

これまでとの考え方がまったく違う変分法を紹介する。これは私の研究テーマの一つでもある。 N 電子系について、波動関数と同じだけの情報量を持った基本変数は二次の縮約密度行列 (2-RDM) である。これを用いてより簡単な量子化学、物理の方法を構築したい、というのがモチベーションである。キーワードは N -representability 条件、半正定値計画法である。この条件は物理、化学における基礎的な条件であり、化学以外の方、たとえば物性物理を専門にする人にも興味を持ってもらえることを期待している。

また、密度汎関数法は、電子密度汎関数の形が複雑で、しかも電子にしか通用しない。汎関数も結局 N -representability の理論の枠内におさまる。さらに縮約密度行列変分法についてはどのようなハミルトニアン (物理、化学とわず) にも使うことができる。文献: J. Chem. Phys. 114, 8282 (2001); M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, K. Fujisawa, "Variational calculations of fermion second-order reduced density matrices by semidefinite programming algorithm".

1 縮約密度行列の黎明期の話

縮約密度行列は 1930 年頃、Dirac が Hartree-Fock 方程式を解くときに使ったのが初めてである。この時は今でいう一次の密度行列 (1-RDM) が定義された。その後、伏見康治によって一般の次数の縮約密度行列が定義された (1940)。太平洋戦争の折り、この結果は欧米ではまったく知られず、この後 Löwdin, Mayer (1955) によって独立に二次の縮約密度行列 (2-RDM) を使った多体の量子力学が構築できる、とした。Mayer, Tredgold や他の人たちは実際に計算までしたがあまり良くない結果を得た。Coulson (1960) が 2-RDM を基礎とした量子化学を作るべきだと紹介し、研究が一時的に広く行われたようであるが、数値計算はあまりうまくゆかなかった。こころ辺が黎明期の話だと思う。

2 密度行列の定義とエネルギーの評価

第二量子化した表示では、ハミルトニアン H は、 T, W を一体、二体部分、 $\{\phi_i\}_{i=1\dots\infty}$ を分子軌道、 a, a^\dagger を生成、消滅演算子としたとき、

$$H = \sum_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \phi_i \phi_j | W | \phi_k \phi_l \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (1)$$

となる。状態 $|\Psi\rangle$ でのエネルギー表現を求めると、

$$\begin{aligned} E &= \sum_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle \phi_i \phi_j | W | \phi_k \phi_l \rangle \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle \gamma_j^i + \sum_{ijkl} \langle \phi_i \phi_j | W | \phi_k \phi_l \rangle \Gamma_{kl}^{ij} \\ &= \sum_{ij} T_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{ki}^{ij} \Gamma_{kl}^{ij} \end{aligned}$$

また、 $T_j^i = \langle \phi_i | T | \phi_j \rangle$, $W_{kl}^{ij} = \langle \phi_i \phi_j | W | \phi_k \phi_l \rangle$ とした。ここで、1-RDM γ , 2-RDM Γ を定義する。

$$\begin{aligned} \gamma_j^i &= \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle \\ \Gamma_{kl}^{ij} &= \frac{1}{2} \langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle \end{aligned}$$

つまり、1-RDM, 2-RDM を使えば、エネルギーを計算できることがわかる。

$$E = \sum_{ij} T_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{kl}^{ij} \Gamma_{kl}^{ij}$$

なお、この定義は、座標表示による定義と等価である。

$$\begin{aligned} \gamma(1|1') &= N \int d\mu \Psi(1, 2, 3, \dots, N) \Psi^*(1', 2, 3, \dots, N) \\ \Gamma(12|1'2') &= N C_2 \int d\mu \Psi(1, 2, 3, \dots, N) \Psi^*(1', 2', 3, \dots, N) \end{aligned}$$

3 基底状態に対する変分法

基底状態のエネルギーを求めようとするれば、1-RDM, 2-RDM を変数とし、エネルギー表現を最小化すればよい。

$$\begin{aligned} E &= \min_{\langle \Psi | \Psi \rangle = 1} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ E &= \min_{\gamma, \Gamma} \left\{ \sum_{ij} T_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{kl}^{ij} \Gamma_{kl}^{ij} \right\} \end{aligned}$$

このエネルギー汎関数は 1, 2-RDM に対する線形汎関数であり、最小化はとても簡単である。最適化の分野から見れば、無限個の線形不等式からなる線形計画を解くことに帰着する。多くの研究が 1950-60 年代にされたが、芳しい結果をあげなかった。厳密解と比較してとても低いエネルギーを与えたのである (ここは注意すべし。通常の変分法は上界を与え、この変分法は下界を与える)。定式化としては Schrödinger 方程式と等価なので、 γ, Γ の変分領域に問題があるということは、研究者の中での共通の認識としてあった。何らかの条件を γ, Γ につけなくてはならない。これは現在 N -representability 条件と言われているものである。

4 N -representability 条件とは

γ, Γ に対応する波動関数が存在するか、ということが問題となる。そうでない 1, 2-RDM は物理的に意味がない。1963 年に Coleman が N -representability 条件という言葉を作った。この条件を満たすと 1, 2-RDM は対応する波動関数 $|\Psi\rangle$ または密度行列 $|\Psi\rangle\langle\Psi|$ を持つ (ということにする)。波動関数は純粋状態といわれ、その理由で pure representability 条件と呼ぶ。密度行列で記述される場合は、混合状態と呼ばれ、この場合は ensemble representability 条件と呼ばれる。ensemble のほうが簡単かつ pure に言及することはあまりないので、これからは N -representability 条件と言えば ensemble のほうをさすことにする。

$$\begin{aligned} \gamma(1|1') &\rightarrow \Psi(1, 2, 3, \dots, N) \text{ or } |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ \Gamma(12|1'2') &\rightarrow \Psi(1, 2, 3, \dots, N) \text{ or } |\Psi\rangle\langle\Psi| \end{aligned}$$

Pauli の原理より、電子の波動関数は粒子の入れ替えによって符号がでることを思い出すと

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi(1, 2, 3, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (2)$$

2-RDM にどのような条件が加えられるかはそんなに自明ではない。

5 知られている N -representability 条件

5.1 完全な 1-RDM の N -representability 条件

1-RDM の完全な N -representability 条件は知られている。

- 1-RDM γ_1 を対角化し、その対角要素が 0 から 1 の間にあれば良い。

電子は一つの軌道をつつまでしか占有できないということを主張する。Pauli の排他原理にも似ており、比較的直感的な結果である。ただしこれだけではまったく足りない。

5.2 完全な 2-RDM の N -representability 条件

2-RDM の完全な N -representability 条件は、陽な形では解っていないが、計算量は解っている。「ある 2-RDM は N -representable か」を判定するアルゴリズムは、QMA-complete という計算量のクラスに属する。つまり量子コンピュータでも効率的には計算できない。古典的なコンピュータ上では NP-hard である。つまり、完全な条件を求めることに情熱を燃やすのは無意味であろう、ということである。この理由の一つには、巡回セールスパーソン問題をハミルトニアンを使って、ある多体のハミルトニアンの基底状態を求めるという問題に帰着させることができる、というのを思えばよいかもしれない。一般的なハミルトニアンに対する基底状態の問題はむつかしい問題を含んでいるのである。ちなみに初期値つまり Hartree-Fock 状態が求まっている場合に fullCI を効率よく解く方法はある (Science 2005)。トリックは Hartree-Fock 状態のエネルギーが非常に良いということである。Hartree-Fock 状態を厳密に求めるという問題は実は NP-hard なのであるが、量子化学的問題は経験的に多項式程度の時間で求められる。

もし厳密解を得たいのであれば、2-RDM の N -representability 条件をすべて知らねばならない。つまりその中に意中のハミルトニアンはあり、求めたい答えを事前に知っている必要がある。

5.3 近似的な 2-RDM の N -representability 条件

厳密な 2-RDM の N -representability 条件は知っても無意味であり、物理的、化学的な近似条件を模索するのに意味があると私は考える。

5.3.1 2次から1次へのトレース条件

2-RDM から 1-RDM への積分 (トレース) が一致することも N -representability 条件の一つであり、重要である。

$$\gamma_j^i = \frac{2}{N-1} \sum_k \Gamma_{jk}^{ik} \quad (3)$$

5.3.2 半正定値性型の N -representability 条件について

行列 X が半正定値とは、 X の固有値がすべて 0 以上の場合をいう。そのような演算子は簡単に作れる。

$$X = A^\dagger A$$

$A = \sum c_i a_i^\dagger$ などととると、1-, 2-RDM のみから半正定値な演算子達を何通りか作れる。以下がその例となる。

- P -条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi \rangle$ は半正定値である。
- Q -条件: $\langle \Psi | a_i a_j a_l^\dagger a_k^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値である。
- G -条件: $\langle \Psi | a_i a_j^\dagger a_k a_l^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値である。
- $T1$ -条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger a_n a_m a_l + a_n a_m a_l a_i^\dagger a_j^\dagger a_k^\dagger | \Psi \rangle$ は半正定値である。
- $T2$ -条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_n^\dagger a_m a_l + a_n^\dagger a_m a_l a_i^\dagger a_j^\dagger a_k | \Psi \rangle$ は半正定値である。
- $T2'$ -条件: $\langle \Psi | a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_n^\dagger a_m a_l + a_n^\dagger a_m a_l a_i^\dagger a_j^\dagger a_k + a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle$ は半正定値である。

$T1, T2'$ は、2004 に導かれた。他の条件は古くから知られている。

さて、2-RDM が P, Q 条件を満たすと、トレースをとってできた 1-RDM は N -representable である。これはかなり強い条件に見える。Coleman はこれを十分だと思ったようだ。しかし実際はまったく足りない。特に化学系では実用的に G -条件は重要であった。理論的には BCS 波動関数を N 体の空間に射影した AGP (Antisymmetrized geminal power) 波動関数を基底状態にもつ Hamiltonian に関係している。

6 N -representability の必要条件を用いた変分法

必要条件を用いた変分法は古くから行われており、1970 年代には Be 原子に適用して非常に良い結果を与えた。しかし原子核の問題に適用し、低すぎるエネルギーを与え、これが研究者のモチベーションを下げた。以来変分法の研究はストップした。

私は原子核は相関が強すぎるが、化学の系では相関はそんなに強くないかもしれないと思って研究をはじめた。結局解くべき問題は

$$E = \min_{\gamma, \Gamma \in \mathcal{E}} \left\{ \sum_{ij} T_j^i \gamma_j^i + \sum_{ijkl} w_{kl}^{ij} \Gamma_{kl}^{ij} \right\}$$

\mathcal{E} は必要条件を用いたという意味で近似 N -representability 条件を満たす、1-, 2-RDM の集合である。

さて変分条件を思いつくままに、

- P, Q, G -条件
- 密度行列の反対称性、エルミート性、2次から1次へのトレース条件。
- 電子数、 N_α 電子数、スピン量子数、スピンの z 方向の量子数。

などを挙げてみる。密度行列に関する線形条件、または、半正定値条件となっている。これらはすべて重要である。

6.1 半正定値計画法

1995年くらいから、数理計画の分野で半正定値計画問題 (Semidefinite programming) を解くプログラムが整備されてきた。特に SDPA, SDPA-PARA が高速かつ正確な解をだすので有名で幅広く使われている。これは、線形計画法を拡張した方法である。線形計画の等式標準型とその双対問題は

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{主問題} & \text{minimize:} \quad a_0 \bullet x \\ & \text{s.t.:} \quad a_i \bullet x = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \\ & \quad \quad \quad R^n \ni x \geq 0 \\ \text{双対問題} & \text{maximize:} \quad \sum_{i=1}^m b_i z_i \\ & \text{s.t.:} \quad \sum_{i=1}^m a_i z_i + y = a_0 \\ & \quad \quad \quad R^n \ni y \geq 0 \end{array} \right.$$

である。 a_i は n 次元ベクトルの定数、 x は n 次元ベクトルの変数、 b は m 次元ベクトルの定数、 y は n 次元ベクトルの変数である。 $x \bullet y$ は内積である。半正定値計画の等式標準型とその双対問題は

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{主問題} & \text{minimize:} \quad A_0 \bullet X \\ & \text{s.t.:} \quad A_i \bullet X = b_i \quad (i = 1, 2, \dots, m) \\ & \quad \quad \quad S^n \ni X \succeq 0 \\ \text{双対問題} & \text{maximize:} \quad \sum_{i=1}^m b_i z_i \\ & \text{s.t.:} \quad \sum_{i=1}^m A_i z_i + Y = A_0 \\ & \quad \quad \quad S^n \ni Y \succeq 0 \end{array} \right.$$

と表される。 A_i は $n \times n$ の (定数) 対称行列、 X は $n \times n$ の (変数) 対称行列、 b は m 次元ベクトルの定数、 Y は $n \times n$ の変数対称行列である。 $X \bullet Y$ は行列の内積 $\sum X_{ij} Y_{ij}$ である。違いを見ると、 x はベクトルだったが、 X は対称行列である。 x の非負条件は X の半正定値条件になる。線形計画は半正定値計画法に含まれている。

双対定理を紹介しよう。半正定値計画問題に、内点実行可能解が存在すると仮定する。このとき、

- 半正定値計画に最適解が存在する
- 半正定値計画の実行可能解が (X^*, Y^*, z^*) が最適解であるための必要十分条件は、主問題と双対問題の目的関数値が一致することである。

$$X^* \bullet Y^* = A_0 \bullet X^* - \sum_{i=1}^m b_i z_i^* = 0$$

(実は現在使っている量子化学への定式化の一つでは、内点実行可能解が存在せず、この定理は厳密には成立しない。しかし計算機上では問題なく解けている)。結局、研究者達は半正定値計画問題をそれとは知らずに解いてきたわけであるが、ヒューリスティックに解いており、最小値の妥当性についてはまったく検討されてこなかった。そもそもそのような理論的なフレームワークもなかったわけなので当然である。

これと同時に重要なのが、主双対内点法および、探索方向であるがここではふれない。局所的な収束性もよく知られている。内点実効可能解で、中心パスに十分近いとすると、主双対ギャップが ϵ 以下になるようにするには、 $O(\sqrt{n} \log(X^0 \bullet Y^0 / \epsilon))$ 回の反復があればよい。

他の方法では必ずしも反復回数は分っていないものもある。例えば Monteiro-Bruner の方法では、経験的に収束回数はギャップの逆数の指数関数くらいのオーダーになる。途中でほとんど収束し、反復が止まってしまったように見えることもあり、精密な解を求めるのは困難である。

6.2 量子化学の問題を半正定値計画の標準型に直す

量子化学の問題は半正定値計画問題の標準型、主問題および双対問題どちらにも直せるが、理解しやすいのは主問題での定式化である。主問題で定式化されれば、自動的に双対問題でも定式化されるので、主問題のみを考えれば良い。変数は 2-RDM とし、電子数などは線形拘束条件に入る。P 条件は半正定値条件そのままなので、残り、Q, G などと連立させるのが課題となる。

連立させるアイデア自身は簡単なのであるが、数式は複雑になるため、似たような問題の定式化を行い、エッセンスだけ説明する。詳しくは原論文を参照してほしい。

まず、2 電子系の場合。H を A_0 と思って、X を 2-RDM だと思えば良い。2 電子系の場合 P 条件は完全な N -representability 条件であるので、連立を考えなくともよい。最後に線型拘束条件を一本、 $A_1 \bullet X = N(N-1)/2$ を入れれば代入できる。

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{主問題} & \text{minimize:} \\ & H \bullet X \\ & \text{s.t.:} \quad A_1 \bullet X = N(N-1)/2 \\ & X \succeq 0 \end{array} \right.$$

次に、行列 X の固有値を、0 以上 1 以下にする、ということ定式化してみよう。この固有値に関する拘束は $X \succeq 0, I - X \succeq 0$ と二つの行列の半正定値条件と等価である。トレースは N とする。1-RDM に関する変分法と思ってよい。

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{主問題} & \text{minimize:} \\ & H \bullet X \\ & \text{s.t.:} \quad A_1 \bullet X = N \\ & X \succeq 0, I - X \succeq 0 \end{array} \right.$$

のように定式化した。これは半正定値計画の標準形式の主問題において、 $X \succeq 0$ だけでなく $I - X \succeq 0$ がはいる。二つの行列の半正定値条件は取り扱えないので、標準型になおさねばならない。このために、新しく変数 \tilde{X} を用意し、

$$\tilde{X} = \begin{pmatrix} X & 0 \\ 0 & \bar{X} \end{pmatrix} \quad (4)$$

とする。 $\bar{X} = I - X$ となるように拘束条件を入れる。要素間では、 $(\bar{X})_{ij} = \delta_{ij} - (X)_{ij}$. $\tilde{X} \bullet A = a$ のような拘束条件しか入れられないため、 i, j 要素のみ 1 という E_{ij} という行列を考えればよい。 $X \bullet (-E_{ij}) = -(X)_{ij} = \delta_{ij}$ となるようにすれば、各要素に線型拘束行列を割り当ててやることで可能となる。

これを踏まえ、P, Q, G 条件を具体的に計算するには、

$$\begin{pmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & G \end{pmatrix} \quad (5)$$

と対角的に並べ、 $Q_{kl}^{ij} = \Gamma_{kl}^{ij} + \gamma_k^i \delta_l^j + \gamma_l^j \delta_k^i - \gamma_k^j \delta_l^i - \delta_l^j \gamma_k^i + \delta_k^i \delta_l^j - \delta_k^j \delta_l^i$ などを線型拘束条件として導入する。詳細は論文を参照のこと

7 数値結果

次のページに数値結果を示す。

表 1: 基底状態のエネルギーを fullCI, PQG, PQGT1T2', CCSD(T), SDCI, and Hartree-Fock で計算した。相関エネルギー (Hartree-Fock で 0% fullCI で 100% for fullCI) もパーセントで示した。

System	State	Basis	r	$N(N_\alpha)$	$2S+1$	ΔE_{PQG}	$\Delta E_{PQGT1T2'}$	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔE_{SDCI}	ΔE_{HF}	E_{FCI}
C	3P	double- ζ	20	6(4)	3	-0.0039 107.5	-0.0001 100.1	+0.00016 99.69	+0.00109 97.90	+0.05202 0	-37.73653 100
N	4S	double- ζ	20	7(5)	4	-0.0024 104.9	-0.0000 100.0	+0.00007 99.86	+0.00075 98.44	+0.04817 0	-54.44256 100
O	3P	double- ζ	20	8(5)	3	-0.0120 117.4	-0.0002 100.4	+0.00009 99.87	+0.00170 97.54	+0.06905 0	-74.86959 100
Ne	1S	double- ζ	20	10(5)	1	-0.0067 105.8	-0.0001 100.1	-0.00005 100.04	+0.00419 96.40	+0.11645 0	-128.63881 100
LiF	$^1\Sigma^+$	STO-6G	20	12(6)	1	-0.0016 102.3	-0.0002 100.3	-0.00083 101.17	+0.01199 83.03	+0.07067 0	-106.44379 100
BH	$^1\Sigma^+$	double- ζ	24	6(3)	1	-0.0065 108.8	-0.0001 100.1	+0.00030 99.60	+0.00336 95.45	+0.07398 0	-25.18765 100
CH	$^2\Pi_r$	double- ζ	24	7(4)	2	-0.0126 115.9	-0.0003 100.4	+0.00031 99.60	+0.00304 96.15	+0.07895 0	-38.33735 100
NH	$^1\Delta$	double- ζ	24	8(4)	1	-0.0174 115.1	-0.0004 100.4	+0.00437 96.20	+0.01567 86.37	+0.11495 0	-54.96440 100
NH	$^3\Sigma^-$	double- ζ	24	8(5)	3	-0.0098 111.4	-0.0001 100.2	+0.00021 99.75	+0.00243 97.15	+0.08526 0	-55.03614 100
HF	$^1\Sigma^+$	double- ζ	24	10(5)	1	-0.0116 108.4	-0.0003 100.2	+0.00032 99.77	+0.00615 95.56	+0.13832 0	-100.16029 100
F ⁻	1S	DZ+d	26	10(5)	1	-0.0120 107.8	-0.0003 100.2	+0.00067 99.57	+0.00956 93.80	+0.15427 0	-99.59712 100
P	4S	6-31G	26	15(9)	4	-0.0008 104.2	-0.0000 100.1	+0.00003 99.86	+0.00022 98.85	+0.01908 0	-340.70802 100
H ₂ O	1A_1	double- ζ	28	10(5)	1	-0.0187 112.7	-0.0004 100.3	+0.00055 99.63	+0.00760 94.81	+0.14645 0	-76.15576 100

8 まとめ

エネルギーの下界がでるちょっと変わった変分法を紹介した。この研究は二つの主題からなる。(1) 理論的なもの: N -representability 条件をもとめる。(2) 数値計算的なもの: 巨大な半正定値計画問題を解く。

これまでの応用結果はますますよかった。化学的な系について、CCSD(T) くらいの結果がでる。ただ、分子系のハミルトニアンについて、一般に size-consistency は満たさないし、size-extensivity も満たさないので大きな系への適用はできないかもしれない。ほとんど満たすような結果も多い。この問題と同時に、大きな半正定値計画への拡張は今後の課題である。また少しずつ N -representability 条件が破綻する系も見つかった。

定式化は完全に一般なので、量子化学以外の系にも使える。示さなかったが 1d Hubbard model についても良い結果が得られている。

N -representability 条件は物理、化学にとって、基本的かつ本質的な条件であるので研究をするのは大変重要である。2-RDM の representability か判断する問題の計算量は NP-hard であるが、これは不思議ではないと思う。自然は基底状態を見つけるという計算を行っているとするれば、ガラスはいつまでたっても結晶化しない。基底状態を求めるのは自然でさえとても時間がかかるものなのかもしれない。

N -representability 条件は物理的、化学的な意味についてほとんど知られておらず、これからの研究で理解が進む事を期待している。 N -representability 条件は量子情報の分野で研究されている Quantum marginal problem と同じ問題であることが知られている。こちらの方向での理解も、理論および応用面で役に立つと思われる。

残念ながらまだ伝統的な手法と比べ、様々な点で不利であり、未だ本質的に科学には貢献できてい

ないのは残念である。

多くの関連する研究を授業という時間の関係で取り上げられなかった。私に変分法を行おうとしたのは単純な動機からではない。自分も含め、様々なトライアンドエラーがあり、紆余曲折をへてたどりついた。興味を持った人はどうか、研究をしてみて欲しい。新しい知見で物事を眺めると何かでてくるかもしれない。