

**Q#ハンズオン:  
量子化学計算を  
量子コンピュータシミュレータで行う**

**2019/8/4 13:00-18:00 @MDR**

**中田 真秀**

# 目的

- Hartree-Fock法を古典コンピュータで計算し、理解する。
- FullCI法 (Exact diagonalization) を古典コンピュータで計算し、理解する。
- 量子コンピュータシミュレータに、必要なデータを送り、分子の基底状態のエネルギーの計算を行う
  - Hartree-Fock法は古典コンピュータで行う
  - FullCI法を量子コンピュータで計算、理解する。

# 用意する環境

- 新しい量子化学—電子構造の理論入門〈上〉
  - amazonなどで入手可能
- OS: Ubuntu 18.04 (amd64)
- HDD: 500GB
- Memory: 4GB
  - 参照実行環境として用意しました
  - VirtualBoxのHDDイメージ配布予定
- 読み替えられる人は、Linux/Win/MacOSなどお好きなものに変更してください。

# 化学が理論になるまで (I)

- 万物は原子・分子からなっている

- 原子・分子の性質がわかれば、様々な応用、制御が可能

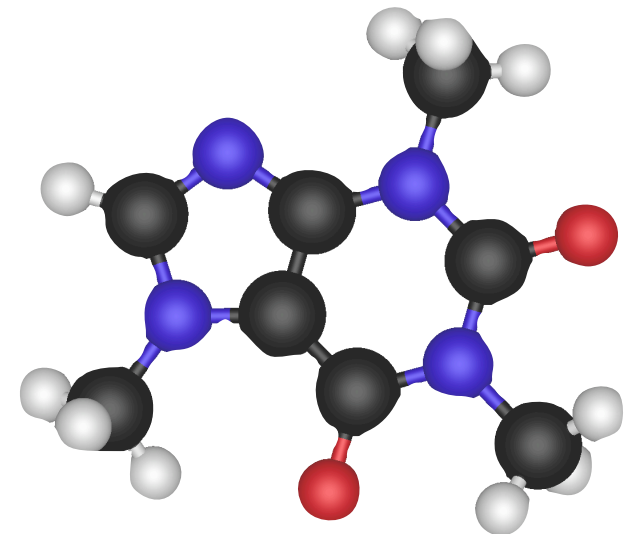
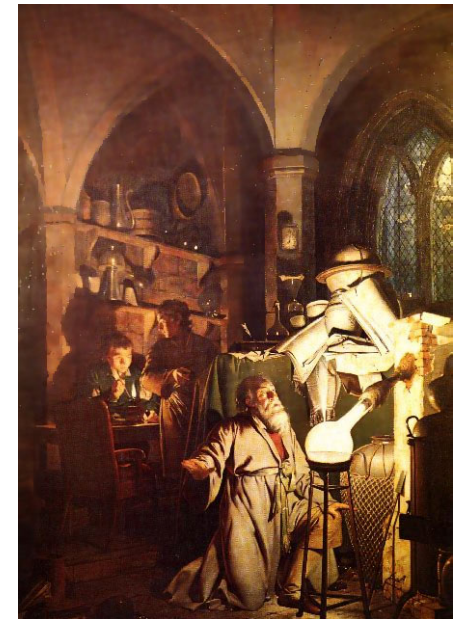
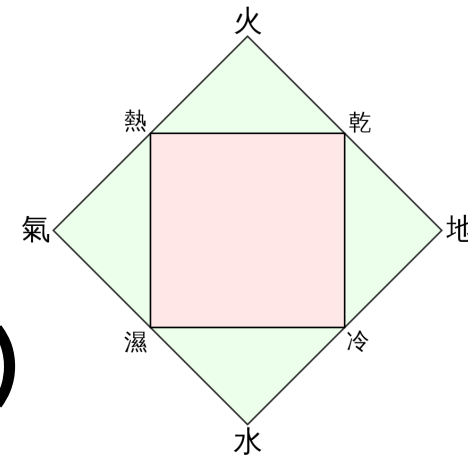
- 有史以来、化学はいつも経験的だった

- 四元素説、錬金術

- シュレーディンガー方程式 (1926)

- 万物に対する方程式

- $\hat{H}\Psi = E\Psi$



- シュレーディンガー方程式を解くと、分子のすべてがわかる

# 化学が理論になるまで (II)

- 基本方程式シュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 
  - 分子・原子の記述には量子力学が必要(古典力学と全く違う)
    - 線形代数で記述
  - 線形の二階偏微分方程式、固有値問題：以下は1電子原子
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon |\mathbf{r}|}, \quad \hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$
- 分子の定義(近似が入る)
  - 核は静止している。原子の種類(核電荷)、核の座標、電子数、スピン状態等
  - (上記に入らないもの:動的効果、溶媒効果、温度効果、特殊相対論効果、同位体効果 etc)

# 化学のシュレーディンガー方程式を 解くのは難しい

- 電子数が増えると、解く方程式の次元がものすごく高くなる
- 全波動関数を1変数関数(=分子軌道)の積で表す、とすると 電子数  $n$  の階乗程度の速さで増えてゆく…

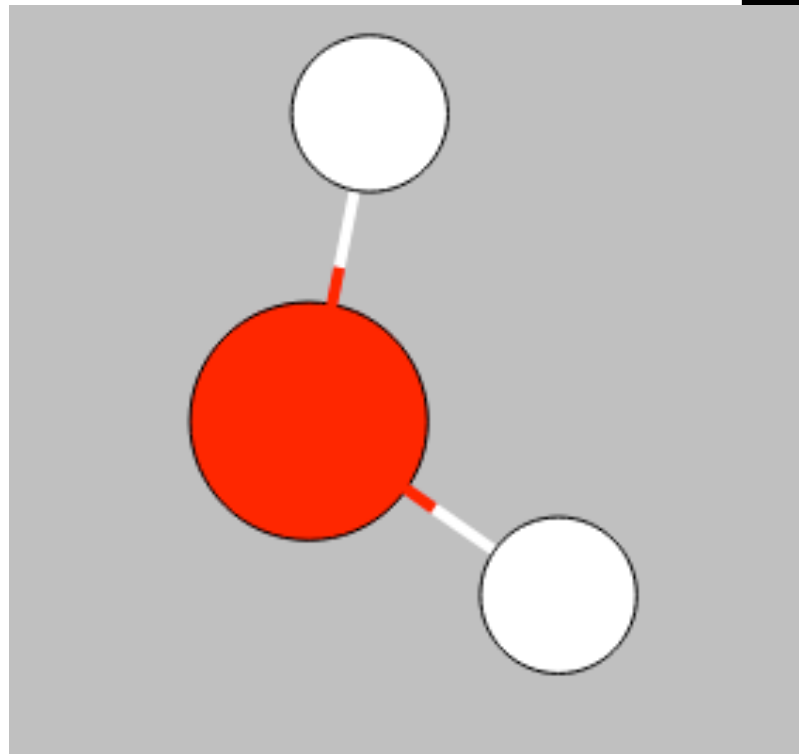
Table 11.1 The number of Slater determinants  $N_{\text{det}}$  with spin projection zero obtained by distributing  $2k$  electrons among  $2k$  orbitals

$2k$	$N_{\text{det}}$
2	4
4	36
6	400
8	4 900
10	63 504
12	853 776
14	11 778 624
16	165 636 900
18	2 363 904 400
20	34 134 779 536

この難しさの一部は量子コンピュータで  
突破できる可能性が高い

# 量子化学計算可能な分子

- 絶対零度(温度の概念がない)、原子核は完全に停止した状態(時間の概念がない)、気相(溶媒などがない)場合
  - 完全に孤立した1コの分子系
- それ以外をやろうとすると、とたんに難しくなる…
- さらに基底関数系の選択、近似方法の選択が入る



超難関だが  
量子コンピュータで近似なしに  
できる(場合が結構ある)

# 量子化学計算に入る近似(もう少し詳しく)

- 核は静止している：扱わない、または近似
    - Born-Oppenheimer近似
  - 相対論：扱わない、または近似
    - 特殊: 重い原子、特に鉛、水銀などでは顕著 (一般: 地球では効かないだろう)
  - 温度効果：扱わない、または近似
  - 溶媒効果：扱わない、または近似
  - 同位体効果：扱わない、または近似
- 
- 基底関数展開(有限に落とす近似)
    - 量子化学計算  
で入るパラメータ
    - 量子コンピュータで  
取り扱わない
    - STO-6G / 6-31G\* / cc-pVDZ / cc-pVQZ ...
- 
- Hartree-Fock/MP2/DFTなど計算手法の近似
    - 量子化学計算  
で入るパラメータ
    - 量子コンピュータで  
突破できそう
    - 有限に落としても厳密対角化 / fullCI などにはできないことによる



# Hartree-Fock法について

# Hartree-Fock法の近似概略

- 物理的意味:  $N$ 電子系を1電子 vs  $N - 1$ 電子に分割。 $N - 1$ 電子が作るポテンシャルを平均化したものを1電子は感じ、運動する。
- 化学的意味: 視覚化が容易。 $3N$ 次元の波動関数を3次元の波動関数 $N$ 本(の積)で表現。
- 化学的意味: 多くの場合、全エネルギーの99.5%を計算可能。
- 化学的意味: 多くの場合、厳密解と近似解の重なりが1に近い
  - $|\langle \Psi_{\text{fullCI}} | \Psi_{\text{Hartree-Fock}} \rangle|^2 \approx 1$
- 数学的意味: 必ず厳密解より高いエネルギーが出る。全波動関数を1電子波動関数の(反対称)積で表現し、エネルギーを最小化するため。
- 計算科学的意味: 数値的に解きやすくなる。 $3N$ 次元の線形偏微分方程式を3次元の非線形偏微分方程式 $N$ 本に変換するため。

# Hartree-Fock法について

- Hartree-Fock法とは… 式(x.x)はザボ参照
- 全波動関数 $|\Psi_0\rangle$ をスピン軌道 $\{\chi_a\}_{i=1,\dots,r}$ の積で表す 式(3.1)

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$$

- 全エネルギー 式(3.2)

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{\mathcal{H}}|\Psi_0\rangle = \sum_a \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab\rangle$$

- 軌道の直交化条件のもと、 $\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab}$  全エネルギーを最小化するような軌道、エネルギーを求めること。

# Hartree-Fock法について

- Fock演算子：J, Kはクーロン項、交換項 式(3.48), (3.49)

$$\left[ h(1) + \sum_{b=1}^N \mathcal{J}_b(1) - \mathcal{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1)$$

$$f \left| \chi_a \right\rangle = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \left| \chi_b \right\rangle$$

- (対角化すると)正準Hartree-Fock方程式となる。式(3.69)

$$f \left| \chi_a \right\rangle = \varepsilon_a \left| \chi_a \right\rangle$$

# 閉殻Hartree-Fock-Roothan方程式

- 原子軌道  $\{\phi_\mu\}$  を使って空間軌道を表す 式(3.133)

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu$$

- 原子軌道(=Atomic orbital or AO) は重なりを持っている 式(3.136)

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1)$$

- Fock行列をAOで求めてやると、式(3.137)

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1)$$

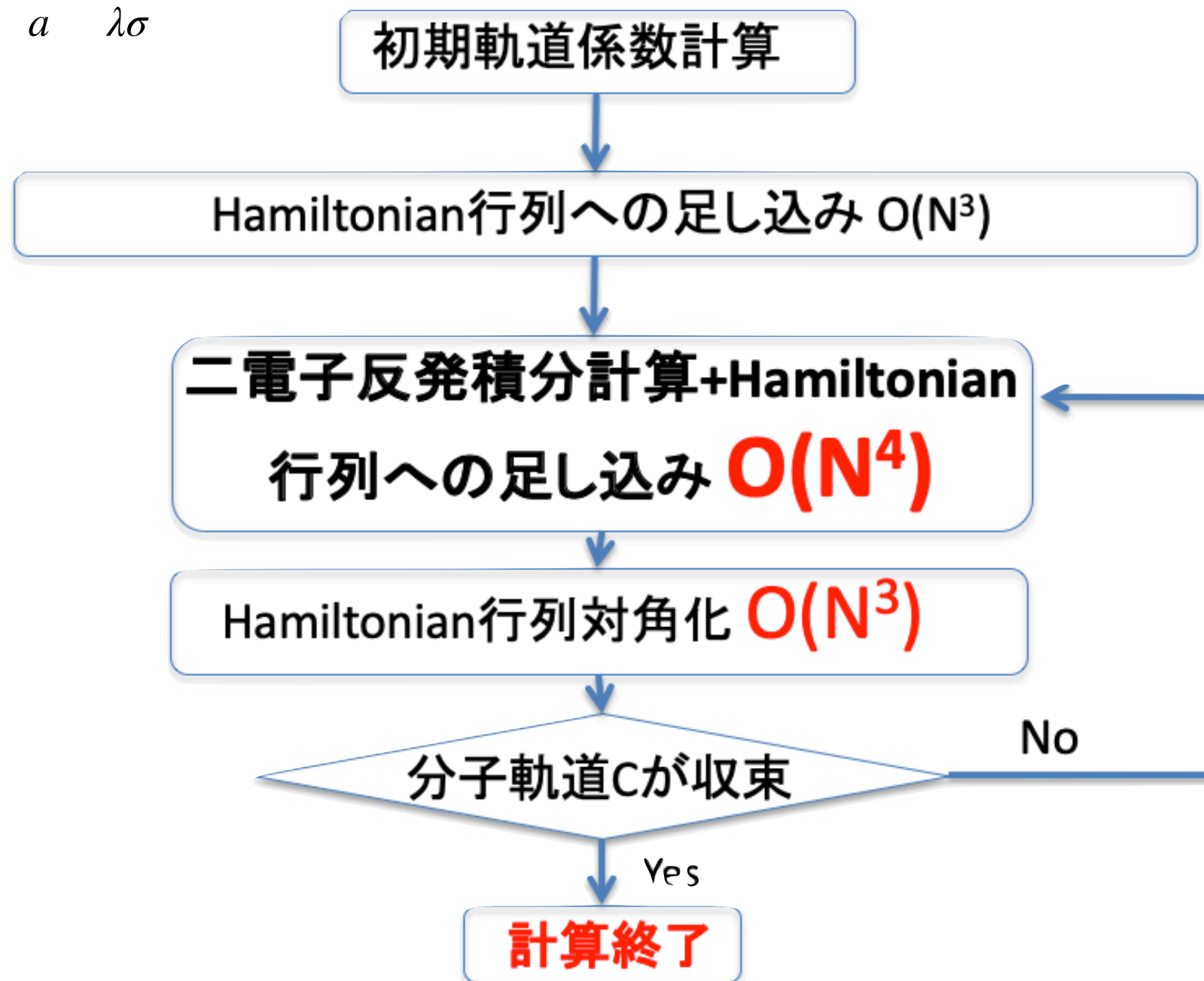
- Roothan方程式にたどり着く! 量子化学計算では、このHartree-Fock-Roothan方程式を解いている 式(3.138, 3.139)

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \text{ 行列で書くと } \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$

# Hartree-Fockの計算

FC = SC $\epsilon$  式(3.139)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu | \sigma\lambda) - (\mu\lambda | \sigma\nu)] \quad \text{式(3.154)}$$



**20分休憩**

# Hartree-Fock計算

## PSI4実習



# マシンの用意

- OS: Ubuntu 18.04 (amd64)
- HDD: 500GB
- Memory: 4GB
- Virtualboxイメージ配布
- username: hartreefock password: hartreefock

# psi4のインストール

- 仮想マシンの場合、端末から

```
$ sudo apt install psi4 python3-numpy libopenblas-dev
```

...

これだけでok

- Mac/Windowsの場合、

# 原子単位系について

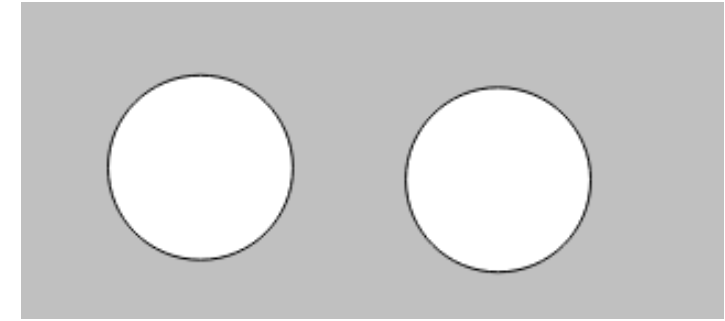
- 原子単位は atomic unit, a.u., HartreeまたはBohrとも呼ばれる
  - 水素原子の半径 = 水素原子の基底状態のエネルギー $\times 2$ 、電子の電荷、電子の質量、プランク定数を1 (基本単位) とする。
  - atomic unit単位で水素原子の全エネルギーは
    - $-0.5 \text{ hartree} = -13.6 \text{ eV}$
  - 水素原子基底状態の半径 = 1 Bohr半径
    - $1 \text{ hartree} = 0.529 \text{ angstrom} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$
- 利点: 物理定数が変化しても量子化学計算の結果が変わらない。長さエネルギーが同じ次元で語れる。

# 実習で使うファイル

<https://github.com/nakatamaho/qchandson2019/>

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (0)

## 1. 水素分子の絵を書いてみよう



- cf. <http://pubchemqc.riken.jp/cgi-bin/molecularquery.py?name=hydrogen>

## 2. 基底関数 STO-3G, 核間距離1.4 Bohr (atomic unit, hartree)で計算しよう。

```
#! STO-3G H2 Hartree-Fock Energy Point  
# see also: http://pubchemqc.riken.jp/cgi-bin/molecularquery.py?name=hydrogen
```

```
molecule h2 {  
H      0.0    0.0    0.0  
H      0.0    0.0    1.4
```

```
unit bohr  
}
```

```
set {  
  basis STO-3G  
}
```

```
thisenergy = energy('hf')
```

原子を一個ずつ3次元座標でおいてゆく

座標の単位系は原子単位(デフォルトはオングストローム)

基底関数を指定する

Hartree-Fockエネルギーを求める

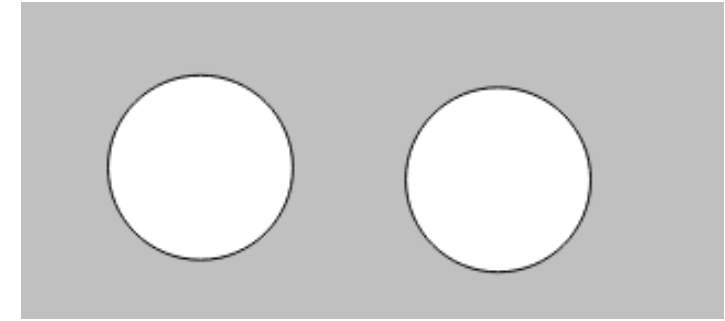
# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (I)

1. 水素分子の絵を書いてみよう
2. 01\_h2\_sto3g\_hf.datとして、水素分子を計算してみよう。
  - 基底関数 STO-3G, 核間距離1.4 Bohr (atomic unit, hartree)

\$ psi4 01\_h2\_sto3g\_hf.dat で実行。01\_h2\_sto3g\_hf.out が結果。
3. basis setはPSI4のものと、教科書と同じか確認せよ。
4. 全エネルギー、軌道エネルギー、核間反発エネルギーをPSI4の結果と教科書とを比較せよ。

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (I)

## 1. 水素分子の絵を書いてみよう



- cf. <http://pubchemqc.riken.jp/cgi-bin/molecularquery.py?name=hydrogen>

## 2. 基底関数 STO-3G, 核間距離1.4 Bohr (atomic unit, hartree)で計算しよう。

```
#! STO-3G H2 Hartree-Fock Energy Point  
# see also: http://pubchemqc.riken.jp/cgi-bin/molecularquery.py?name=hydrogen
```

```
molecule h2 {  
H      0.0    0.0    0.0  
H      0.0    0.0    1.4
```

```
unit bohr  
}
```

```
set {  
  basis STO-3G  
}
```

```
thisenergy = energy('hf')
```

原子を一個ずつ3次元座標でおいてゆく

座標の単位系は原子単位(デフォルトはオングストローム)

基底関数を指定する

Hartree-Fockエネルギーを求める

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (I)

## 3. 基底関数の比較

/usr/psi4/share/psi4/basis/sto-3g.gbs を見ると

```
****  
H 0  
S 3 1.00  
   3.42525091 0.15432897  
   0.62391373 0.53532814  
   0.16885540 0.44463454
```

また、式 (3.225)によると 以下のようになって一致している。

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{\text{CGF}}(\zeta = 1.24, \text{STO-3G}) = & 0.444635\phi_{1s}^{\text{GF}}(0.168856) + 0.535328\phi_{1s}^{\text{GF}}(0.623913) \\ & + 0.154329\phi_{1s}^{\text{GF}}(3.42525) \quad (3.225)\end{aligned}$$

4. 核間反発エネルギー : 0.7142857142857142 (a.u.) (式 (3.233) 付近

$$1/R = -1/1.4 = -0.7143)$$

全エネルギー : -1.1167383286908983 (a.u) (Exercise 3.27)

軌道エネルギー : -0.578227 (a.u.) (Exercise 3.26)

軌道エネルギー : 0.670075 (a.u) (Exercise 3.26)



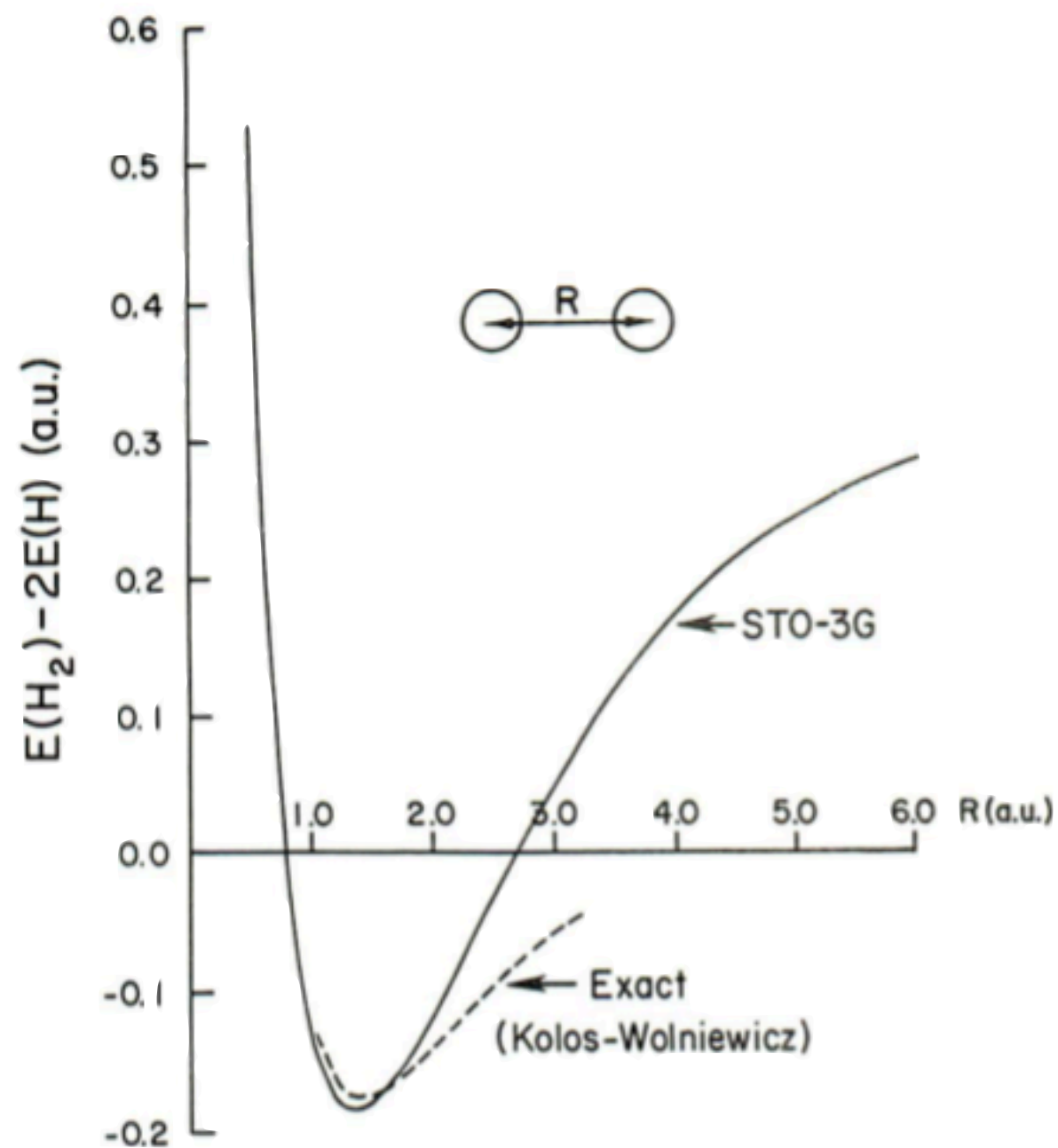
# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (II)

## 1. 水素分子 STO-3G Hartree-Fock で、核間距離を様々に変えた場合ポテンシャルエネルギー曲面を書け

要するに核間距離 $R$ を変化させ、エネルギーを縦軸、核間距離を横軸にしてプロットする (Figure 3.5)

これは簡単と思うかもしれないが、量子力学を一步ずつ追っていくと、結合を切る、というのは結構難しい計算であることがわかる。量子コンピュータでも狙い目である。

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (II)



02\_h2\_sto3g\_hf\_pes.pdf

Potential curve for  $\text{H}_2$  ROHF, STO-3G

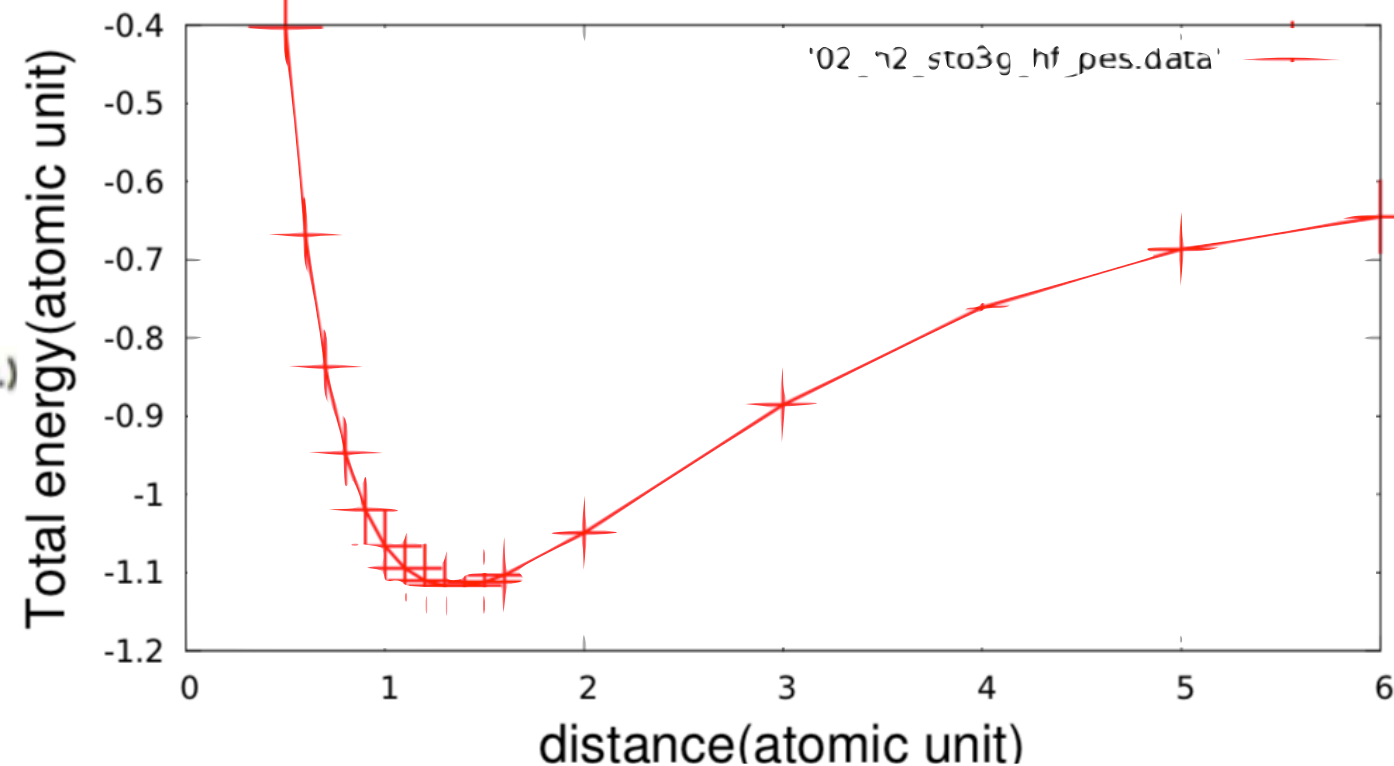


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ( $\zeta = 1.24$ ) $\text{H}_2$  compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

10分休憩

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (III)

Hamiltonianを書き下したい→積分を求める

- **各種積分の求め方**: 例として重なり積分 (3.229) を。

$$S = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1.0 \end{pmatrix} \quad (3.229)$$

```
en, wfn = energy('hf', return_wfn=True)
```

```
Matrix_C = wfn.Ca()
C = np.asarray(Matrix_C)
nbf = wfn.nso()
mints = psi4.core.MintsHelper(wfn.basisset())
S = np.asarray(mints.ao_overlap())
for i in range(nbf):
    for j in range(nbf):
        print (i+1, j+1, S[i, j])
```

- **energyのあとにwfnを入れる。それをnumpy.arrayにして、mintsHelperを呼ぶ。そのオブジェクトにao\_overlapがあるので、numpy.arrayにして最後プリントする**

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (III)

- 重なり行列を求めよう cf. 式(3.229)
  - 02\_h2\_sto3g\_hf\_overlap.dat
- 運動量積分行列を求めよう cf. 式(3.230)
  - 03\_h2\_sto3g\_hf\_kinetic.dat
- 核-電子引力行列を求めよう 式(3.231)+(3.232)
  - 04\_h2\_sto3g\_hf\_potential.dat
- $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  (つまり二電子積分を原子軌道で) を水素分子、STO-3G,  $R=1.4$  a.u. について求めよう cf. 式(3.235)
  - 05\_h2\_sto3g\_hf\_eriao.dat

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (III)

- 重なり行列を求めよう cf. 式(3.229)

$$S = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.6593 \\ 0.6593 & 1.0 \end{pmatrix} \quad (3.229)$$

- 運動量行列

$$T = \begin{pmatrix} 0.7600 & 0.2365 \\ 0.2365 & 0.7600 \end{pmatrix} \quad (3.230)$$

- 核-電子引力行列

$$V^1 = \begin{pmatrix} -1.2266 & -0.5974 \\ -0.5974 & -0.6538 \end{pmatrix} \quad (3.231)$$

$$V^2 = \begin{pmatrix} -0.6538 & -0.5974 \\ -0.5974 & -1.2266 \end{pmatrix} \quad (3.232)$$

- 二電子積分 (or 電子反発積分)

$$(\phi_1\phi_1|\phi_1\phi_1) = (\phi_2\phi_2|\phi_2\phi_2) = 0.7746 \text{ a.u.}$$

$$(\phi_1\phi_1|\phi_2\phi_2) = 0.5697 \text{ a.u.}$$

$$(\phi_2\phi_1|\phi_1\phi_1) = (\phi_2\phi_2|\phi_2\phi_1) = 0.4441 \text{ a.u.}$$

$$(\phi_2\phi_1|\phi_2\phi_1) = 0.2970 \text{ a.u.}$$

(3.235)

# 発展問題

- Hamiltonianを第2量子化で書き下すには、実はもう一手必要。
  - 分子積分は直交する基底を用いて作る必要あり。
    - 原子軌道は直交してない=重なり積分を持つ
  - 適当な軌道としてHartree-Fockを行ってできた分子軌道がある。
    - 他にも直交化方法はあるが...
- [発展問題] 原子軌道 -> Hartree-Fock軌道へ、積分の変換を行って、1電子積分と2電子積分をプリントするプログラムを書け。
  - 07\_h2\_sto3g\_hf\_dumpint.dat [水分子についての解答例]
  - 08\_h2o\_sto3g\_hf\_dumpint.dat [水分子についての解答例]

# 水素分子 Hartree-Fock計算実習

## (III) まとめ

- 二電子積分 (or 電子反発積分), 核-電子引力行列、運動量行列、重なり行列があればHamiltonianが書ける。
- Hamiltonianは分子のすべての情報を持っている。量子コンピュータで計算するときは、このHamiltonianをさらに加工して用いる



10分休憩



# fullCI法または厳密対角化について

量子コンピュータ編