_x(t), a_y(t), a_z(t)$ を得ました。窓関数として $g(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{\left(\frac{T}{4}\right)^2}\right)$ を用いて逆フーリエ変換し、周波数と初期波動関数のノルムの 2 乗の積を取り、 x, y, z 方向の赤外吸収スペクトル

^{†12} 密度行列繰り込み群による変分最適化で基底状態を用意するのが理想ですが、この系の 3 モード表現による多次元曲面の外挿ではポテンシャル面に非物理的な穴があいているようで、うまくいきませんでした。おそらく低周波振動モードが n モード表現では適切に外挿できないのだと思います。こういったポテンシャル面に穴が空いているような場合、振動配置間相互作用 (vibrational configurational interaction; VCI) のような静的な固有値計算ではエネルギー準位を予測するのは困難です。

強度 $I_x(\omega)$, $I_y(\omega)$, $I_z(\omega)$ を得ました。(式 (1.128) 参照) 実験的な赤外吸収スペクトル [91,92], および計算によって得られた $I(\omega) = I_x(\omega) + I_y(\omega) + I_z(\omega)$ の比較を図 3-8 に示します。ここで, 2600 cm^{-1} 付近のメイン吸収ピーク位置が合うように振動ゼロ点エネルギーを $E_0 = 2.625 \text{ eV}$ に換算しました。また, Schröder らによる多層多配置時間依存ハートリー (ML-MCTDH) の計算結果も比較に示しました。[93]^{†13} 1800 cm^{-1} 付近や 2300 cm^{-1} 付近のピークは, 調和振動子近似では再現できないようなピークで, 中心の H_3O^+ の局在化振動とその周りの H_2O の振動が結合するようなピークです。(表 3-2 にもこの周波数に対応するモードはないことからわかります。) こうした吸収ピークも含め, 計算によって得られた赤外吸収スペクトルは実験的な赤外吸収スペクトルをよく再現していることがわかります。

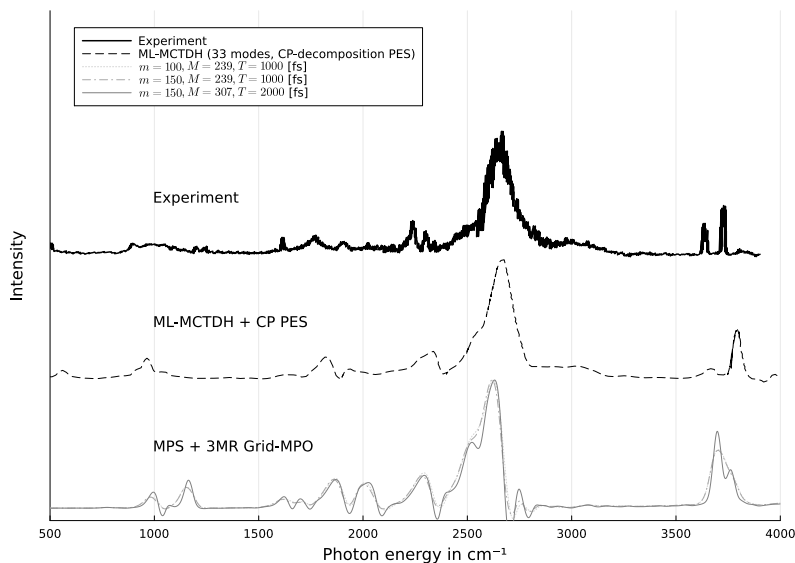


図 3-8 Eigen 陽イオンの赤外吸収スペクトル

3.1.3. 機械学習によるポテンシャル面の構築

本節の内容は主論文[3]に基づいています。節 3.1.2 では n モード表現のグリッドポテンシャルを考えました。 n モード表現により, 節 1.4.1.2 で述べた電子状態計算

^{†13} ML-MCTDH は階層タッカー形式の波動関数で時間依存変分原理によって時間発展させたものです。ポテンシャル面は多球面座標 (polyspherical coordinates) で表現した 33 自由度からなり, マルコフ連鎖モンテカルロ法でサンプリングされた構造点を CP 分解形式の積和演算子でフィッティングしています。この量子力学計算には数週間を要するとコメントされていました。一方で MPS+3MR Grid MPO の計算は GPU を用いることで半日程度で計算できます。

の回数が指数関数的に増える問題が解決されると述べましたが、それでもなお、例えば 18 次元 3 モード表現で $d=9$ 点を一自由度あたりとすると、 $\binom{18}{3} \times 9^3 = 59\,4864$ 点もの電子状態計算が必要となります。これは、電子状態計算の精度を密度汎関数理論よりも高くしたい場合や自由度を増やしたい場合などにおいて現実的ではありません。また、 n モード表現では低次元ポテンシャル面の和で高次元のポテンシャル面を外挿しているため、非物理的な穴が空きやすく量子多体計算を困難にすることも多くあります。そこで、ポテンシャル面の予測器 $\hat{V}(\mathbf{q})$ を n モード表現のグリッド点よりもずっと少ないデータ点数で機械学習により構築したいという動機が生まれます。

機械学習ポテンシャルというと、どんな系にも適用できる万能分子間ポテンシャル (universal intermolecular potential) が有望ですが、量子多体計算を実行する上では節 1.4.1.2 で述べた二つめの問題、すなわちポテンシャル演算子と多体テンソルネットワーク型波動関数との積 $\hat{V}|\psi\rangle$ の計算量が指数関数的に増大する問題にも対処しなければなりません。一般の機械学習ポテンシャルでは、予測器の内部に全結合的な構造をもつことが問題となり、多次元積分 $\hat{V}|\psi\rangle$ の計算量が指数関数的に増大します。例えば、原子間ポテンシャルでは、中心原子からみた他の原子の距離 r_{ij} を入力特徴量として、非線形な活性化関数を含むネットワークで予測するため、出力エネルギーを入力座標 $\mathbf{q}$ で積分しようとした場合、モンテカルロ積分などに頼らざるを得ません。しかし、量子多体計算で何度も呼ばれる行列-ベクトル積 $\hat{V}|\psi\rangle$ の度に十分な精度のモンテカルロ積分を実行するのは非現実的です。

そこで、量子多体計算で用いるポテンシャル面を機械学習で構築するには、入力特徴量として量子多体計算で実行する座標系 $\mathbf{q}$ を直接用いて、多項式のような CP 分解形式の積和演算子で回帰したり [38,94–96]、 n モード表現の関数系を使った模型で回帰する [16] などが提案されています。小規模分子の正確な原子核波束ダイナミクスを実行するためのポテンシャル関数については、レビュー論文 [97] などが詳しいです。

さて、行列積状態で量子多体計算を実行する場合、最終的にポテンシャル項は行列積演算子に変換することになります。ですから、関数系の制約は多項式のような CP 分解形式の積和演算子や n モード表現関数などに制限する必要はなく、行列積演算子に変換できるポテンシャル関数系ならばなんでもよいです。そうであるならば、はじめからテンソルトレイン形式で予測器を構築するのが最適でしょう。テンソルトレイン形式の関数系を使った機械学習模型として、Schwab と Stoudenmire は手書き数字の分類タスクを高精度に達成する模型を提案しました。[98] また、節 2.7.3 で説明した交互最小二乗法や 節 2.7.2 で説明したテンソル交差内挿法、節 2.7.4 で説

明したリーマン多様体上の最適化によるテンソトレインの構築方法を用いることでも限られたデータ点からテンソトレイン形式で多次元データを回帰することができます。

今回は次式で表現されるような関数を機械学習で構築することを考えます。以下の関数をニューラルネットワーク行列積演算子 (neural network matrix product operator; NN-MPO) と命名します。

$$V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) = \Phi(\mathbf{q})\mathbf{W} \quad (3.27)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{x}P$$

ここで、 $P \in \text{St}(f, n)$ は座標回転をする行列で、 $\mathbf{x}$ は入力質量荷重座標で $\mathbf{q}$ は回転後の座標で潜在座標 (latent coordinate) と命名します。^{†14} この $\Phi(\mathbf{q})\mathbf{W}$ という形式はカーネル法と同じ形です。ただし、基底関数 $\Phi: \mathbb{R}^f \rightarrow \mathbb{R}^{N^f}$ は以下のように表現されます。

$$\Phi_{\rho_1 \rho_2 \dots \rho_f}(\mathbf{q}) = \{\phi_{\rho_1}(q_1)\} \otimes \{\phi_{\rho_2}(q_2)\} \otimes \dots \otimes \{\phi_{\rho_f}(q_f)\} \quad (3.28)$$

ここで一体の基底関数 $\phi_{\rho_i}: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^N$ は非線形な関数とします。本節では

$$\phi_{\rho_i}(q_i) = \begin{cases} 1 & \text{for } \rho_i = 1 \\ 1 - \exp\left(-\left(q_{\rho_i}^{(\rho_i)}\right)^2\right) + \frac{1}{20}\left(q_{\rho_i}^{(\rho_i)}\right)^2 & \text{for } 2 \leq \rho_i \leq \left\lceil \frac{N}{2} \right\rceil \\ \frac{q_{\rho_i}^{(\rho_i)}}{1 + \exp\left(-q_{\rho_i}^{(\rho_i)}\right)} & \text{for } \left\lceil \frac{N}{2} \right\rceil < \rho_i \leq N \end{cases} \quad (3.29)$$

としました。

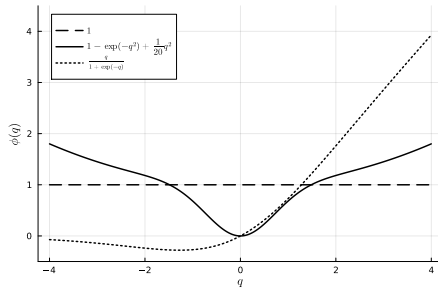


図 3-9 基底関数の模式図

また非線形関数の入力変数は平行移動とスケール変換を施して

^{†14} 例えば、 $\mathbf{x}$ は基準振動座標などです。本節では座標を行志向で表現するので、式 (3.1) の P を転置したようなものと考えてよいです。

$$q_{\rho_i}^{(i)} = w_{\rho_i}^{(i)} (q - \bar{q}_{\rho_i}^{(i)}) + b_{\rho_i}^{(i)} \quad (3.30)$$

とします。ここで $\bar{q}_{\rho_i}^{(i)}$ は学習データにある質量荷重座標をランダムに選び、初期回転 P を施し潜在座標に変換したものです。この関数系や座標を選んだ理由は参考文献 [3] で詳しく説明していますが、正解があるものではなくポテンシャル面の特性や後述する万能近似器になりうるかによって良い非線形関数を見つけれられるとよいと思います。

さらに、それぞれの基底関数の重み行列 $\mathbf{W} \in \mathbb{R}^{N^f}$ は結合次元 M のテンソルトレイイン

$$\mathbf{W} = W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \dots W_f^{\rho_f} \quad (3.31)$$

で表現されます。ここで、 $W_k^{\rho_k} \in \mathbb{R}^{M_{k-1} \times N \times M_k}$ です。以上が、この模型のすべてで訓練パラメータは $W_k^{\rho_k}, w_{\rho_i}^{(i)}, b_{\rho_i}^{(i)}, P$ です。式 (3.27) をもう少し具体的に書くと

$$\begin{aligned} V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) &= \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q}) \\ &= \sum_{\rho_1 \rho_2 \dots \rho_f} \phi_{\rho_1}(q_1) \phi_{\rho_2}(q_2) \dots \phi_{\rho_f}(q_f) W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \dots W_f^{\rho_f} \end{aligned} \quad (3.32)$$

となります。

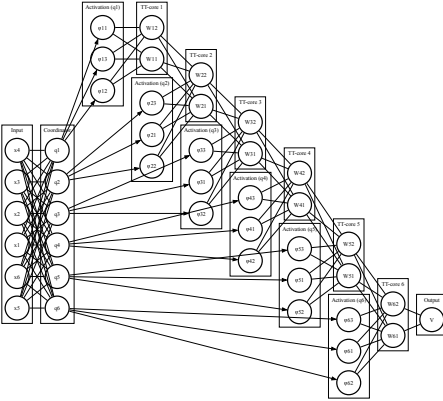


図 3-10 $V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x})$ の模式図 ($n = f = 6, N = 3, M = 2$ の場合)

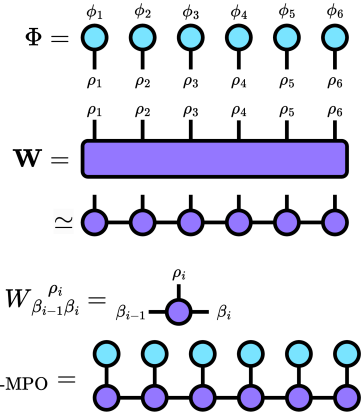


図 3-11 $\tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q})$ の図表表現

さて、機械学習模型を構築する上では以下の二つの問題を念頭におく必要があります。

- 模型が十分な表現力を有しているか

- 模型が過学習していないか

この模型は入力が一関数のテンソル積で与えられていますから、基底関数の数 N と結合次元 M を十分大きくとれば適当な非線形関数のもとでどんな関数でも望んだ精度で近似できます。(万能近似定理) 過学習を抑えるためには、結合次元 M を制御します。低ランク近似によって M を制限すると、多次元データに含まれる寄与の大きい本質的な低次元データを抽出するようになるためです [98]。実際、この正則化がポテンシャル面に対してどの程度働くかについてはこのあと見ていきます。

次に機械学習ポテンシャルのデータ集合と損失関数を定義しましょう。機械学習ポテンシャルの訓練では、解析的な力を訓練データに付与することで、関数系が滑らかになるような正則化が効き汎化性能を向上させます。また密度汎関数理論のような電子状態計算の場合、自己無撞着法が収束した波動関数に対して、解析的な力の計算量は他の構造で追加でエネルギー計算量に比べて小さいです。そこで訓練データ集合は、質量荷重座標 $\mathbf{x}^{(k)} \in \mathbb{R}^{1 \times n}$ とポテンシャル $V(\mathbf{x}^{(k)}) \in \mathbb{R}$ と解析的な力 $\mathbf{F}(\mathbf{x}^{(k)}) = -\frac{\partial V(\mathbf{x}^{(k)})}{\partial \mathbf{x}} \in \mathbb{R}^{1 \times n}$ の組で

$$\mathcal{D} = \{(\mathbf{x}^{(k)}, V^{(k)}, \mathbf{F}^{(k)}) \mid k = 1, 2, \dots, |\mathcal{D}|\} \quad (3.33)$$

とします。データの添字 k は以降省略します。損失関数はエネルギーと力の二乗和誤差を最小化するように定義します。

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{L}_{\text{energy}} + \mathcal{L}_{\text{force}} \\ \mathcal{L}_{\text{energy}} &= \frac{1}{|\mathcal{D}|} \sum_{\mathbf{x}, V \in \mathcal{D}} \frac{1}{2} (V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) - V)^2 \\ \mathcal{L}_{\text{force}} &= \frac{1}{|\mathcal{D}|} \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{F} \in \mathcal{D}} \frac{1}{2} \|\nabla_{\mathbf{x}} V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) - \mathbf{F}\|^2 \\ &= \frac{1}{|\mathcal{D}|} \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{F} \in \mathcal{D}} \frac{1}{2} \|\nabla_{\mathbf{q}} \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q}) + \mathbf{F}P\|^2 \end{aligned} \quad (3.34)$$

ここで必要に応じて、エネルギーと力の損失の重みを設定してもよいです。

次に訓練方法を説明します。訓練パラメータ $w_{\rho_i}^{(i)}, b_{\rho_i}^{(i)}, P$ は自動微分により損失関数の勾配を計算し、勾配降下法により更新します。一つの訓練データに対する損失関数の勾配を手でも導出しておく、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \frac{1}{2} (V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) - V)^2 &= (V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) - V) \frac{\partial V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \\
\frac{\partial V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} &= \sum_{\rho_1 \cdots \rho_{i-1} \rho_{i+1} \cdots \rho_f} \phi_{\rho_1}(q_1) \cdots \frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \cdots \phi_{\rho_f}(q_f) W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \cdots W_f^{\rho_f} \quad (3.35) \\
\frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} &= (\phi_{\rho_i}^{(i)})'(q_i) \times q_i
\end{aligned}$$

のように計算できます。ここで $(\phi_{\rho_i}^{(i)})'(q_i)$ は $\phi_{\rho_i}(q_i)$ の導関数です。 $b_{\rho_i}^{(i)}$ や P_{ij} に関する勾配も同様に導出できます。

力の損失関数に関する勾配も考えてみましょう。まずはじめに、模型の入力に対する勾配 (すなわち力の -1 倍) を計算します。

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{q}} \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q}) &= \begin{bmatrix} \frac{\partial \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q})}{\partial q_1} \\ \frac{\partial \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q})}{\partial q_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q})}{\partial q_f} \end{bmatrix} \quad (3.36) \\
\frac{\partial \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{q})}{\partial q_i} &= \sum_{\rho_1 \rho_2 \cdots \rho_f} \phi_{\rho_1}(q_1) \cdots \frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial q_i} \cdots \phi_{\rho_f}(q_f) W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \cdots W_f^{\rho_f} \\
\frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial q_i} &= (\phi_{\rho_i}^{(i)})'(q_i) \times w_{\rho_i}^{(i)}
\end{aligned}$$

となります。よって、 $j \neq i$ については

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial q_j} + (\mathbf{F}P)_j \right)^2 &= \left(\frac{\partial \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial q_j} + (\mathbf{F}P)_j \right) \left(\frac{\partial^2 \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_j} \right) \quad (3.37) \\
\frac{\partial^2 \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_j} &= \sum_{\rho_1 \cdots \rho_{i-1} \rho_{i+1} \cdots \rho_f} \phi_{\rho_1}(q_1) \cdots \frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \cdots \frac{\partial \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial q_j} \cdots \phi_{\rho_f}(q_f) W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \cdots W_f^{\rho_f}
\end{aligned}$$

となり、 $j = i$ については

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial w_{\rho_i}^{(i)}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial q_i} + (\mathbf{F}P)_i \right)^2 &= \left(\frac{\partial \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial q_i} + (\mathbf{F}P)_i \right) \left(\frac{\partial^2 \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_i} \right) \\
\frac{\partial^2 \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_i} &= \sum_{\rho_1 \dots \rho_{i-1} \rho_{i+1} \dots \rho_f} \phi_{\rho_1}(q_1) \dots \frac{\partial^2 \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_i} \dots \phi_{\rho_f}(q_f) W_1^{\rho_1} W_2^{\rho_2} \dots W_f^{\rho_f} \quad (3.38) \\
\frac{\partial^2 \phi_{\rho_i}(q_i)}{\partial w_{\rho_i}^{(i)} \partial q_i} &= (\phi_{\rho_i}^{(i)})'(q_i) + (\phi_{\rho_i}^{(i)})''(q_i)^2 \times w_{\rho_i}^{(i)} \times q_i
\end{aligned}$$

となります。 $b_{\rho_i}^{(i)}$, P_{ij} に関する勾配も同様に導出できます。なお、実用的には手で導出して実装することなく JAX ライブラリの自動微分機能を用いました。また、座標回転行列 P は $PP^\top = \mathbb{1}$ という制約を満たすように最適化します。これは、勾配降下の度に QR 分解を行うことでシュティーフェル多様体にレトラクト (retract) することで実現できます。([37] など参照)

$W_k^{\rho_k}$ に関する損失関数の勾配も同様に導出できるはずですが、節 2.8 で説明してきたようにテンソルトレインにはゲージ自由度があり同じような勾配降下法で同時にすべての変数を最適化しようとする数値的に不安定になりやすいです。^{†15} そこで、今回は節 2.7.3 で説明した交互最小二乗法と同様に直交中心の最適化とテンソルトレインの掃引を組み合わせた方法を用いました。2 サイト直交中心の圧縮や掃引アルゴリズムについては節 2.7.3 や節 2.8.2 などでも説明してきたので、ここでは割愛します。いま、式 (3.31) が以下のようなゲージで表現されているとします。

$$\mathbf{W} = A_1^{\rho_1} \dots A_{j-1}^{\rho_{j-1}} W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}} B_{j+2}^{\rho_{j+2}} \dots B_f^{\rho_f} \quad (3.39)$$

ここで、直交中心 $W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}$ のみを最適化パラメータとして選び、他のパラメータは固定します。いま

$$\varphi_{r\rho_i}(q_i) = \begin{cases} -\frac{\partial}{\partial q_f} \phi_{\rho_i}(q_i) & \text{for } 1 \leq r \leq f \\ \phi_{\rho_i}(q_i) & \text{for } r = f + 1 \end{cases} \quad (3.40)$$

となるような基底関数を用いると、一つのデータ点に対する損失関数 $\frac{1}{2}(V_{\text{NN-MPO}}(\mathbf{x}) - V)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \left(-\frac{\partial \tilde{V}(\mathbf{q})}{\partial q_i} - (\mathbf{F}P)_i \right)^2$ は以下のように表せます。

^{†15} 例えば、 $y = abx$ という模型の場合、 ab 平面の損失地形が谷のような形状になり、 $a = ca$ と $b = \frac{1}{a}$ で α をどんなに極端な値にしても損失の値が変わらないという病的な状況が発生します。節 2.7.4 で述べたリーマン多様体上の最適化手法では損失勾配に式 (2.242) で示した射影演算子を作用させて接空間に移して最適化しています。

$$\frac{1}{2} \left\| \begin{bmatrix} \varphi_{1\rho_1} \varphi_{1\rho_2} \cdots \varphi_{1\rho_f} \\ \varphi_{2\rho_1} \varphi_{2\rho_2} \cdots \varphi_{2\rho_f} \\ \vdots \\ \varphi_{f+1\rho_1} \varphi_{f+1\rho_2} \cdots \varphi_{f+1\rho_f} \end{bmatrix} A_1^{\rho_1} \cdots A_{j-1}^{\rho_{j-1}} W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}} B_{j+2}^{\rho_{j+2}} \cdots B_f^{\rho_f} - \begin{bmatrix} (FP)_1 \\ (FP)_2 \\ \vdots \\ (FP)_f \\ V \end{bmatrix} \right\|^2 \quad (3.41)$$

ここで,

$$\begin{aligned} x_r &= A_1^{\rho_1} \cdots A_{j-1}^{\rho_{j-1}} B_{j+2}^{\rho_{j+2}} \cdots B_f^{\rho_f} \varphi_{r\rho_1}(q_1) \cdots \varphi_{r\rho_f}(q_f) \\ y_r &= \begin{cases} (FP)_r & \text{for } 1 \leq r \leq f \\ V & \text{for } r = f+1 \end{cases} \end{aligned} \quad (3.42)$$

を導入すると, 式 (3.41) は以下のように表せます。

$$\sum_{r=1}^{f+1} \frac{1}{2} (x_r W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}} - y_r)^2 \quad (3.43)$$

データ集合の添字 $k \in 1, 2, \dots, |\mathcal{D}|$ を復活させると, 損失関数は以下のように表せます。

$$\mathcal{L}(W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}) = \sum_{k=1}^{|\mathcal{D}|} \sum_{r=1}^{f+1} \frac{1}{|\mathcal{D}|} \frac{1}{2} (x_r^{(k)} W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}} - y_r^{(k)})^2 \quad (3.44)$$

よって, これはデータ点数 $|\mathcal{D}|(f+1)$, 重み係数の大きさ $\text{size}(W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}) = M_{j-1} \times N \times N \times M_{j+1}$ の最小二乗誤差関数になっています。これは共役勾配法で計算できます。あるいは,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}} = \sum_{k=1}^{|\mathcal{D}|} \sum_{r=1}^{f+1} \frac{1}{|\mathcal{D}|} (x_r^{(k)} W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}} - y_r^{(k)}) x_r^{(k)} \quad (3.45)$$

を用いて確率的勾配降下法で最適化することもできます。

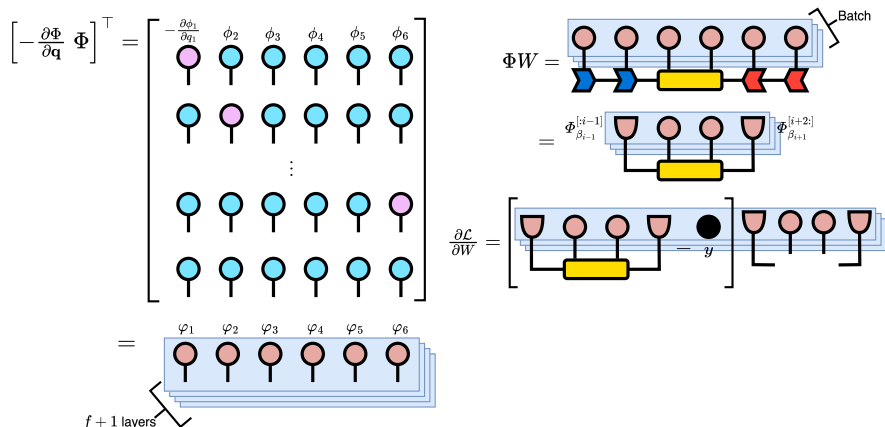


図 3-12 式 (3.40) に示した力とエネルギーの基底関数の図表表現(左)と、式 (3.45) に示した損失勾配の図表表現(右)

以上を踏まえて、次のように最適化します。

1. $w_{\rho_i}^{(i)}, b_{\rho_i}^{(i)}, P$ に関する損失関数の勾配を計算し、確率的勾配降下法などで数ステップ最適化する。
2. $W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}$ に関して、共役勾配法や確率的勾配降下法などで最適化する。
3. $W_{j,j+1}^{\rho_j \rho_{j+1}}$ を特異値分解で圧縮しながら j を掃引して 2. に戻る。数掃引したら終了。
4. 1. に戻る。

実際に H_2CO の 6 次元ポテンシャル面を構築して予測器の性能を評価します。学習データの電子状態計算のレベルは節 3.1.2 と同じで 625 点用意しました。サンプリングは振動スペクトルをよく再現しやすい反転ポテンシャル確率密度関数 (inverted potential probability density function) [99]

$$P(V) \propto \max \left(\frac{V_{\max} + \Delta - V}{V_{\max} + \Delta}, 0 \right) \quad (3.46)$$

で $V_{\max} = 17\,000 \text{ cm}^{-1}$ と $\Delta = 500 \text{ cm}^{-1}$ としてメトロポリス・ヘイスティングス法でサンプリングしました。入力質量荷重座標の次元と、潜在座標の次元は共に $n = f = 6$ としました。また、初期座標 P は基準振動座標の回転行列を採用し、初期結合次元は $M = 2$ としました。^{†16} 最も汎化性能が良かったパラメータの学習の様子を図 3-13 に示します。掃引最適化は 500 ステップごとに実行しており、はじめは確率的勾配降下法で最適化し、そのあと、厳しい収束を課す為に共役勾配法に切り替えて

†16 調和振動子関数は節 2.9.2 の方法で厳密に $M = 2$ のテンソルトレインに変換できます。

います。直交中心の最適化は事前に決めた結合次元の最大値に達したあとは1サイト直交中心の最適化に切り替えます。また確率的な勾配降下法では Adam を用いました。[100,101] 最適化の詳細については、原著論文[3]を参照してください。得られた模型はテストデータを平均絶対誤差 (mean absolute error; MAE) で 3.03 cm^{-1} で再現できることがわかりました。

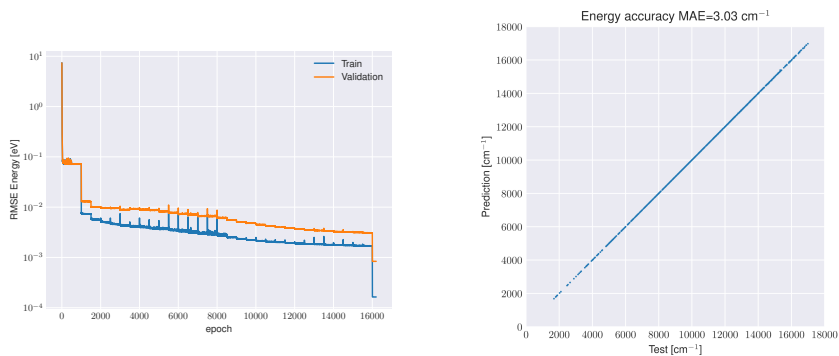


図 3-13 $N = 21, M = 14$ での学習過程のエネルギーに関する根号平均二乗誤差 (root mean square error; RMSE) の推移 (左) とテストデータに対する予測結果 (右)。

この模型はハイパーパラメータ N と M を含みます。また座標回転 P の有効性も興味があります。そこで、 $M = 4, 7, 14, 28, N = 11, 21, 41$ そして P の有無を変えて性能を評価しました。エネルギーの根号平均二乗誤差について汎化性能を表 3-3 に示します。 N と M が大きいほど表現力は向上しますが、 $N = 21, M = 14$ より大きくすると 625 点では過学習を引き起こしてしまうことがわかりました。これは $NM^2 < |\mathcal{D}|(f+1)$ という条件を満たさない場合、1 サイトの直交中心を最適化したとき、データ点数よりもパラメータ数が多くなってしまったためだと考えられます。また、 $N = 21, M = 14$ の模型で最適化したときの座標回転行列 P を図 3-14 に示します。同じ対称性を有する CH 変角振動が混ざりあうものの、全体としては基準振動モードとよく一致した座標系になりました。結合次元が小さいときは、座標回転 P を入れることで性能が向上します。^{†17} もともと P を導入した動機は模型の予測精度を向上させるほか、節 3.1.1 で説明したようにポテンシャル面をテンソルトレインでフィッティングする際に都合の良い座標系が得られれば、後続の行列積状態の計算でも有利な座標系になっているかもしれないと期待したからです。しかしながら、テンソルトレイン自身の表現力が高い場合は座標回転が過学習を引き起こしてしまうこ

†17 結合次元 M をより小さくして最適化すると二つの $C-H$ 伸縮振動が局在化する様子も確認できました。

とがわかりました。したがって、例えば損失関数にテンソルトレインのエントロピーを小さくするような項を入れると座標回転の最適化も進むかもしれません。

表 3-3 ハイパーパラメータに対する汎化性能評価。値はエネルギーに関する根号平均二乗誤差 (root mean square error; RMSE) の値を meV 単位で示しています。

結合次元	座標回転 P	基底の数		
		$N = 11$	$N = 21$	$N = 41$
$M = 4$	有	29.736	31.043	28.207
	無	40.319	41.251	39.043
$M = 7$	有	7.973	9.003	9.841
	無	9.177	9.681	13.667
$M = 14$	有	1.426	0.836	1.028
	無	1.379	1.082	0.919
$M = 28$	有	2.109	3.151	2.213
	無	2.911	1.755	1.743

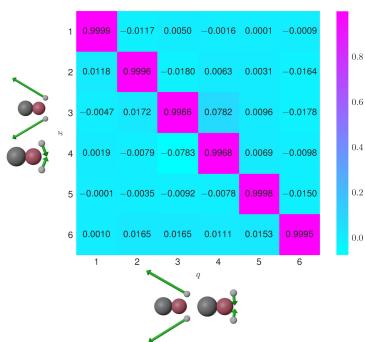
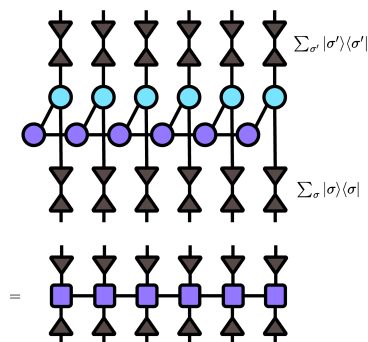


図 3-14 $N = 21, M = 14$ での座標回転行列 P 図 3-15 原子核波束の基底に対する行列積演算子への変換



最後に量子多体計算を行います。まず、この予測器を与えられた波動関数の基底についての行列積演算子に変換します。量子多体計算は潜在座標 q で実行します。式 (3.4) で説明したように運動エネルギー演算子は直交直線座標系のままなら特段の配慮は必要ありません。よって、 $n = f$ のときボルン・オッペンハイマー近似のもとでの原子核波束のハミルトニアンは次のようになります。

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} + V(q) \approx -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \tilde{V}_{\text{NN-MPO}}(q) \quad (3.47)$$

いま、原子核波束の基底関数が $|\sigma\rangle = |\sigma_1\rangle \otimes |\sigma_2\rangle \otimes \dots \otimes |\sigma_f\rangle$ で表されるとします。この基底に対する演算子は次のように表されます。

$$\hat{V} = \sum_{\sigma, \sigma'} |\sigma'\rangle \langle \sigma'| \tilde{V}_{\text{NN-MPO}} |\sigma\rangle \langle \sigma| \quad (3.48)$$

ここで一次元積分テンソル

$$I_{\rho_i}^{\sigma'_i} = \langle \sigma'_i | \phi_{\rho_i}(q_i) | \sigma_i \rangle \quad (3.49)$$

を導入し、式 (3.31) のコアテンソルを次のように変形します。

$$\mathcal{W}_i^{\sigma_i, \sigma'_i} = \sum_{\rho_i} W_i^{\rho_i} I_{\rho_i}^{\sigma'_i} \quad (3.50)$$

すると、以下のように行列積演算子に変換できます。

$$\langle \sigma' | \tilde{V}_{\text{NN-MPO}} | \sigma \rangle = \mathcal{W}_1^{\sigma_1, \sigma'_1} \mathcal{W}_2^{\sigma_2, \sigma'_2} \dots \mathcal{W}_f^{\sigma_f, \sigma'_f} \quad (3.51)$$

この過程を図表表現で表すと図 3-15 に示したようになります。

最後に、一自由度あたり $d = 9$ 点の離散変数表示基底を用いた振動状態の密度行列繰り込み群法によって、振動準位を計算しました。ソフトウェアは ITensors.jl [102] を用いました。行列積状態の結合次元は $m = 100$ としました。節 3.1.2 で用意した 6 次元の $d^6 = 53\,1441$ 点の厳密なポテンシャル面と調和振動子近似で得られたポテンシャル面と比較します。基底状態と第 20 励起状態までの振動固有エネルギーを表 3-4 に示します。固有エネルギーの平均絶対誤差は 0.325 cm^{-1} で、わずか 625 点の計算によって分光精度 1 cm^{-1} 以内で再現できることがわかりました。この模型の実装は <https://github.com/KenHino/Pompon> で公開しています。

表 3-4 基底状態と第 20 励起状態までの振動固有エネルギー

調和振動子のラベル	調和振動子近似 ($M = 2$)	NN-MPO ($M = 16$)	厳密ポテンシャル面 ($M = 731$)
ゼロ点エネルギー	5822.118	5746.325	5746.782
ν_1	1193.495	1160.715	1160.463
ν_2	1264.160	1240.384	1239.938
ν_3	1529.535	1494.942	1494.869
ν_4	1863.269	1837.215	1837.465
$2\nu_1$	2386.990	2194.746	2194.746
$\nu_1 + \nu_2$	2457.655	2314.200	2313.906
$2\nu_2$	2528.320	2402.863	2402.158
$\nu_1 + \nu_3$	2723.030	2476.381	2475.534
$\nu_2 + \nu_3$	2793.695	2654.433	2654.114
ν_5	2867.313	2679.051	2679.029
ν_6	2926.465	2719.202	2719.858
$\nu_1 + \nu_4$	3056.764	2789.963	2790.017
$2\nu_3$	3059.070	2989.648	2989.394
$\nu_2 + \nu_4$	3127.429	2991.756	2991.830
$\nu_3 + \nu_4$	3392.804	3074.818	3074.684
$3\nu_1$	3580.485	3326.435	3326.638
$2\nu_1 + \nu_2$	3651.150	3355.461	3355.209
$\nu_1 + 2\nu_2$	3721.815	3435.130	3434.684
$2\nu_4$	3726.538	3460.998	3460.688
$3\nu_2$	3792.480	3557.003	3556.236

余談: 対称性の組み込みについて

分子のポテンシャル面は $E(3)$ 不変性を有します。すなわち入力する原子核位置 $\{\mathbf{R}\}$ の平行移動, 回転移動, 鏡像移動に対して出力されるエネルギーは不変です。これに加えて, 同種原子核を置換しても出力されるエネルギーは不変です。また, 解離極限では単分子のエネルギーの和になります。機械学習ポテンシャルもこうした要請を満たすべきです。そうでないと, 対称性という帰納バイアスが使えず汎化性能が落ちるだけでなく, 機械学習ポテンシャルを用いて行う物理シミュレーションが非物理的な振る舞いを示す可能性があります。例えば, 分子動力学計算なら分子が永遠に回転し続けたり, 量子力学計算なら縮退すべき状態が縮退しないなどの非物理的な振る舞いを示します。広く使われているいわゆる Behler-Parrinello 型の分子間ポテンシャルはこうした制約を満たすように設計されています。[103] しかしながら, 本節で導入した NN-MPO はこうした制約を満たしていません。そこで一部の対称性を組み込む方法にも述

べておきます。ここでは座標回転 P は無視します。もし入力する座標に対称性がある場合、例えば $V(+q_1, +q_2) = V(-q_1, -q_2)$ などが成り立つ場合、 $V_{\text{sym}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\text{sym}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{sym}}} \mathcal{R}_n V(\mathbf{q})$ のようにすべての対称操作 $\mathcal{R}_n$ に対して平均化したような、NN-MPO の和の形式で模型を構築すれば、こうした対称性を組み込むことができます。また、多球面座標を用いる場合 θ や φ に関する回転対称性は、対応する基底関数 $\phi_{\rho_i}(\theta)$ や $\phi_{\rho_i}(\varphi)$ としてフーリエ基底などを用いれば、回転対称性を組み込むことができます。最後に、学習データのエネルギーを事前に単原子エネルギーの和でシフトしておき、 $\phi_{\rho_i}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$ となるような基底関数を用いれば、解離極限の物理制約を満たすことができます。

余談: 励起状態の扱いについて

本節では電子基底状態のポテンシャル面に注目しましたが、節 1.3.4 や節 1.4.2 で説明したような透熱ポテンシャルを NN-MPO で構築すれば励起状態を含む非断熱原子核波束の計算を行うことができます。 n 準位系のとき透熱ポテンシャルの要素 V_{ij} は n^2 ですが、対称性から $\frac{n(n-1)}{2}$ 個の要素を用意すれば十分です。よって、 $\frac{n(n-1)}{2}$ 個の独立な NN-MPO を用意して透熱化されたデータ集合を学習してもよいですが、手書き数字の識別模型 [98] のように、 $\frac{n(n-1)}{2}$ の次元をもつような脚を残したテンソルトレインを用意すれば、一つの模型ですべての透熱ポテンシャルの要素を表現できます。なお、実用的には透熱ポテンシャルの非対角成分が「十分な」非ゼロの値をもつのはポテンシャル面が交差するような限られた領域ですから(図 1-4 参照)、非対角成分はカーネルリッジ回帰でフィッティングして、対角成分は NN-MPO でフィッティングするといったようなアプローチも考えられます。

3.2. 開放量子系

前節までいかに正確にポテンシャル面を構築して、分光精度に迫る計算を行うかという話をしてきましたが、本節ではポテンシャル面はもっと粗い近似で、古典力学では再現できないような量子力学の本質を追ってみます。

3.2.1. 光捕集複合体の電子励起子移動

テンソルネットワーク手法の最大の強みは、その優れたスケーラビリティにあります。このスケーラビリティを最もよく実証できる系の一つが、光合成システムにおける電子励起子移動の解析、特に光捕集複合体 II (light-harvesting complex 2; LH2)

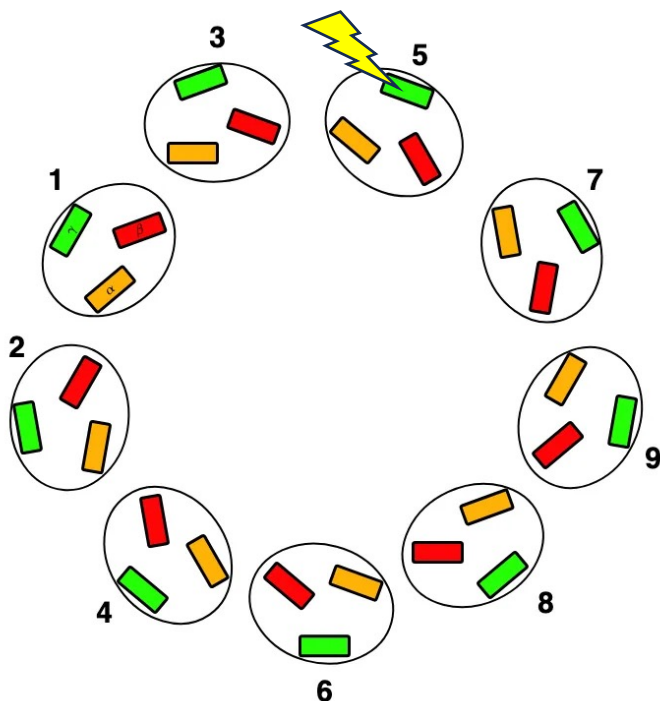


図 3-16 光捕集複合体 II (LH-2) の模型図

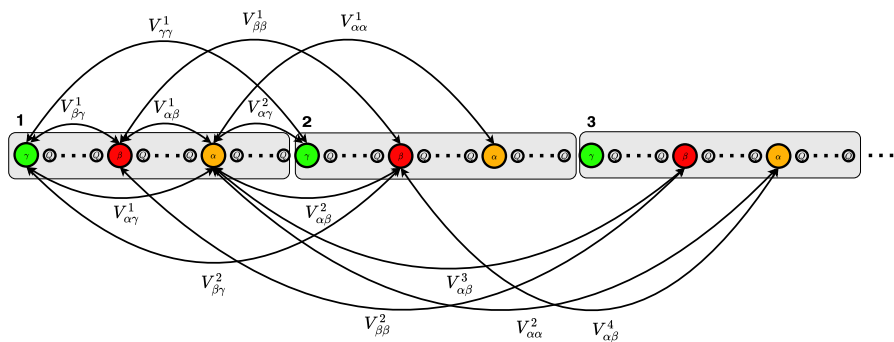


図 3-17 光捕集複合体 II (LH-2) の行列積状態への配置図

の動力学です。LH2 は、光合成紫色細菌がもつ周辺アンテナ複合体です。これは、反応中心 (reaction centre; RC) を含む LH1-RC コア複合体の周囲に配置され、太陽光を高効率に捕集し、励起エネルギーを LH1 へと伝達する膜たんぱく質複合体として機

能します。LH2の基本的な構造は、膜を貫通するヘリックスをもつ $\alpha\beta$ ヘテロ二量体サブユニットが環状に繰り返したオリゴマーとして構築されています。例えば、代表的な細菌である *Rhodoblastus acidophilus* の LH2 は、9 個の $\alpha\beta$ サブユニットからなる環構造をとることが結晶構造解析により示されています。[104] また、一部の種では、環外側をさらに取り巻く γ サブユニットをもつ LH2 も確認されています。この複合体の各サブユニットには、バクテリオクロロフィル *a* (BChl *a*) とカロテノイドなどの色素が結合しています。これらの色素は、LH2 の主要な吸収帯である B800 (γ) と B850 (α, β) を生み出します。特に、内側の B850 環に存在する BChl *a* 色素間では強い励起子相互作用が働いています。この強い結合によって、LH2 は広帯域で光を捕集できるだけでなく、B800 から B850 へのエネルギー移動、および B850 環内での伝達をピコ秒スケールという極めて高速かつ高効率に実現しています。ここでは、 α, β, γ からなるサブユニット 9 個からなる環状複合体を考えます。また、 α, β, γ がそれぞれ励起状態か基底状態かの 2 通りを考えるほか、それぞれの分子の振動も明示的に考慮します。まずハミルトニアンを定義します。

$$H = H_{\text{sys}} + H_{\text{bath}} + H_{\text{sys-bath}} \quad (3.52)$$

ここで、 H_{sys} は 9 個の α, β, γ の励起子に関するハミルトニアンで

$$\begin{aligned} H_{\text{sys}} = & \sum_{i=1}^9 \left[\left(E_{\alpha} \hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} + E_{\beta} \hat{c}_{\beta,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i} + E_{\gamma} \hat{c}_{\gamma,i}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i} \right) \right. \\ & + \left[V_{\alpha\beta}^1 \left(\hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i} + \hat{c}_{\beta,i}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} \right) + V_{\beta\gamma}^1 \left(\hat{c}_{\beta,i}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i} + \hat{c}_{\gamma,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i} \right) \right. \\ & \quad \left. \left. + V_{\gamma\alpha}^1 \left(\hat{c}_{\gamma,i}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} + \hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i} \right) \right] \right. \\ & + \left[V_{\alpha\alpha}^1 \left(\hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i+1} + \hat{c}_{\alpha,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} \right) + V_{\beta\beta}^1 \left(\hat{c}_{\beta,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i+1} + \hat{c}_{\beta,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i} \right) \right. \\ & \quad \left. + V_{\gamma\gamma}^1 \left(\hat{c}_{\gamma,i}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i+1} + \hat{c}_{\gamma,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i} \right) \right] \\ & + \left[V_{\beta\gamma}^2 \left(\hat{c}_{\beta,i}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i+1} + \hat{c}_{\gamma,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i} \right) + V_{\alpha\beta}^2 \left(\hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i+1} + \hat{c}_{\beta,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} \right) \right] \\ & + \left[V_{\alpha\beta}^3 \left(\hat{c}_{\alpha,i}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i-1} + \hat{c}_{\beta,i-1}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i} \right) + V_{\alpha\beta}^4 \left(\hat{c}_{\alpha,i-1}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i+1} + \hat{c}_{\beta,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha,i-1} \right) \right] \\ & \left. + \left[V_{\beta\beta}^2 \left(\hat{c}_{\beta,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i-1} + \hat{c}_{\beta,i-1}^{\dagger} \hat{c}_{\beta,i+1} \right) + V_{\gamma\gamma}^2 \left(\hat{c}_{\gamma,i-1}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i+1} + \hat{c}_{\gamma,i+1}^{\dagger} \hat{c}_{\gamma,i-1} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (3.53)$$

与えます。ここで i は環状複合体のサブユニットの番号で連続するラベルが隣接するサブユニットを指すようにします。また、 $i+1$ と $i-1$ は 9 で割ったときの余りとしてください。結合定数は文献 [105] にて QM/MM 計算により得られた分子間距離から見積もった値を採用しました。(図 3-18)

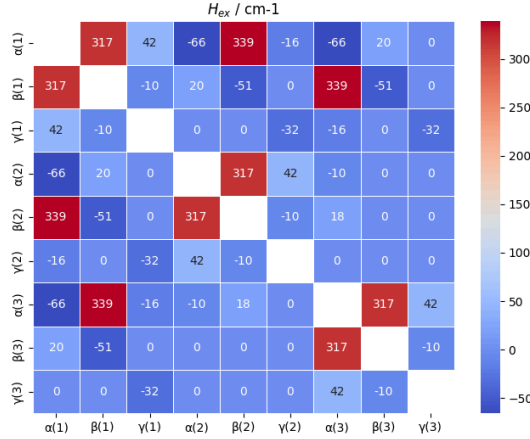


図 3-18 LH2 の励起子相互作用のヒートマップ可視化。 $\alpha(1), \beta(1), \gamma(1)$ をラベル i に対応させると、 $\alpha(2), \beta(2), \gamma(2)$ は $i+1$ に対応します。また、 $\alpha(3), \beta(3), \gamma(3)$ は $i-1$ に対応します。図 3-17 も参照してください。対角成分は $E_\alpha = 13089 \text{ cm}^{-1}$, $E_\beta = 13051 \text{ cm}^{-1}$, $E_\gamma = 13350 \text{ cm}^{-1}$ です。

$H_{\text{sys-bath}} + H_{\text{bath}}$ は線形振電結合模型 (節 1.4.2.1) で記述します。

$$\begin{aligned}
 & H_{\text{sys-bath}} + H_{\text{bath}} \\
 &= \sum_{x \in \{\alpha, \beta, \gamma\}} \sum_{i=1}^9 \sum_{\xi=1}^{26} \left(\frac{\hbar \omega_\xi}{2} (\hat{P}_{\xi, i, x})^2 + (\hat{Q}_{\xi, i, x} - \sqrt{2S_\xi} \hat{c}_{x, i}^\dagger \hat{c}_{x, i})^2 \right) \quad (3.54)
 \end{aligned}$$

ここでファン・リース因子 S_ξ は文献 [106] から採用しました。(表 3-5) また調和振動基底の準位は $d_\xi = 10$ までとりました。

表 3-5 LH2 の振動モードの振動数とファン・リース因子。

$\omega_{\xi}(\text{cm}^{-1})$	S_{ξ}	分類	$\omega_{\xi}(\text{cm}^{-1})$	S_{ξ}	分類
23.3	0.017	分子内振動	25	0.106	熱浴フォノン
88.2	0.020	分子内振動	50	0.081	熱浴フォノン
203.3	0.056	分子内振動	75	0.065	熱浴フォノン
361.6	0.044	分子内振動	100	0.050	熱浴フォノン
562.6	0.021	分子内振動	125	0.037	熱浴フォノン
748.2	0.050	分子内振動	150	0.028	熱浴フォノン
915.7	0.051	分子内振動	175	0.021	熱浴フォノン
			200	0.016	熱浴フォノン
			225	0.013	熱浴フォノン
			250	0.010	熱浴フォノン
			275	0.008	熱浴フォノン
			300	0.007	熱浴フォノン
			325	0.006	熱浴フォノン
			350	0.005	熱浴フォノン
			375	0.004	熱浴フォノン
			400	0.004	熱浴フォノン
			425	0.003	熱浴フォノン
			450	0.003	熱浴フォノン
			475	0.003	熱浴フォノン

行列積状態の計算を実行するため、**図 3-17** に示すように、環状複合体にラベルをつけて**図 3-16** に示すように一次元上に配置します。このとき、それぞれの分子に結合する振動モード 26 個を間に配置しました。この行列積状態の長さは $27 \times (26 + 1) = 729$ に達し、ヒルベルト空間の大きさは $(2 \times 10^{26})^{27}$ に達するほどの巨大な系です。初期状態は**図 3-16** に示すように、5 番目のユニットの B800 (γ) が励起した状態としました。振動状態の初期状態はすべての振動モードが基底状態にあるとしました。^{†18} 結合次元 $m = 30$ によるシミュレーションの結果を**図 3-19** に示します。励起子が光捕集複合体を一周するのに 900 fs 程度かかりました。また、900 fs においては、励起子の 45% が内側の B850 環に留まっている様子が見られました。

^{†18} これはゼロ温度に対応しています。有限温度の初期状態を用意するには補助サイトを導入し $-\frac{\beta}{2}$ だけ虚時間発展し部分対角和を取ることで $\exp(-\beta H)$ を求める方法などがあります。[26] 他にも最小エンタングル典型熱状態 (minimally entangled typical thermal state; METTS) と呼ばれるサンプリング手法もあります。[107] 密度行列に基づく手法全般については、節 3.3 で無限温度における熱平衡密度行列を用いる方法を紹介します。

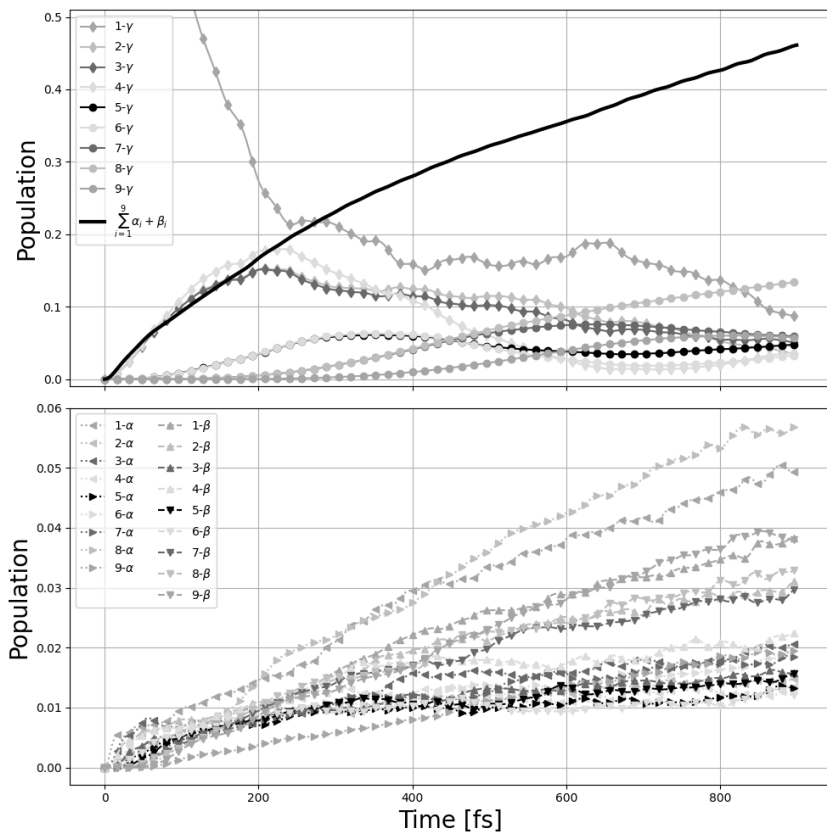
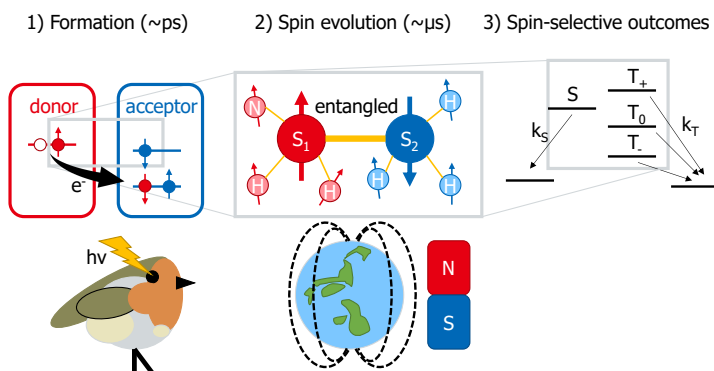


図 3-19 光捕集複合体 II (LH-2) の電子励起子移動の占有数の時間発展。初期状態は 5-γ が電子励起した状態としました。

3.3. 電子スピン緩和



本節の内容は参考論文[4]に基づいています。原子核の運動よりエネルギースケールが小さく、遅い電子スピンの動力学に関する現象を見ていきます。本節のラジカル対に関する事前知識は節 1.3.5 と節 1.4.3 を参照してください。

3.3.1. ラジカル対問題におけるベンチマーク

二つの電子スピンと、それぞれの電子スピンの局在化した二つの分子に含まれる N_1, N_2 個の原子核スピンをすべて明示的に記述したシミュレーションもまた量子多体問題であるため、テンソルネットワークにより効率的に計算できるはずですが、残念ながら、これまで説明してきた化学系とは本質的に異なる二つの難しい点があります。

1. 室温では原子核スピンはランダムに配向しているため、可能なすべての初期状態の古典的な統計平均を取る必要があること
2. スピン緩和はナノ秒からマイクロ秒スケールの現象であるため、一部の緩和はレッドフィールド理論 [108,109] やハバーコーン模型 [28] などのマルコフ的な減衰項で近似する必要があること

ラジカル対のハミルトニアン式 (1.122) とスピン選択的な減衰項 (ハバーコーン模型) 式 (1.123) を用いて、室温でのラジカル対のスピン緩和を計算します。ハミルトニアン $\hat{H}_{\text{tot}}$ と緩和の複素吸収ポテンシャル $\hat{H}_K$ を再掲します。

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{tot}} &= H_Z + H_J + H_D + H_A \\
H_Z &= -B^\top \left(\gamma_e \sum_{i=1}^2 \hat{S}_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_i} \gamma_n^{i,j} \hat{I}_{i,j} \right) \\
H_J &= -2J \hat{S}_1^\top \cdot \hat{S}_2 \\
H_D &= \hat{S}_1^\top \cdot D \cdot \hat{S}_2
\end{aligned} \tag{3.55}$$

$$\begin{aligned}
H_A &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^{N_i} \hat{S}_i \cdot A_{i,j} \cdot \hat{I}_{i,j} \\
\hat{H}_K &= -\frac{i\hbar}{2} (k_S \hat{P}_S - k_T \hat{P}_T)
\end{aligned} \tag{3.56}$$

古典的な統計平均を扱うため、観測量は式 (1.152) に示した密度演算子と期待値演算子の積の対角和で表現されます。特に電子状態 $X \in \{S, T_-, T_0, T_+\}$ の密度は、電子スピン $|X\rangle$ への射影演算子 $\hat{P}_X$ を用いて

$$\langle \hat{P}_X \rangle(t) = \text{tr}(\hat{P}_X \hat{\rho}(t)) \tag{3.57}$$

与えられます。ここで初期状態は電子スピンの一重項 $|S\rangle$ とします。原子核スピンのエネルギースケールは室温 300K に比べて十分小さいため、熱平衡状態 $\exp(-\beta \hat{H}) \approx \hat{1}$ であると近似できます。よって初期状態は対角和が1になるように調整して

$$\rho(0) = \underbrace{|S\rangle\langle S|}_{=\hat{P}_S} \otimes \underbrace{\frac{\hat{1}_{2I_1+1}}{2I_1+1} \otimes \frac{\hat{1}_{2I_2+1}}{2I_2+1} \otimes \cdots \otimes \frac{\hat{1}_{2I_N+1}}{2I_N+1}}_{=:\frac{1}{2}\hat{1}_{\text{nuc}}} \tag{3.58}$$

となります。したがって、 $Z = \prod_{i=1}^N (2I_i + 1)$ 個の純粋状態の和で表現されますから式 (3.57) はこれらすべての純粋状態の期待値の和でも評価できます。つまり、時間推進演算子 $\hat{U}(t)$ と対角和の巡回性を用いて、式 (3.57) は以下のように書き直せます。

$$\begin{aligned}
\langle \hat{P}_X \rangle(t) &= \frac{1}{Z} \text{tr}(\hat{P}_X \hat{U}(t) (|S\rangle\langle S| \otimes \hat{1}_{\text{nuc}}) \hat{U}(t)^\dagger) \\
&= \frac{1}{Z} \sum_{m_{I_1}=-I_1}^{I_1} \cdots \sum_{m_{I_N}=-I_N}^{I_N} \langle S m_{I_1} \cdots m_{I_N} | \hat{U}(t)^\dagger \hat{P}_X \hat{U}(t) | S m_{I_1} \cdots m_{I_N} \rangle
\end{aligned} \tag{3.59}$$

しかしながら、 Z の大きさは原子核スピンの数 $N = N_1 + N_2$ に対して指数関数的に増大するため、このすべての軌跡を評価することは現実的ではありません。そこで、 $\hat{1}_{\text{nuc}}$ を別の基底 $|\Omega\rangle$ による恒等演算子の分解

$$\hat{\mathbb{1}}_{\text{nuc}} = \int d\Omega p(\Omega) |\Omega\rangle \langle \Omega| \quad (3.60)$$

で置き換えます。すると期待値は

$$\langle \hat{P}_X \rangle(t) = \int d\Omega p(\Omega) \langle S\Omega | \hat{U}(t)^\dagger \hat{P}_X \hat{U}(t) | S\Omega \rangle \quad (3.61)$$

となります。この形式にすると、連続多変数関数のモンテカルロ積分で近似できるようになります。特にテンソルネットワーク状態の場合、ランク 1 の波動関数を初期状態として取れると都合がよいので、**スピンコヒーレント状態基底** [110]

$$\begin{aligned} |\Omega\rangle &= \bigotimes_{j=1}^N |\Omega_j\rangle \\ |\Omega_j\rangle &= |\theta_j, \varphi_j\rangle = (1 + |\zeta|^2)^{-I_j} e^{\zeta \hat{I}_-} |I_j, m_I = +I_j\rangle \\ \zeta &= e^{i\varphi_j} \tan\left(\frac{\theta_j}{2}\right) \end{aligned} \quad (3.62)$$

を用いて^{†19}

$$\hat{\mathbb{1}}_{\text{nuc}} = \bigotimes_{j=1}^N \frac{2I_j + 1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_j \int_0^\pi d\theta_j \sin\theta_j |\Omega_j\rangle \langle \Omega_j| \quad (3.63)$$

とします。ランク 1 の初期状態

$$|\Psi(0)\rangle = |S\rangle \otimes |\Omega_1\rangle \otimes \cdots \otimes |\Omega_N\rangle \quad (3.64)$$

を用意したらヒルベルト空間の動力学はこれまで説明してきた方法 (節 2.13 参照) で計算できます。^{†20} 特にこのような行列積状態の軌跡をモンテカルロ積分で評価したものを**確率的行列積状態 (stochastic matrix product state; SMPS)** と呼ぶことにします。^{†21} 行列積演算子のサイトの配置は電子スピンサイトがそれぞれの分子の原子核スピンのサイトに挟まれるような位置にならべます。(図 3-21 参照) また、電子スピンとの超微細結合が強い原子核スピンほど、電子スピンのサイトの近くに配置します。

^{†19} $R(\theta_j, \varphi_j) |I, I\rangle = e^{i\varphi_j \hat{I}_z} e^{\theta_j \hat{I}_y} |I, I\rangle$ になっていることを Wei-Norman 公式を用いて確認できます。また、半径 $\sqrt{2I_j + 1}$ のブロッホ球面からのサンプリングに対応します。

^{†20} $|\Omega_j\rangle$ は $|m_I\rangle$ の線形結合で表現できます。

^{†21} 波動関数をサンプリングすることで統計平均をとる手法はモンテカルロ波動関数法と呼ばれることもあります。また、分子動力学計算と組み合わせてハミルトニアンも確率的に時間発展する場合は確率的シュレディンガー方程式と呼ばれることもあります。[111]

$$|\sigma_k\rangle = \begin{cases} |\sigma_{\text{nuc}}^{(1,k)}\rangle & \text{for } 1 \leq k \leq N_1 \\ |\sigma_{\text{ele}}\rangle & \text{for } k = N_1 + 1 \\ |\sigma_{\text{nuc}}^{(2,k-N_1)}\rangle & \text{for } N_1 + 1 < k \leq N_1 + N_2 + 1 \end{cases} \quad (3.65)$$

ここで, $|\sigma_{\text{ele}}\rangle \in \{|S\rangle, |T_-\rangle, |T_0\rangle, |T_+\rangle\}$ は電子スピンの自由度で, $|\sigma_{\text{nuc}}^{(i,j)}\rangle \in \{|m_I\rangle \mid m_I = -I_j, \dots, I_j\}$ は分子 i の j 番目の原子核スピン I_j の自由度です。本節では確率的行列積状態の結合次元を m , モンテカルロサンプル数を K とします。

また, 波動関数の軌跡のモンテカルロ積分による評価を行う場合にもサンプル数 K に対する不確実性があり, 実用的な実行時間を考えればできれば密度行列形式で決定論的に評価したいところです。例えば式 (3.55) にスピン選択的な緩和項 $\hat{H}_K$ を加えた場合

$$\hat{\mathcal{L}} = \frac{1}{i\hbar} (\mathbb{1} \otimes \hat{H}_{\text{tot}} - \hat{H}_{\text{tot}}^\top \otimes \mathbb{1}) - \frac{1}{2} \sum_{X \in \{S, T\}} (\hat{P}_X \otimes \hat{\mathbb{1}} + \hat{\mathbb{1}} \otimes \hat{P}_X) \quad (3.66)$$

とすることで節 2.10.1 で説明したベクトル化行列積密度演算子で計算できます。このとき線形作用素となったリウヴィリアン $\hat{\mathcal{L}}$ も積の和の構造 (CP 分解形式) になるので, 節 2.9.2 で説明した方法によって行列積演算子に変換できます。初期状態は式 (3.58) で与えられた状態を結合次元 $\chi = 1$ のテンソルトレインとして表現できます。

密度行列のエルミート性を保証する方法として節 2.10.2 で説明した局所浄化行列積状態を用いることもできます。問題はどのようにして式 (3.58) の密度演算子を構成する初期状態 $|\Psi(0)\rangle$ を構成するかです。初期状態は

$$\hat{\rho}(0) = |S\rangle\langle S| \otimes \bigotimes_{i=1}^2 \bigotimes_{j=1}^{N_i} \left\{ \frac{1}{2I_{i,j} + 1} \sum_{m=-I_{i,j}}^{I_{i,j}} |I_{i,j}, m\rangle\langle I_{i,j}, m| \right\} \quad (3.67)$$

と書けるので

$$|\Psi(0)\rangle = |S\rangle \otimes \bigotimes_{i=1}^2 \bigotimes_{j=1}^{N_i} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2I_{i,j} + 1}} \sum_{m=-I_{i,j}}^{I_{i,j}} |I_{i,j}, m\rangle_{\text{physical}} \otimes |I_{i,j}, m\rangle_{\text{ancilla}} \right\} \quad (3.68)$$

と定義すれば, 密度行列の $|I_{i,j}, m\rangle_{\text{ancilla}}$ に関する部分対角和をとったときに $\hat{\rho}(0)$ に一致します。ここで, 電子スピンだけの密度行列 $|S\rangle\langle S|$ は純粋状態の密度行列ですから補助サイトは不要です。したがって総サイト数は $2N_1 + 2N_2 + 1$ です。式 (3.68) を行列積状態で表現すると $|I_{i,j}, m\rangle_{\text{physical}}$ と $|I_{i,j}, m\rangle_{\text{ancilla}}$ の間は結合次元 $2I_{i,j} + 1$ が必要ですが, それ以外は結合次元 1 となります。

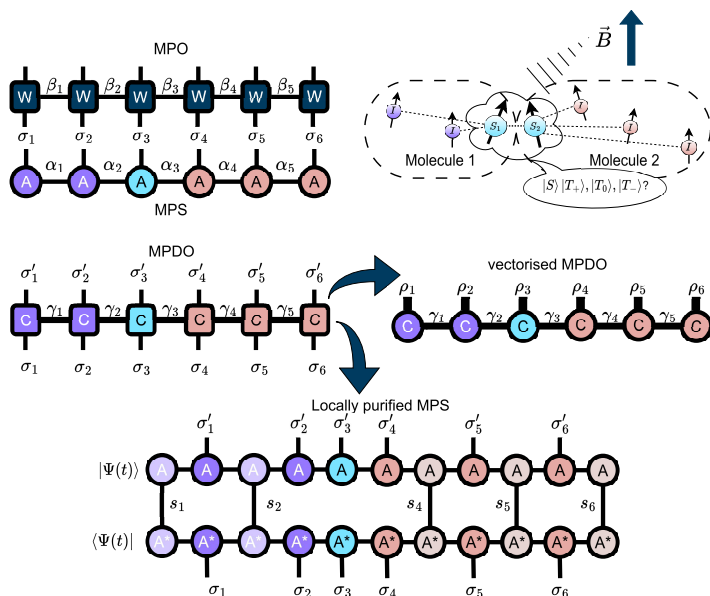


図 3-21 ラジカル対を記述する三つのテンソルネットワークの図表表現

表 3-6 三つのテンソルネットワーク手法の比較

手法	確率的行列積状態	ベクトル化 行列積密度演算子	局所浄化行列積状態
空間	ヒルベルト空間	リウヴィル空間	ヒルベルト空間 + 補助サイト
状態	$ \Psi\rangle$ のアンサンブル平均	$ \rho\rangle\rangle$	$ \Psi_{\text{purified}}\rangle$
線形作用素	$\hat{H}$	$\hat{\mathcal{L}}$	$H_{\text{phys}} \otimes \hat{\mathbb{I}}_{\text{anc}}$
結合次元	m	χ	r
計算量	$\mathcal{O}(KNm^3)$	$\mathcal{O}(N\chi^3)$	$\mathcal{O}(Nr^3)$
決定論的?	No	Yes	Yes
エルミート性を保証?	Yes	No	Yes

以上の確率的行列積状態、ベクトル化行列積密度演算子、局所浄化行列積状態の三つの手法のラジカル対模型に対する図表表現を図 3-21 に示します。これらの三つの手法を用いて、ラジカル対模型のベンチマーク計算を行います。ラジカル対模型のパラメータは $J = 0.224 \text{ mT}$, $D = -0.38 \times \text{diag}(-\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, \frac{4}{3}) \text{ mT}$, $k_S = k_T = 1 \mu\text{s}^{-1}$

表 3-7 ベンチマーク系における 18 個の原子核スピンの等方的超微細結合定数 $a_{i,j}$ の値

i	j	原子核	$2I_{i,j} + 1$	$a_{i,j} / \text{mT}$	i	j	原子核	$2I_{i,j} + 1$	$a_{i,j} / \text{mT}$
1	1	^1H	2	-0.1371	2	1	^1H	2	1.605
1	2	^1H	2	-0.1371	2	2	^1H	2	-0.5983
1	3	^1H	2	-0.1371	2	3	^1H	2	-0.4879
1	4	^{14}N	3	0.1784	2	4	^1H	2	-0.3634
1	5	^1H	2	0.4233	2	5	^{14}N	3	0.3216
1	6	^1H	2	0.4263	2	6	^1H	2	-0.278
1	7	^1H	2	-0.4403	2	7	^{14}N	3	0.1465
1	8	^1H	2	0.4546					
1	9	^1H	2	0.4546					
1	10	^1H	2	0.4546					
1	11	^{14}N	3	0.5141					

としました。これらのパラメータは参考文献 [112,113] のフラビン-トリプトファンのラジカル対模型のパラメータに対応しています。電子スピンと 18 個の原子核スピン間の超微細結合テンソル $\mathbf{A}_{i,j} = a_{i,j}\mathbf{1}_3$ は表 3-7 に示します。この値は RadicalPy ライブラリ [114] のデータベースから取得した値です。このとき系のヒルベルト空間の大きさは 500 万に達し、おおよそ現代計算機 1 台で取り扱える限界の大きさです。外部磁場の大きさは $B_z = 0.05 \text{ mT}, 0.50 \text{ mT}, 5.00 \text{ mT}$ で実行しました。0.05 mT は地磁気の大きさに相当します。0.50 mT は電子スピン間の相互作用 $C = D - 2J\mathbf{1}$ のスケールと競合します。5.00 mT ではゼーマン相互作用が支配的になり、EPR 実験で感知可能な磁場強度です。

まず、ベンチマーク系における原子核スピンの量子的な振る舞いの重要性を確認します。比較対象として原子核スピンを静的な古典スピンとして記述した Schulten-Wolynes (SW) 理論 [115] と、動的な時間発展する古典スピンとして記述した改良半古典 (semi-classical; SC) 理論 [112,116,117], テンソルネットワークを用いないモンテカルロ波動関数法 (full-QM) [111] と結合次元 16 の確率的行列積状態を比較しました。^{†22} 各電子状態の密度変化を図 3-22 に示します。まず原子核スピンの動力学を考慮しない SW は他の三つの方法に比べて緩和したあとの一重項密度を過大評価しています。SC は SW に比べると幾分改善しているものの、原子核スピンを古典的に扱うと緩和の初期過程の密度の揺れを捉えることができません。MPS はわずか $m = 16$ の結合次元でも厳密解に近い結果を与えています。次に三つのテンソルネットワーク手法の結合次元に対する依存性を調べました。結果を図 3-23 に示し

^{†22} SW/SC ではサンプル数を $K = 10^7$, MPS/full QM ではサンプル数を $K = 4000$ として収束を確認しました。

ます。確率的行列積状態 (MPS) はアンサンブル平均が必要という問題点を抱えますが、結合次元の観点からは最も計算量が少ないことがわかります。例えば、結合次元 $m = 128$ とすれば 200 ns の緩和でも一重項密度を 0.3% 程度の相対誤差で評価できます。この精度に迫るには、ベクトル化行列積密度演算子 (vMPDO) と局所浄化行列積状態 (LP-MPS) はどちらも 1000 を超える結合次元 χ, r を必要としますが、例えば GPU が利用できるならば、これを決定論的に 1 本の軌跡で評価できるので最も実用的かもしれません。ただし、ベクトル化行列積密度演算子は結合次元が不十分であると、非物理的な密度の振動を示すことがあります。また磁場を強くすると、どの手法も厳密解に近づきます。これはゼーマン相互作用という一体の演算子が支配的になるためだと考えられます。ですから、一般に地磁気ほどの低磁場環境の計算の方が EPR 実験の環境よりもエンタングルメントが強く難しいです。

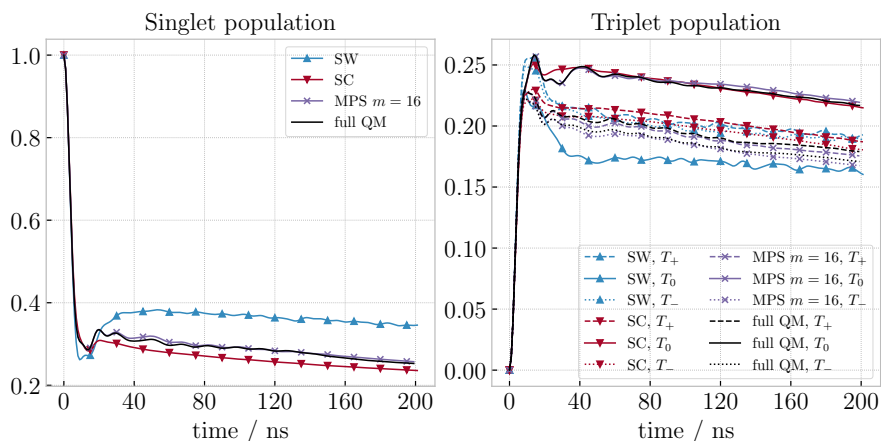


図 3-22 原子核スピンを古典的に記述した場合 (SC, SW) と量子力学的に記述した場合 (MPS, full QM) との比較

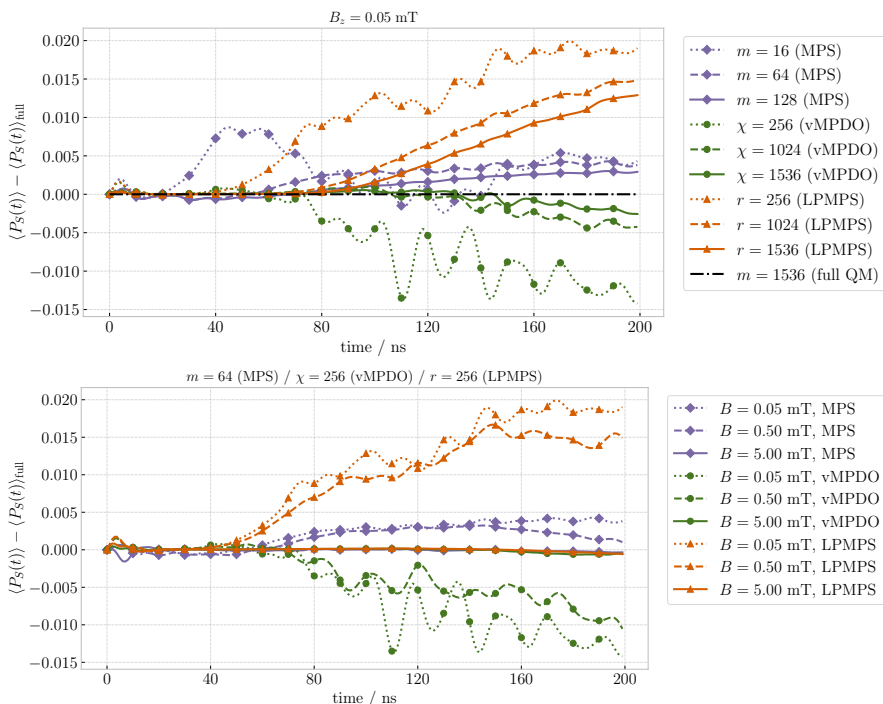


図 3-23 三つのテンソルネットワーク手法の結合次元と磁場強度に対する依存性

次に、原子核スピンの数 $N = N_1 + N_2$ に対するスケーリングを見ます。ここでは系のパラメータを $J = 2.5$ mT, $D = 0$, $k_S = k_T = 0$, $a_{1,j} = \frac{3.0}{N_1}$ mT, $a_{2,j} = \frac{9.0}{N_2}$ mT, $|B| = 5.0$ mT としました。このトイモデルではすべての分子 i に含まれるすべての原子核スピンは同一であるため、節 1.3.5.4 の直和分解を用いることで、厳密解を多項式時間で評価できます。厳密解および厳密解と $r = 256$ で計算した局所浄化行列積状態 (LP-MPS) の一重項密度の差を図 3-24 に示します。原子核スピンの数が少ないときほど、一重項密度の振動は顕著になりますが、結合次元 $r = 256$ で厳密解に近い結果を与えています。さらに原子核スピンを 60 個まで増やしても相対誤差 0.8% 程度で評価できます。実行時間は原子核スピン数に対して線形、結合次元に対して 3 乗でスケーリングしていることがわかります。また、GPU を使えば数時間で 200 ns の緩和を計算できます。

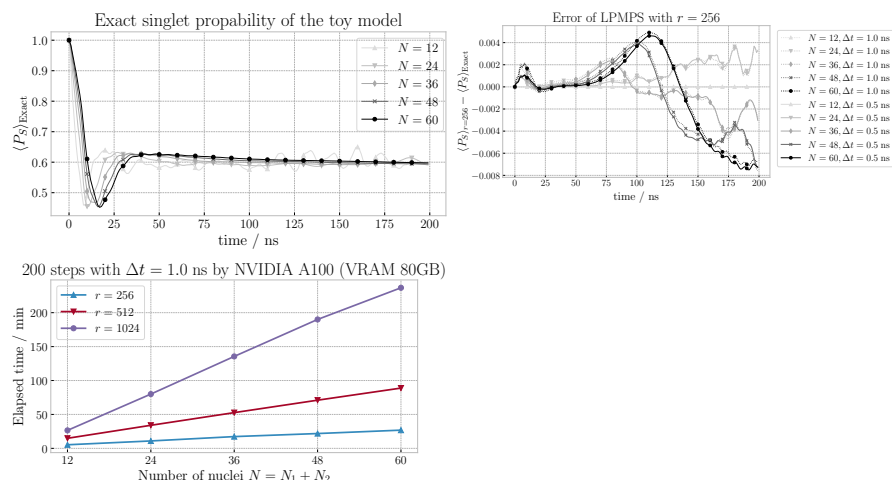


図 3-24 原子核スピンの数に対するスケーリング

3.3.2. ラジカル対仮説の検証

ここから本題に入ります。前節までに、テンソルネットワーク手法がラジカル対模型をどの程度まで高精度に記述できるかを確認しました。本節では、生物が活用する量子力学的な現象として現在もっとも科学的関心を集めているラジカル対模型の一つであるフラビン-トリプトファン系を取り上げ、ラジカル対仮説の妥当性を検証します。ラジカル対仮説とは、渡り鳥の方位感知が眼球内で生じるラジカル対のスピンの化学に由来するという仮説です。[118–120] すなわち、眼球内の光受容たんぱく質において光吸収によりラジカル対が生成され、この二つの局在化した電子スピンの量子状態が地磁気との相互作用によって変化し、その結果としてスピン選択的な生成物収率が磁場方向に依存することで、渡り鳥が方角を読み取っていると考えられています。より具体的には、クリプトクロム内の flavin adenine dinucleotide (FAD) が光を吸収すると、近傍のトリプトファン (Trp) 残基から電子が供与され、FAD-Trp ラジカル対が生成されます。さらに、その周辺には3ないし4個のトリプトファンが配列しており、これらの中で段階的な電子移動が起こることで、最終的には約 10 Å 以上離れた FAD とトリプトファン(C/D)との間にラジカル対が形成されます。このとき、電子スピン間の有効相互作用 $C = D - 2J_1$ のスケールが地磁気のスケールと競合すること、十分離れることで電子の再結合までの時間が引き延ばされることで、外部磁場の方向に感受性を示すと理解されています。この過程において、超微細相互作用テンソル A および双極子相互作用テンソル D は異方的であり、その異方性が磁

気コンパスとしての感度を決定づけます。(図 3-25) 実験的な検証をしている参考文献として [121–123] を挙げておきます。

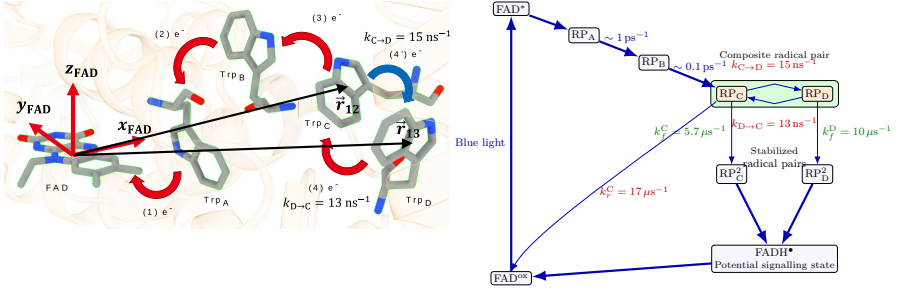


図 3-25 渡り鳥のクリプトクロム内のラジカル対模型

まず、本節で計算する模型を定義します。実験的に鳩や鶏などの非渡り鳥と比較して 4 番目のトリプトファンの有無が磁気感受性に大きく影響を与えるという結果が報告されています。[122,123] テンソルネットワーク手法の最大の恩恵は数十の原子核スピンを明示的に扱えることにあるので、TrpC と TrpD の両方を含んだシミュレーションを考えます。つまり、一つの電子は FAD に、もう一方の電子は TrpC または TrpD のどちらかに局在化する、という模型を考えます。このとき、電子スピンの基底は $\{|\uparrow\uparrow 0\rangle, |\uparrow\downarrow 0\rangle, |\downarrow\downarrow 0\rangle, |\downarrow\uparrow 0\rangle, |\uparrow 0 \uparrow\rangle, |\uparrow 0 \downarrow\rangle, |\downarrow 0 \uparrow\rangle, |\downarrow 0 \downarrow\rangle\}$ の 8 状態となります。これをこれまでの模型と同じように回転して、 $\{|S^C\rangle, |T_+^C\rangle, |T_0^C\rangle, |T_-^C\rangle, |S^D\rangle, |T_+^D\rangle, |T_0^D\rangle, |T_-^D\rangle\}$ の 8 状態とします。TrpC と TrpD 間の電子移動はスピン反転しないという仮定のもとで、以下のリンドブラッド跳躍演算子で記述します。

$$\begin{aligned}\hat{L}_{C\rightarrow D} &= \sqrt{k_{C\rightarrow D}}|D\rangle\langle C| \\ \hat{L}_{D\rightarrow C} &= \sqrt{k_{D\rightarrow C}}|C\rangle\langle D|\end{aligned}\tag{3.69}$$

ここで $|C\rangle\langle D| := |S^C\rangle\langle S^D| + |T_+^C\rangle\langle T_+^D| + |T_0^C\rangle\langle T_0^D| + |T_-^C\rangle\langle T_-^D|$ で、 $|D\rangle\langle C|$ はその転置です。この模型では C と D の電子間に透熱結合は存在しないため、 $|\rho_{\text{ele}}\rangle$ を考える際、 $8^2 = 64$ 成分のうち、C と D の間のブロック成分は常にゼロですから、ブロック対角成分 $4^2 + 4^2 = 32$ 成分のみを考えればよいです。またスピン選択的な緩和の速度定数を $k_S^W = k_f^W + k_r^W$, $k_T^W = k_r^W$ $W \in \{C, D\}$ とします。ここで k_f^W は TrpW の蛍光による減少で、 k_r^W は TrpW の再結合による減少です。これらの速度定数は参考文献 [122] の補助資料から引用しました。以下に値を示します。

$$\begin{aligned}
k_f^C &= 5.7 \mu\text{s}^{-1}, \\
k_f^D &= 10 \mu\text{s}^{-1}, \\
k_r^C &= 17 \mu\text{s}^{-1}, \\
k_r^D &= 0 \mu\text{s}^{-1}, \\
k_{C \rightarrow D} &= 15 \text{ ns}^{-1}, \\
k_{D \rightarrow C} &= 13 \text{ ns}^{-1},
\end{aligned} \tag{3.70}$$

ここで TrpD は十分ラジカル対が離れているため再結合しないとしています。交換相互作用 J は実験値から

$$J_C = 0.011 \text{ mT}, J_D = 0.013 \text{ mT} \tag{3.71}$$

としました。[123] 双極子テンソル $\mathbf{D}$ は点電荷近似の式 (1.118) を用います。そのために、クリプトクロム内の FAD と TrpC/D の相対位置ベクトル $\mathbf{r}_C, \mathbf{r}_D$ を定義します。結晶構造 (PDB: 6PU0) [124] から相対位置ベクトルを芳香環の重心を結ぶベクトルとして

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_C &= [9.480 \ -13.675 \ 5.388] \text{ \AA}, \\
\mathbf{r}_D &= [8.980 \ -18.684 \ 4.159] \text{ \AA}
\end{aligned} \tag{3.72}$$

としました。この相対位置ベクトルから、 $\mathbf{D}$ を決定し、最終的な電子スピン間の相互作用テンソル $\mathbf{C} = \mathbf{D} - 2J\mathbf{1}$ は

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_C - 2J_C\mathbf{1} &= \begin{bmatrix} -0.019 & -0.441 & -0.174 \\ -0.441 & -0.311 & 0.251 \\ -0.174 & 0.251 & -0.226 \end{bmatrix} \text{ mT}, \\
\mathbf{D}_D - 2J_D\mathbf{1} &= \begin{bmatrix} 0.068 & 0.221 & -0.049 \\ 0.221 & -0.286 & 0.102 \\ -0.049 & 0.102 & 0.152 \end{bmatrix} \text{ mT}
\end{aligned} \tag{3.73}$$

としました。微細結合テンソル $\mathbf{A}$ は結晶構造から抽出した構造を ORCA ソフトウェア [125] を用いて、汎関数 $\omega\text{B97X-D4}$ 、基底関数 def2-TZVPD とした非制限コーンシャム法で側鎖の二面角が結晶構造に一致するような拘束条件を課して構造最適化したあと、基底関数を EPR-III に変えて $\mathbf{A}$ を計算しました。結果を表 3-8 に示します。得られた原子核スピンのうち、 $\mathbf{A}$ の絶対固有値の大きい 30 個の原子核スピンを用いて、異方性を計算します。外部磁場は地磁気と同じ $|B| = 0.05 \text{ mT}$ と EPR 実験で観測できる $|B| = 5.0 \text{ mT}$ に設定し、極角 θ を掃引しました。

$$\mathbf{B} = |\mathbf{B}| [\sin \theta, 0, \cos \theta] \quad (3.74)$$

初期状態は TrpC に電子が局在化したときの一重項状態として、観測量として角度 θ のときの一重項から生成される累積量の比を考えます。

$$M^W(t, \theta) = \frac{\Phi^{W(t, \theta_k)} - \Phi_{\text{ref}}^{W(t)}}{\Phi_{\text{ref}}^{W(t)}} \quad (3.75)$$

$$\Phi^{W(t, \theta_k)} = \int_0^t d\tau k_f^W \text{tr} \left[\hat{P}_S^W \hat{\rho}_S^{W(\tau, \theta)} \right]$$

ここで参照とする $\Phi_{\text{ref}}^{W(t)}$ は θ について平均化した累積量とします。結果を図 3-26 に示します。まず、地磁気の強度 (0.05 mT) では $\theta = \frac{\pi}{2}$ 付近で一重項は減少し、 $\theta = 0, \pi$ 付近で一重項が増加することがわかります。しかしながらその比の差はわずか 0.06% 程度で、果たして生物が感知できるかは疑問です。一方で、磁場が強くなると異方性の向きも強度も全く異なることがわかります。特に一重項の比の差は 5% にも達します。ですから EPR 実験のみによるラジカル対仮説の検証は現実を反映しない評価をする可能性があり注意が必要です。最後に、TrpD の有無による異方性の寄与について注目すると、強度、角度ともに大きな違いはないように見えます。一方で、TrpD に電子が局在化することで再結合が阻害されラジカル対が長寿命化する効果は考えられそうですが、今回の 150 ns のシミュレーションではその効果は見られませんでした。これはテンソルネットワーク手法の課題の一つで、ベンチマーク計算でも示したように長時間のシミュレーションを実行するとテンソルトレインの一定の結合次元の多様体から真の解が離れていくことに起因していると考えられます。

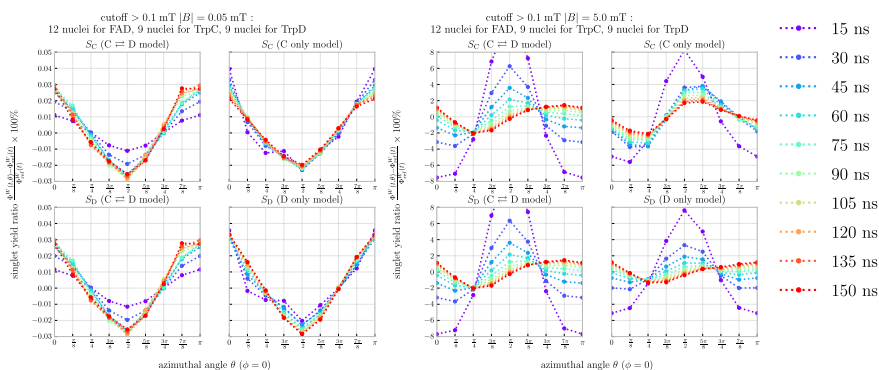
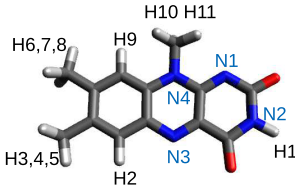
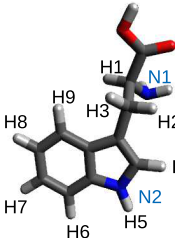
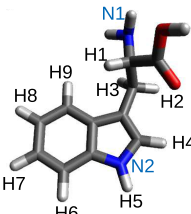


図 3-26 一重項由来の累積量の磁場方向依存性。(左パネル: 0.05 mT), (右パネル: 5.00 mT) です。また、それぞれのパネルにおいて、(左列: C と D を両方考慮した模型, 右列: C または D の片方のみを考慮した模型)で(上行: C の一重項由来の異方性, 下行: D の一重項由来の異方性)です。

表 3-8 フラビン陰イオンとトリプトファン陽イオン (TrpC, TrpD) の密度汎関数理論計算による異方的超微細結合テンソル。フラビンのメチル基の水素原子は十分速く回転して区別がつかないとみなして平均化した等法的な値にしました。計算では $J = 4$ と $J = 2$ のスピンのとして直和分解しました。また、たんぱく質中で側鎖と繋がっているはずの水素原子は省略しました。 x, y, z 軸は図 3-25 に示したように z 軸がフラビンの芳香環に対して垂直, y 軸がフラビンの芳香環の長軸方向として、右手系をとりました。







Flavin			TrpC			TrpD				
label	flavin anion $\frac{A_{1,j}}{\text{mT}}$			label	Trp C $\frac{A_{2,j}}{\text{mT}}$			Trp D $\frac{A_{3,j}}{\text{mT}}$		
N1	$\begin{bmatrix} -0.022 & -0.002 & -0.003 \\ -0.002 & -0.019 & -0.005 \\ -0.003 & -0.005 & 0.043 \end{bmatrix}$		N1	$\begin{bmatrix} 0.237 & -0.045 & -0.019 \\ -0.045 & 0.228 & 0.015 \\ -0.019 & 0.015 & 0.199 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 0.011 & -0.006 & 0.004 \\ -0.006 & 0.014 & -0.006 \\ 0.004 & -0.006 & 0.009 \end{bmatrix}$				
N2	$\begin{bmatrix} -0.041 & 0.000 & -0.002 \\ 0.000 & -0.030 & -0.000 \\ -0.002 & -0.000 & -0.066 \end{bmatrix}$		N2	$\begin{bmatrix} -0.127 & -0.090 & 0.046 \\ -0.090 & 0.274 & -0.262 \\ 0.046 & -0.262 & 0.027 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.151 & 0.001 & 0.005 \\ 0.001 & 0.467 & 0.038 \\ 0.005 & 0.038 & -0.131 \end{bmatrix}$				
N3	$\begin{bmatrix} -0.153 & 0.005 & 0.005 \\ 0.005 & -0.143 & 0.034 \\ 0.005 & 0.033 & 1.927 \end{bmatrix}$		H1	$\begin{bmatrix} -0.096 & -0.020 & 0.016 \\ -0.020 & 0.004 & 0.047 \\ 0.016 & 0.048 & -0.160 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.095 & -0.080 & 0.001 \\ -0.080 & -0.062 & -0.059 \\ 0.001 & -0.059 & -0.107 \end{bmatrix}$				
N4	$\begin{bmatrix} -0.002 & 0.002 & 0.079 \\ 0.002 & -0.021 & -0.006 \\ 0.079 & -0.006 & 0.627 \end{bmatrix}$		H2	$\begin{bmatrix} 0.606 & -0.021 & -0.084 \\ -0.021 & 0.562 & 0.078 \\ -0.084 & 0.078 & 0.714 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 0.062 & 0.015 & -0.082 \\ 0.015 & 0.016 & -0.014 \\ -0.082 & -0.014 & 0.267 \end{bmatrix}$				
H1	$\begin{bmatrix} -0.012 & -0.005 & -0.001 \\ -0.005 & 0.044 & 0.000 \\ -0.001 & 0.000 & -0.052 \end{bmatrix}$		H3	$\begin{bmatrix} 0.476 & -0.007 & -0.102 \\ -0.007 & 0.218 & 0.007 \\ -0.102 & 0.007 & 0.279 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 1.386 & 0.029 & 0.086 \\ 0.029 & 1.298 & 0.038 \\ 0.086 & 0.038 & 1.522 \end{bmatrix}$				
H2	$\begin{bmatrix} -0.199 & -0.046 & 0.003 \\ -0.046 & -0.547 & -0.003 \\ 0.003 & -0.003 & -0.448 \end{bmatrix}$		H4	$\begin{bmatrix} -0.531 & 0.263 & 0.347 \\ 0.263 & -0.546 & 0.107 \\ 0.347 & 0.108 & -0.622 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.074 & -0.008 & -0.100 \\ -0.008 & -0.664 & 0.025 \\ -0.100 & 0.025 & -0.919 \end{bmatrix}$				
H3,4,5	$-0.197 \times 1_3$		H5	$\begin{bmatrix} -0.594 & -0.104 & -0.114 \\ -0.104 & -0.338 & 0.203 \\ -0.114 & 0.203 & -0.091 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.369 & -0.022 & 0.343 \\ -0.022 & -0.452 & -0.018 \\ 0.343 & -0.018 & -0.224 \end{bmatrix}$				
H6,7,8	$0.441 \times 1_3$		H6	$\begin{bmatrix} -0.676 & -0.138 & -0.187 \\ -0.138 & -0.525 & 0.098 \\ -0.187 & 0.098 & -0.348 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.662 & -0.019 & 0.230 \\ -0.019 & -0.550 & -0.014 \\ 0.230 & -0.014 & -0.310 \end{bmatrix}$				
H9	$\begin{bmatrix} 0.097 & 0.033 & -0.004 \\ 0.033 & 0.227 & 0.002 \\ -0.004 & 0.002 & 0.052 \end{bmatrix}$		H7	$\begin{bmatrix} 0.084 & 0.029 & 0.018 \\ 0.029 & 0.040 & 0.062 \\ 0.018 & 0.062 & 0.089 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 0.153 & 0.000 & 0.008 \\ 0.000 & 0.002 & -0.005 \\ 0.008 & -0.005 & 0.077 \end{bmatrix}$				
H10	$\begin{bmatrix} 0.238 & 0.027 & -0.045 \\ 0.027 & 0.133 & -0.010 \\ -0.045 & -0.010 & 0.131 \end{bmatrix}$		H8	$\begin{bmatrix} 0.306 & -0.008 & -0.064 \\ -0.008 & 0.144 & 0.015 \\ -0.064 & 0.015 & 0.177 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} 0.170 & 0.003 & -0.048 \\ 0.003 & 0.137 & -0.015 \\ -0.048 & -0.015 & 0.316 \end{bmatrix}$				
H11	$\begin{bmatrix} 0.195 & -0.033 & -0.040 \\ -0.033 & 0.101 & 0.012 \\ -0.040 & 0.012 & 0.086 \end{bmatrix}$		H9	$\begin{bmatrix} -0.166 & 0.082 & 0.028 \\ 0.082 & -0.580 & -0.133 \\ 0.028 & -0.133 & -0.716 \end{bmatrix}$		$\begin{bmatrix} -0.486 & 0.028 & -0.321 \\ 0.028 & -0.499 & -0.003 \\ -0.321 & -0.003 & -0.456 \end{bmatrix}$				

参考文献

- [1] K. Hino and Y. Kurashige, Matrix Product State Formulation of the MCTDH Theory in Local Mode Representations for Anharmonic Potentials, *J. Chem. Theory Comput.* **18**, 3347 (2022).
- [2] K. Hino and Y. Kurashige, Encoding a Many-Body Potential Energy Surface into a Grid-Based Matrix Product Operator, *J. Chem. Theory Comput.* **20**, 3839 (2024).
- [3] K. Hino and Y. Kurashige, Neural Network Matrix Product Operator: A Multi-Dimensionally Integrable Machine Learning Potential, *Phys. Rev. Research* **7**, 23217 (2025).
- [4] K. Hino, D. S. Frantzov, Y. Kurashige, and L. M. Antill, Introduction to Modelling Radical Pair Quantum Spin Dynamics with Tensor Networks, (2025).
- [5] G. K.-L. Chan and M. Head-Gordon, Highly Correlated Calculations with a Polynomial Cost Algorithm: A Study of the Density Matrix Renormalization Group, *The Journal of Chemical Physics* **116**, 4462 (2002).
- [6] G. K.-L. Chan, A. Keselman, Naoki Nakatani, Z. Li, and S. R. White, Matrix Product Operators, Matrix Product States, and Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Algorithms, *J. Chem. Phys.* **145**, 14102 (2016).
- [7] 原田 義也, 量子化学 下卷 (裳華房, 2007).

- [8] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Courier Corporation, 2012).
- [9] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill, Generalized Discrete Variable Approximation in Quantum Mechanics, *J. Chem. Phys.* **82**, 1400 (1985).
- [10] A. S. Dickinson and P. R. Certain, Calculation of Matrix Elements for One-Dimensional Quantum-Mechanical Problems, *The Journal of Chemical Physics* **49**, 4209 (1968).
- [11] M. Beck, The Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Method: A Highly Efficient Algorithm for Propagating Wavepackets, *Physics Reports* **324**, 1 (2000).
- [12] L. González and R. Lindh, editors, *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications*, 1st ed. (Wiley, 2020).
- [13] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons, 2008).
- [14] L. P. Lindoy and D. E. Manolopoulos, Simple and Accurate Method for Central Spin Problems, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 220604 (2018).
- [15] G. Li, C. Rosenthal, and H. Rabitz, High Dimensional Model Representations, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7765 (2001).
- [16] S. Manzhos and T. Carrington, A Random-Sampling High Dimensional Model Representation Neural Network for Building Potential Energy Surfaces, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 84109 (2006).
- [17] M. Baer, Adiabatic and Diabatic Representations for Atom-Molecule Collisions: Treatment of the Collinear Arrangement, *Chemical Physics Letters* **35**, 112 (1975).
- [18] B. D. Esry and H. R. Sadeghpour, Split Diabatic Representation, *Phys. Rev. A* **68**, 42706 (2003).
- [19] G. Christopoulou, A. Freibert, and G. A. Worth, Improved Algorithm for the Direct Dynamics Variational Multi-Configurational Gaussian Method, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 124127 (2021).

-
- [20] C. E. Hoyer, X. Xu, D. Ma, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar, Diabatization Based on the Dipole and Quadrupole: The DQ Method, *J. Chem. Phys.* **141**, 114104 (2014).
- [21] D. M. G. Williams and W. Eisfeld, Neural Network Diabatization: A New Ansatz for Accurate High-Dimensional Coupled Potential Energy Surfaces, *J. Chem. Phys.* **149**, 204106 (2018).
- [22] Y. Shu, Z. Varga, S. Kanchanakungwankul, L. Zhang, and D. G. Truhlar, Diabatic States of Molecules, *J. Phys. Chem. A* **126**, 992 (2022).
- [23] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (John Wiley & Sons, 2023).
- [24] F. A. Wolf, I. P. McCulloch, and U. Schollwöck, Solving Nonequilibrium Dynamical Mean-Field Theory Using Matrix Product States, *Phys. Rev. B* **90**, 235131 (2014).
- [25] I. de Vega, U. Schollwöck, and F. A. Wolf, How to Discretize a Quantum Bath for Real-Time Evolution, *Phys. Rev. B* **92**, 155126 (2015).
- [26] J. Ren, Z. Shuai, and G. Kin-Lic Chan, Time-Dependent Density Matrix Renormalization Group Algorithms for Nearly Exact Absorption and Fluorescence Spectra of Molecular Aggregates at Both Zero and Finite Temperature, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 5027 (2018).
- [27] A. W. Chin, Á. Rivas, S. F. Huelga, and M. B. Plenio, Exact Mapping between System-Reservoir Quantum Models and Semi-Infinite Discrete Chains Using Orthogonal Polynomials, *Journal of Mathematical Physics* **51**, 92109 (2010).
- [28] R. Haberkorn, Density Matrix Description of Spin-Selective Radical Pair Reactions, *Molecular Physics* **32**, 1491 (1976).
- [29] E. R. Davidson, The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices, *Journal of Computational Physics* **17**, 87 (1975).
- [30] G. L. G. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, A Jacobi–Davidson Iteration Method for Linear Eigenvalue Problems, *SIAM Rev.* **42**, 267 (2000).

- [31] Y. Saad and M. H. Schultz, GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems, *SIAM J. Sci. And Stat. Comput.* **7**, 856 (1986).
- [32] 長谷川 秀彦, 今村 俊幸, 山田 進, 櫻井 鉄也, 荻田 武史, 相島 健助, 木村 欣司, and 中村 佳正, 固有値計算と特異値計算 (丸善出版, 2019).
- [33] T. J. Park and J. C. Light, Unitary Quantum Time Evolution by Iterative Lanczos Reduction, *J. Chem. Phys.* **85**, 5870 (1986).
- [34] S. R. White, Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2863 (1992).
- [35] S. R. White, Density-Matrix Algorithms for Quantum Renormalization Groups, *Phys. Rev. B* **48**, 10345 (1993).
- [36] M. Ganahl, J. Beall, M. Hauru, A. G. Lewis, T. Wojno, J. H. Yoo, Y. Zou, and G. Vidal, Density Matrix Renormalization Group with Tensor Processing Units, *PRX Quantum* **4**, 10317 (2023).
- [37] 佐藤 寛之, 多様体上の最適化理論 (オーム社, 2024).
- [38] M. Schröder, Transforming High-Dimensional Potential Energy Surfaces into a Canonical Polyadic Decomposition Using Monte Carlo Methods, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 24108 (2020).
- [39] H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. Cederbaum, The Multi-Configurational Time-Dependent Hartree Approach, *Chemical Physics Letters* **165**, 73 (1990).
- [40] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Sigbahn, A Complete Active Space SCF Method (CASSCF) Using a Density Matrix Formulated Super-CI Approach, *Chemical Physics* **48**, 157 (1980).
- [41] H. Wang and M. Thoss, Multilayer Formulation of the Multiconfiguration Time-Dependent Hartree Theory, *The Journal of Chemical Physics* **119**, 1289 (2003).
- [42] U. Manthe, A Multilayer Multiconfigurational Time-Dependent Hartree Approach for Quantum Dynamics on General Potential Energy Surfaces, *J. Chem. Phys.* **128**, 164116 (2008).

-
- [43] H. Wang, Multilayer Multiconfiguration Time-Dependent Hartree Theory, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7951 (2015).
 - [44] I. V. Oseledets, Tensor-Train Decomposition, *SIAM J. Sci. Comput.* **33**, 2295 (2011).
 - [45] S. A. Goreinov and E. E. Tyrtyshnikov, Quasioptimality of Skeleton Approximation of a Matrix in the Chebyshev Norm, *Dokl. Math.* **83**, 374 (2011).
 - [46] D. V. Savostyanov, Quasioptimality of Maximum-Volume Cross Interpolation of Tensors, *Linear Algebra Appl* **458**, 217 (2014).
 - [47] I. Oseledets and E. Tyrtyshnikov, TT-cross Approximation for Multidimensional Arrays, *Linear Algebra and Its Applications* **432**, 70 (2010).
 - [48] Y. Núñez Fernández et al., Learning Tensor Networks with Tensor Cross Interpolation: New Algorithms and Libraries, *Scipost Physics* **18**, 104 (2025).
 - [49] F. Aquilante, R. Lindh, and T. Bondo Pedersen, Unbiased Auxiliary Basis Sets for Accurate Two-Electron Integral Approximations, *J. Chem. Phys.* **127**, 114107 (2007).
 - [50] T. B. Pedersen, F. Aquilante, and R. Lindh, Density Fitting with Auxiliary Basis Sets from Cholesky Decompositions, *Theor Chem Acc* **124**, 1 (2009).
 - [51] H. Harbrecht, M. Peters, and R. Schneider, On the Low-Rank Approximation by the Pivoted Cholesky Decomposition, *Applied Numerical Mathematics* **62**, 428 (2012).
 - [52] A. Novikov, M. Trofimov, and I. Oseledets, Exponential Machines, (2017).
 - [53] Z.-Y. Han, J. Wang, H. Fan, L. Wang, and P. Zhang, Unsupervised Generative Modeling Using Matrix Product States, *Phys. Rev. X* **8**, 31012 (2018).
 - [54] G. W. Richings and S. Habershon, MCTDH On-the-Fly: Efficient Grid-Based Quantum Dynamics without Pre-Computed Potential Energy Surfaces, *The Journal of Chemical Physics* **148**, 134116 (2018).
 - [55] M. Vacher, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, Direct Methods for Non-Adiabatic Dynamics: Connecting the Single-Set Variational Multi-Config-

- uration Gaussian (vMCG) and Ehrenfest Perspectives, *Theor Chem Acc* **135**, 187 (2016).
- [56] G. Vidal, Efficient Classical Simulation of Slightly Entangled Quantum Computations, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 147902 (2003).
- [57] G. Vidal, Efficient Simulation of One-Dimensional Quantum Many-Body Systems, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 40502 (2004).
- [58] E. M. Stoudenmire and S. R. White, Real-Space Parallel Density Matrix Renormalization Group, *Phys. Rev. B* **87**, 155137 (2013).
- [59] P. Secular, N. Gourianov, M. Lubasch, S. Dolgov, S. R. Clark, and D. Jaksch, Parallel Time-Dependent Variational Principle Algorithm for Matrix Product States, *Phys. Rev. B* **101**, 235123 (2020).
- [60] T. Xiang, Density-Matrix Renormalization-Group Method in Momentum Space, *Phys. Rev. B* **53**, R10445 (1996).
- [61] C. Hubig, I. P. McCulloch, and U. Schollwöck, Generic Construction of Efficient Matrix Product Operators, *Phys. Rev. B* **95**, 35129 (2017).
- [62] J. Ren, W. Li, T. Jiang, and Z. Shuai, A General Automatic Method for Optimal Construction of Matrix Product Operators Using Bipartite Graph Theory, *J. Chem. Phys.* **153**, 84118 (2020).
- [63] J. E. Hopcroft and R. M. Karp, An $N^{5/2}$ Algorithm for Maximum Matchings in Bipartite Graphs, *SIAM J. Comput.* **2**, 225 (1973).
- [64] W. Li, J. Ren, H. Yang, H. Wang, and Z. Shuai, Optimal Tree Tensor Network Operators for Tensor Network Simulations: Applications to Open Quantum Systems, *The Journal of Chemical Physics* **161**, 54116 (2024).
- [65] R. Borrelli, Density Matrix Dynamics in Twin-Formulation: An Efficient Methodology Based on Tensor-Train Representation of Reduced Equations of Motion, *J. Chem. Phys.* **150**, 234102 (2019).
- [66] F. Verstraete, J. J. García-Ripoll, and J. I. Cirac, Matrix Product Density Operators: Simulation of Finite-Temperature and Dissipative Systems, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 207204 (2004).

- [67] G. D. L. Cuevas, N. Schuch, D. Pérez-García, and J. Ignacio Cirac, Purifications of Multipartite States: Limitations and Constructive Methods, *New J. Phys.* **15**, 123021 (2013).
- [68] A. H. Werner, D. Jaschke, P. Silvi, M. Kliesch, T. Calarco, J. Eisert, and S. Montangero, Positive Tensor Network Approach for Simulating Open Quantum Many-Body Systems, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 237201 (2016).
- [69] U. Schollwöck, The Density-Matrix Renormalization Group in the Age of Matrix Product States, *Annals of Physics* **326**, 96 (2011).
- [70] 柳井 毅, 非経験的密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論, *Molecular Science* **8**, A69 (2014).
- [71] S. Paeckel, T. Köhler, A. Swoboda, S. R. Manmana, U. Schollwöck, and C. Hubig, Time-Evolution Methods for Matrix-Product States, *Annals of Physics* **411**, 167998 (2019).
- [72] J. Haegeman, C. Lubich, I. Oseledets, B. Vandereycken, and F. Verstraete, Unifying Time Evolution and Optimization with Matrix Product States, *Phys. Rev. B* **94**, 165116 (2016).
- [73] C. Lubich, I. V. Oseledets, and B. Vandereycken, Time Integration of Tensor Trains, *SIAM J. Numer. Anal.* **53**, 917 (2015).
- [74] H. Wang and H.-D. Meyer, On Regularizing the ML-MCTDH Equations of Motion, *J. Chem. Phys.* **149**, 44119 (2018).
- [75] H.-D. Meyer and H. Wang, On Regularizing the MCTDH Equations of Motion, *J. Chem. Phys.* **148**, 124105 (2018).
- [76] M. Bonfanti and I. Burghardt, Tangent Space Formulation of the Multi-Configuration Time-Dependent Hartree Equations of Motion: The Projector-Splitting Algorithm Revisited, *Chemical Physics* **515**, 252 (2018).
- [77] D. Bauernfeind and M. Aichhorn, Time Dependent Variational Principle for Tree Tensor Networks, *Scipost Physics* **8**, 24 (2020).
- [78] H. Meyer, Introduction to MCTDH, (2011).
- [79] C. Lubich and I. V. Oseledets, A Projector-Splitting Integrator for Dynamical Low-Rank Approximation, *Bit Numer Math* **54**, 171 (2014).

- [80] A. J. Dunnett and A. W. Chin, Efficient Bond-Adaptive Approach for Finite-Temperature Open Quantum Dynamics Using the One-Site Time-Dependent Variational Principle for Matrix Product States, *Phys. Rev. B* **104**, 214302 (2021).
- [81] J. M. Bowman, The Self-Consistent-Field Approach to Polyatomic Vibrations, *Acc. Chem. Res.* **19**, 202 (1986).
- [82] K. Yagi, M. Keçeli, and S. Hirata, Optimized Coordinates for Anharmonic Vibrational Structure Theories, *J. Chem. Phys.* **137**, 204118 (2012).
- [83] C. R. Jacob and M. Reiher, Localizing Normal Modes in Large Molecules, *The Journal of Chemical Physics* **130**, 84106 (2009).
- [84] X. Cheng, J. J. Talbot, and R. P. Steele, Tuning Vibrational Mode Localization with Frequency Windowing, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 124112 (2016).
- [85] J. D. Head, Computation of Vibrational Frequencies for Adsorbates on Surfaces, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**, 827 (1997).
- [86] M. J. Frisch et al., Gaussian 16 Revision C.01, (2016).
- [87] T. Shiozaki, BAGEL : Brilliantly Advanced General Electronic-structure Library, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8**, (2018).
- [88] M. Eigen, Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: ELEMENTARY PROCESSES, *Angewandte Chemie International Edition in English* **3**, 1 (1964).
- [89] N. Agmon, The Grotthuss Mechanism, *Chemical Physics Letters* **244**, 456 (1995).
- [90] G. Zundel and H. Metzger, Energiebänder Der Tunnelnden Überschuß-Protonen in Flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung Der Natur Der Gruppierungen H_5O_2^+ , *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* **58**, 225 (1968).
- [91] C. T. Wolke, J. A. Fournier, L. C. Dzugan, M. R. Fagiani, T. T. Odbadrakh, H. Knorke, K. D. Jordan, A. B. McCoy, K. R. Asmis, and M. A. Johnson, Spectroscopic Snapshots of the Proton-Transfer Mechanism in Water, *Science* **354**, 1131 (2016).

- [92] T. K. Esser, H. Knorke, K. R. Asmis, W. Schöllkopf, Q. Yu, C. Qu, J. M. Bowman, and M. Kaledin, Deconstructing Prominent Bands in the Terahertz Spectra of H_7O_3^+ and H_9O_4^+ : Intermolecular Modes in Eigen Clusters, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 798 (2018).
- [93] M. Schröder, F. Gatti, D. Lauvergnat, H.-D. Meyer, and O. Vendrell, The Coupling of the Hydrated Proton to Its First Solvation Shell, *Nat Commun* **13**, 6170 (2022).
- [94] S. Manzhos and T. Carrington Jr., Using Neural Networks to Represent Potential Surfaces as Sums of Products, *The Journal of Chemical Physics* **125**, 194105 (2006).
- [95] R. L. Panadés-Barrueta and D. Peláez, Low-Rank Sum-of-Products Finite-Basis-Representation (SOP-FBR) of Potential Energy Surfaces, *The Journal of Chemical Physics* **153**, 234110 (2020).
- [96] S. Sasmal, M. Schröder, and O. Vendrell, Compact Sum-of-Products Form of the Molecular Electronic Hamiltonian Based on Canonical Polyadic Decomposition, *The Journal of Chemical Physics* **160**, 64109 (2024).
- [97] S. Manzhos and T. J. Carrington, Neural Network Potential Energy Surfaces for Small Molecules and Reactions, *Chem. Rev.* **121**, 10187 (2021).
- [98] E. Stoudenmire and D. J. Schwab, Supervised Learning with Tensor Networks, in *Advances in Neural Information Processing Systems*, Vol. 29 (Curran Associates, Inc., 2016).
- [99] J. Ku, A. Kamath, T. J. Carrington, and S. Manzhos, Machine Learning Optimization of the Collocation Point Set for Solving the Kohn–Sham Equation, *J. Phys. Chem. A* **123**, 10631 (2019).
- [100] D. P. Kingma and J. Ba, Adam: A Method for Stochastic Optimization, (2017).
- [101] G. Bécigneul and O.-E. Ganea, Riemannian Adaptive Optimization Methods, (2019).
- [102] M. Fishman, S. White, and E. M. Stoudenmire, The ITensor Software Library for Tensor Network Calculations, *Scipost Physics Codebases* **4** (2022).

- [103] J. Behler and M. Parrinello, Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007).
- [104] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs, Crystal Structure of an Integral Membrane Light-Harvesting Complex from Photosynthetic Bacteria, *Nature* **374**, 517 (1995).
- [105] L. Cupellini, S. Jurinovich, M. Campetella, S. Caprasecca, C. A. Guido, S. M. Kelly, A. T. Gardiner, R. Cogdell, and B. Mennucci, An Ab Initio Description of the Excitonic Properties of LH2 and Their Temperature Dependence, *J. Phys. Chem. B* **120**, 11348 (2016).
- [106] M. F. Shibl, J. Schulze, M. J. Al-Marri, and O. Kühn, Multilayer-MCTDH Approach to the Energy Transfer Dynamics in the LH2 Antenna Complex, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 184001 (2017).
- [107] E. M. Stoudenmire and S. R. White, Minimally Entangled Typical Thermal State Algorithms, *New J. Phys.* **12**, 55026 (2010).
- [108] A. G. Redfield, The Theory of Relaxation Processes*, *Advances in Magnetic and Optical Resonance* **1**, 1 (1965).
- [109] R. K. Wangsness, The Dynamical Theory of Nuclear Induction, *Phys. Rev.* **89**, 728 (1953).
- [110] J. M. Radcliffe, Some Properties of Coherent Spin States, *J. Phys. A: Gen. Phys.* **4**, 313 (1971).
- [111] T. P. Fay, L. P. Lindoy, and D. E. Manolopoulos, Spin Relaxation in Radical Pairs from the Stochastic Schrödinger Equation, *The Journal of Chemical Physics* **154**, 84121 (2021).
- [112] T. P.-Fay, L. P.-Lindoy, D. E.-Manolopoulos, and P. J.-Hore, How Quantum Is Radical Pair Magnetoreception?, *Faraday Discussions* **221**, 77 (2020).
- [113] A. Schweiger and G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford University Press, 2001).
- [114] L. M. Antill and E. Vatai, RadicalPy: A Tool for Spin Dynamics Simulations, *J. Chem. Theory Comput.* **20**, 9488 (2024).

- [115] K. Schulten and P. G. Wolynes, Semiclassical Description of Electron Spin Motion in Radicals Including the Effect of Electron Hopping, *The Journal of Chemical Physics* **68**, 3292 (1978).
- [116] D. E. Manolopoulos and P. J. Hore, An Improved Semiclassical Theory of Radical Pair Recombination Reactions, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 124106 (2013).
- [117] A. M. Lewis, D. E. Manolopoulos, and P. J. Hore, Asymmetric Recombination and Electron Spin Relaxation in the Semiclassical Theory of Radical Pair Reactions, *The Journal of Chemical Physics* **141**, 44111 (2014).
- [118] T. Ritz, R. Wiltschko, P. J. Hore, C. T. Rodgers, K. Stapput, P. Thalau, C. R. Timmel, and W. Wiltschko, Magnetic Compass of Birds Is Based on a Molecule with Optimal Directional Sensitivity, *Biophysical Journal* **96**, 3451 (2009).
- [119] P. J. Hore and H. Mouritsen, The Radical-Pair Mechanism of Magnetoreception, *Annual Review of Biophysics* **45**, 299 (2016).
- [120] H. G. Hiscock, S. Worster, D. R. Kattinig, C. Steers, Y. Jin, D. E. Manolopoulos, H. Mouritsen, and P. J. Hore, The Quantum Needle of the Avian Magnetic Compass, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 4634 (2016).
- [121] K. Maeda, A. J. Robinson, K. B. Henbest, H. J. Hogben, T. Biskup, M. Ahmad, E. Schleicher, S. Weber, C. R. Timmel, and P. J. Hore, Magnetically Sensitive Light-Induced Reactions in Cryptochrome Are Consistent with Its Proposed Role as a Magnetoreceptor, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 4774 (2012).
- [122] J. Xu et al., Magnetic Sensitivity of Cryptochrome 4 from a Migratory Songbird, *Nature* **594**, 535 (2021).
- [123] J. Gravell et al., Spectroscopic Characterization of Radical Pair Photochemistry in Nonmigratory Avian Cryptochromes: Magnetic Field Effects in GgCry4a, *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 24286 (2025).
- [124] B. D. Zoltowski et al., Chemical and Structural Analysis of a Photoactive Vertebrate Cryptochrome from Pigeon, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116**, 19449 (2019).

- [125] F. Neese, The ORCA Program System, *Wires Computational Molecular Science* **2**, 73 (2012).