

# 量子モンテカルロ法

齊藤

May 10, 2019

- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3

- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3

# 目的

シュレディンガー方程式を解いて、調和振動子ポテンシャルや水素原子などの基底状態・励起状態のエネルギーを求めたい。

- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3

## シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) \quad (1)$$

$\tau = \frac{it}{\hbar}$  と変数変換すると、

## 虚時間のシュレディンガー方程式

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - V(x) \Psi(x, \tau) \quad (2)$$

これは、

## 拡散方程式

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \quad (3)$$

似ていることがわかる。

拡散方程式を解く手法が使える。

拡散方程式を解く手法の一つであるランダムウォークを用いる。

### ランダムウォーク

粒子を空間上に配置し、粒子をランダムに動かすことで系の状態を発展させ、定常状態にする。

→ 定常状態のエネルギーを求める。

### 例:室温

空気中の分子が温度によってランダムに動くことによって、熱が拡散していく。

→ 十分に拡散すると最終的に室温は一定になる。(定常状態)

式を観察すると、

### 虚時間のシュレディンガー方程式

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - V(x) \Psi(x, \tau)$$

- 右辺第1項は粒子の拡散 (拡散過程)
- 右辺第2項はポテンシャル  $V$  の符号によって粒子が増減 (分岐過程)

を表している。



- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法  
準備  
アルゴリズム
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3

# 準備

シュレディンガー方程式の一般解は虚時間に対して、

$$\Psi(x, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(x) e^{-E_n \tau} \quad (4)$$

ここで、エネルギーは

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (5)$$

なので、 $\tau \rightarrow \infty$  では  $c_0$  の項が支配的になる。

$$\Psi(x, \tau \rightarrow \infty) \approx c_0 \phi_0(x) e^{-E_0 \tau} \quad (6)$$

しかし、 $E_0 \neq 0$  なので、 $\tau \rightarrow \infty$  で  $\Psi$  が 0 もしくは  $\infty$  になってしまふ。→ ととてもまずい。

$E_0 - V_{ref} \approx 0$  になるような  $V_{ref}$  を用意する。  
すると、 $V(x) \rightarrow V(x) - V_{ref}$  とシフトするので  
(4) は

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, \tau)}{\partial x^2} - [V(x) - V_{ref}] \Psi(x, \tau) \quad (7)$$

(6) は

$$\Psi(x, \tau \rightarrow \infty) \approx c_0 \phi_0(x) e^{-(E_0 - V_{ref})\tau} \quad (8)$$

となる。

(7) の両辺を  $x$  で積分する。 $\frac{\partial \Psi}{\partial x}$  は  $|x| \rightarrow \infty$  で消えるので  
 $\int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx = 0$  より、

$$\int \frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} dx = - \int V(x) \Psi(x, \tau) dx + V_{ref} \int \Psi(x, \tau) dx \quad (9)$$

(8) を  $\tau$  で微分すると、

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = -(E_0 - V_{ref}) \Psi(x, \tau) \quad (10)$$

(10) を (9) に代入すると、

$$E_0 = \frac{\int V(x) \Psi(x, \tau) dx}{\int \Psi(x, \tau) dx} \quad (11)$$

を得る。

ここで、 $\Psi(x, \tau)dx$  と点  $x$  での粒子の密度を関係付ける。  
時刻  $\tau$  で位置  $x_i$  に存在する粒子の数を  $n_i$  とすれば

$$E_0 = \langle V \rangle = \frac{\sum_i n_i V(x_i)}{\sum_i n_i} \quad (12)$$

つまり、全粒子数を  $N$  とすると、

$$E_0 = \langle V \rangle = \frac{1}{N} \sum_i n_i V(x_i) \quad (13)$$

となる。

# アルゴリズム

## ① 初期化

- $N_0$  個の粒子を初期値  $x_i$  にランダムに置く。
- $V_{ave} = V_{ref} = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} V(x_i)$  を計算。

## ② 全ての粒子について

- 参照エネルギー  $V_{ref} = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} V(x[i])$  を計算。
- 粒子をランダムに  $\Delta s$  だけ移動 (拡散) させる。  
 $x[i] = x[i] \pm \Delta s$
- $\Delta V = V(x_i) - V_{ref}$  を計算。  $r$  を単位区間  $[0, 1]$  の乱数とする。  
IF  $\Delta V > 0$  and  $r < \Delta V \Delta \tau$   
その粒子を取り除く。  
ELSE IF  $\Delta V < 0$  and  $r < -\Delta V \Delta \tau$   
粒子を 1 個同じ位置に追加する。  
END IF

**③**  $V_{ave}$  と  $V_{ref}$  の更新

$$V_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i n_i V(x_i)$$

$$V_{ref} = V_{ave} - \frac{a}{N_0 \Delta \tau} (N - N_0)$$

**④** 上記 2 と 3 が  $V_{ave}$  がある値で不規則なゆらぎを示すまで繰り返す。**⑤**  $V_{ave}$  の平均を取ることで基底状態のエネルギーを求めることができる。

ここで、 $\hbar = m = 1$  という単位系を採用し、 $(\Delta s)^2 = 2D\Delta\tau$  ( $\tau \ll 1$ )  
また、 $N$  は上記 2 によって増減した後の粒子数であり、 $a$  は粒子数  $N$  が一定になるように調整するためのパラメーターである。

- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
  - 準備
  - アルゴリズム
  - 問題点
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3



# 準備

ハミルトニアン  $\hat{H}$  を  $V_{ref}$  だけシフトさせておくと

$$\hat{H} - V_{ref} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - V_{ref} \quad (14)$$

## 虚時間のシュレディンガー方程式

$$\frac{\partial \Psi(x, \tau)}{\partial \tau} = -(\hat{H} - V_{ref})\Psi(x, \tau)$$

この解は形式的に

$$\Psi(x, \tau) = e^{-(\hat{H} - V_{ref})\tau} \Psi(x, 0) \quad (15)$$

となる。

つまり、 $e^{-(\hat{H} - V_{ref})\tau}$  が波動関数に作用することで時間を  $\tau$  だけ進めることがわかる。

この  $e^{-(\hat{H}-V_{ref})\tau}$  を Green 関数 (伝達関数) と呼び、 $G(\tau) = e^{-(\hat{H}-V_{ref})\tau}$  とかく。

演算子の指数関数は、行列の指数関数を意味する。

というのも、量子力学において演算子は無限次元のベクトル (波動関数) に作用する無限次元の行列と考えられるため。

### 行列の指数関数

$$e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A^k = E + A + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \cdots \quad (16)$$

また、 $G$  は

$$\Psi(x', \tau) = \int G(x', x, \tau) \Psi(x, 0) dx \quad (17)$$

とも定義される。

$$G(x', x, \tau) = G(x, x', \tau) \quad (18)$$

を満たす。(位置について対称)

$\hat{H}$  の中にある運動エネルギー演算子  $\hat{T}(= \frac{\hat{p}^2}{2m}, \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$  とポテンシャルエネルギー演算子  $\hat{V} = \frac{V(x') + V(x)}{2}$  が互いに非可換であるため、演算子の指数関数の計算が困難。  
そのため

### 鈴木・トロッターの分解公式

$$G_{diff} = e^{-\hat{T}\Delta\tau} \quad (19)$$

$$G_{branch/2} = e^{-\frac{1}{2}(\hat{V} - V_{ref})\Delta\tau} \quad (20)$$

$$G(\tau) = G_{branch/2} G_{diff} G_{branch/2} \quad (21)$$

を用いる。

$G_{diff}$  が拡散過程、 $G_{branch/2}$  が分岐過程を表す。

つまり、 $G$  は分岐 → 拡散 → 分岐の流れを表している。

$G_{diff}$  は

$$\frac{\partial G_{diff}}{\partial \tau} = -\hat{T}G_{diff} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 G_{diff}}{\partial x^2} \quad (22)$$

$G_{branch/2}$  は

$$\frac{\partial G_{branch/2}}{\partial \tau} = -\frac{1}{2}(\hat{V} - V_{ref})G_{branch/2} \quad (23)$$

の微分方程式を満たす。

これらの解は

$$G_{diff}(x', x, \Delta\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta\tau}} e^{-\frac{(x'-x)^2}{4D \Delta\tau}} \quad (24)$$

$$G_{branch/2}(x', x, \Delta\tau) = e^{-(\frac{1}{2}[V(x)+V(x')]-V_{ref})\Delta\tau} \quad (25)$$

ただし、 $D = \frac{\hbar^2}{2m}$  である。

# アルゴリズム

## ① 初期化

- $N_0$  個の粒子を初期値  $x_i$  にランダムに置く。
- $V_{ave} = V_{ref} = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} V(x_i)$  を計算。

## ② 全ての粒子について

- 分散  $2D\tau$ 、平均 0 のガウス分布から乱数  $r$  を生成する。
- $x_i = x_i + r$  と位置を更新する。 ( $G_{diff}$  による拡散過程に対応)
- $w(x \rightarrow x', \tau) = G_{branch/2}(x', x, \Delta\tau)$  を計算する。
- 単位区間  $[0, 1]$  から乱数  $r$  を生成する。  $w + r$  の整数部分を  $w'$  とする。

IF  $w' > 1$

粒子を  $w' - 1$  個同じ位置に追加する。

ELSE IF  $w' == 1$

粒子数に変化なし。

ELSE

その粒子を取り除く。

(分岐過程に対応)

END IF

③  $V_{ave}$  と  $V_{ref}$  の更新

$$V_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i n_i V(x_i)$$

$$V_{ref} = V_{ave} - \frac{a}{N_0 \Delta \tau} (N - N_0)$$

④ 上記 2 と 3 を繰り返し、 $V_{ave}$  の平均を取ることで基底状態のエネルギーを求めることができる。

同様に、 $\hbar = m = 1$  という単位系を採用し、 $(\Delta s)^2 = 2D\Delta\tau$  ( $\tau \ll 1$ )  
また、 $N$  は上記 2 によって増減した後の粒子数であり、 $a$  は粒子数  $N$  が一定になるように調整するためのパラメーターである。

# 問題点

分岐過程において、(25) より

$$G_{branch/2}(x', x, \Delta\tau) = e^{-(\frac{1}{2}[V(x)+V(x')]-V_{ref})\Delta\tau}$$

この

$$V(x) + V(x') \quad (26)$$

部分に問題がある。

ポテンシャルが負に大きくなる場合に、粒子の複製数が非常に大きくなってしまう。(例:電子が原子核に近づいた時のクーロンポテンシャル)

→ 重み付き標本抽出を導入することで改善できる。



- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2**  
重み付き標本抽出の導入の準備  
アルゴリズム
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3

# 重み付き標本抽出の導入の準備

- 試行関数  $\Psi_T(x)$  を導入することで、粒子が  $V(x)$  のより重要な方向に動くようにする。

$$f(x, \tau) = \Psi(x, \tau) \Psi_T(x) \quad (27)$$

を導入する。

これは、微分方程式

$$\frac{\partial f(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - D \frac{\partial [f(x, \tau) F(x)]}{\partial x} - (E_L(x) - V_{ref}) f(x, \tau) \quad (28)$$

を満たす。

$E_L(x)$  は局所エネルギー

$$E_L(x) = \frac{\hat{H} \Psi_T}{\Psi_T} = V(x) - \frac{D}{\Psi_T} \frac{\partial^2 \Psi_T}{\partial x^2} \quad (29)$$

$F(x)$  は

$$F(x) = \frac{2}{\Psi_T} \frac{\partial \Psi_T}{\partial x} \quad (30)$$

この  $F$  によって粒子が  $|\Psi_T|^2$  の領域から離れていくこと (ドリフト) を意味している。

このドリフト項を組み込むと、

$$G_{diff}(x', x, \Delta\tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta\tau}} e^{-\frac{(x' - x - d\tau F(x))^2}{4D \Delta\tau}} \quad (31)$$

となるが、 $x$  と  $x'$  の対称性を崩してしまう。

→ 位置の更新がおかしくなってしまう。

そのため、位置の更新にメトロポリス・アルゴリズムを組み込むことで修正する。

位置の更新を受け入れる確率を  $p$  とする。

$$p = \frac{|\Psi_T(x')|^2 G_{diff}(x, x', \Delta\tau)}{|\Psi_T(x)|^2 G_{diff}(x', x, \Delta\tau)} \quad (32)$$

$p \geq r$  であれば位置を更新し、そうでなければ位置を更新しない。  
( $r$  は  $[0, 1]$  の一様乱数)

また、分岐過程における  $G_{branch}$  は

$$G_{branch/2}(x', x, \Delta\tau) = e^{-(\frac{1}{2}[E_T(x)+E_T(x')]-V_{ref})\Delta\tau p} \quad (33)$$

となる。

ここで、 $\Delta\tau p$  を実効的な分割時間という。

実効的な分割時間を用いるのは、拡散過程が起こらない場合があるためである。

局所エネルギー  $E_L$  の平均値が基底状態のエネルギーになる。

# アルゴリズム

## ① 初期化

- $N_0$  個の粒子を初期値  $x_i$  にランダムに置く。
- $V_{ave} = V_{ref} = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} V(x_i)$  を計算。

## ② 全ての粒子について

- 分散  $2D\tau$ 、平均 0 のガウス分布から乱数  $r$  を生成する。
- $x_{new} = x_{old} + r + \Delta\tau F(x)$  と新しい位置を決める。 ( $G_{diff}$  による拡散過程に対応)
- 更新確率  $p$  を計算し、メトロポリス・アルゴリズムに従って位置を更新する。
- 更新した位置で  $w = G_{branch}$  を計算する

- ② 単位区間  $[0, 1]$  から乱数  $r$  を生成する。 $w + r$  の整数部分を  $w'$  とする。

IF  $w' > 1$

粒子を  $w' - 1$  個同じ位置に追加する。

ELSE IF  $w' == 1$

粒子数に変化なし。

ELSE

その粒子を取り除く。

(分岐過程に対応)

END IF

- ③  $V_{ave}$  と  $V_{ref}$  の更新

$$V_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i n_i E_L(x_i)$$

$$V_{ref} = V_{ave} - \frac{a}{N_0 \Delta \tau} (N - N_0)$$

- ④ 上記 2 と 3 を繰り返し、 $V_{ave}$  の平均を取ることで基底状態のエネルギーを求めることができる。

- ① 目的
- ② シュレディンガー方程式と拡散方程式
- ③ ランダムウォーク量子モンテカルロ法
- ④ 拡散量子モンテカルロ法 1
- ⑤ 拡散量子モンテカルロ法 2
- ⑥ 拡散量子モンテカルロ法 3  
他の改善方法  
アルゴリズム



重み付き標本抽出の他にもアルゴリズムを改善する方法がある。

- 粒子数を変化させる分岐過程で、粒子の重みを変更することである。

具体的に  $n$  ステップ後の  $k$  番目の粒子が重みが

$$W_n^k = \prod_{i=1}^n G_{branch}^{(i,k)} \quad (34)$$

となるようにする。

$G_{branch}^{(i,k)}$  は  $i$  ステップでの  $k$  番目の粒子の  $G_{branch}$  である。

# アルゴリズム

アルゴリズムは単純で、拡散量子モンテカルロ 1 でのアルゴリズムにおいて、粒子の重み  $w$  を  $W_n^k$  に置き換えれば良い。

ただし、粒子を複製する処理で、重み  $W$  を持った粒子が  $n$  個に複製される時、それらの粒子の重みは  $W/n$  になることに注意せよ。