

**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**

# 受講対象者と目的

- 新しい量子化学—電子構造の理論入門〈上〉を読んだB4-M1程度の学生～社会人
- Hartree-Fock法を復習。分子で実際に計算し、理解を深め、さらにHamiltonianを抽出する方法を学ぶ。
- FullCI法 (Exact diagonalization) を分子について計算し、理解を深める。
- 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)

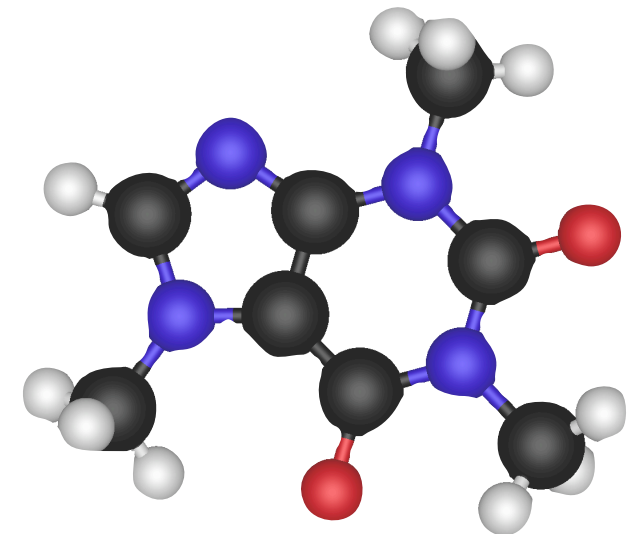
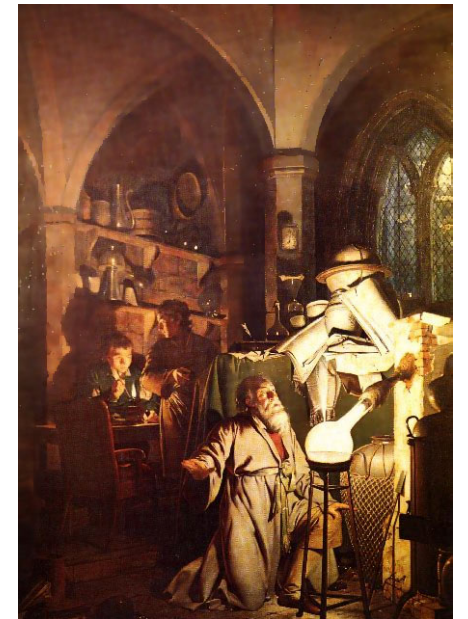
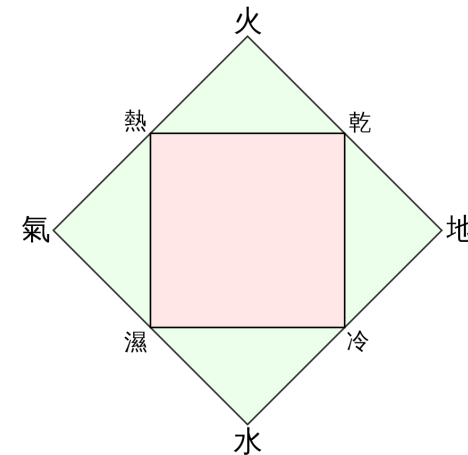
- 万物は原子・分子からなっている
  - 原子・分子の性質がわかれば、様々な応用、制御が可能
- 有史以来、化学はいつも経験的だった
  - 四元素説、錬金術

- 原子は「電子と原子核からなる」
- 分子は原子の集合体という理解 1900年頃
- シュレーディンガー方程式 (1926)

- 万物に対する方程式

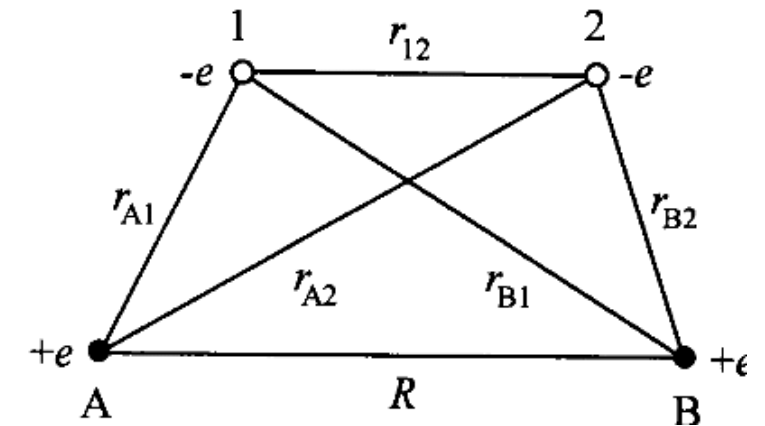
- $\hat{H}\Psi = E\Psi$

- 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)

- 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)
  - シュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N)$ 
    - $\hat{H}$ : **ハミルトニアン**。系を記述する演算子 or **分子を定義する物理量**
    - 電子の運動量、核-電子引力、電子-電子反発をすなおに数え上げれば Hamiltonianが書ける
    - 解は、 $\Psi$ : 波動関数  $E$ : エネルギー
  - 水素分子のハミルトニアンと波動関数
    - 核2個、電子2個の系



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}}\right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{R} : \text{かなり複雑}$$

$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  : 電子波動関数は6次元の関数

# 化学が理論になるまで (II)

- シュレーディンガー方程式を解く=線形代数の対称行列固有値問題を解く、になる
  - 量子化学の基礎はヒルベルト空間論
    - 二乗可積分な関数をベクトルとする線形代数
    - 関数系に、正規完全直交基底が存在する(!)
  - 複雑な二階偏微分微分方程式に見えるが…
    - $1/r$ がそこら中に入ってて特異的になるので解くのが大変。
- 3次元の完全系を用意して、 $3N$ 次元( $N$ =電子数)のハミルトニアンを対角化する
  - $\hat{H}\mathbf{x} = \lambda\mathbf{x}$  天文学的に大きい次元を持つ固有値問題に帰着できる。

# 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…

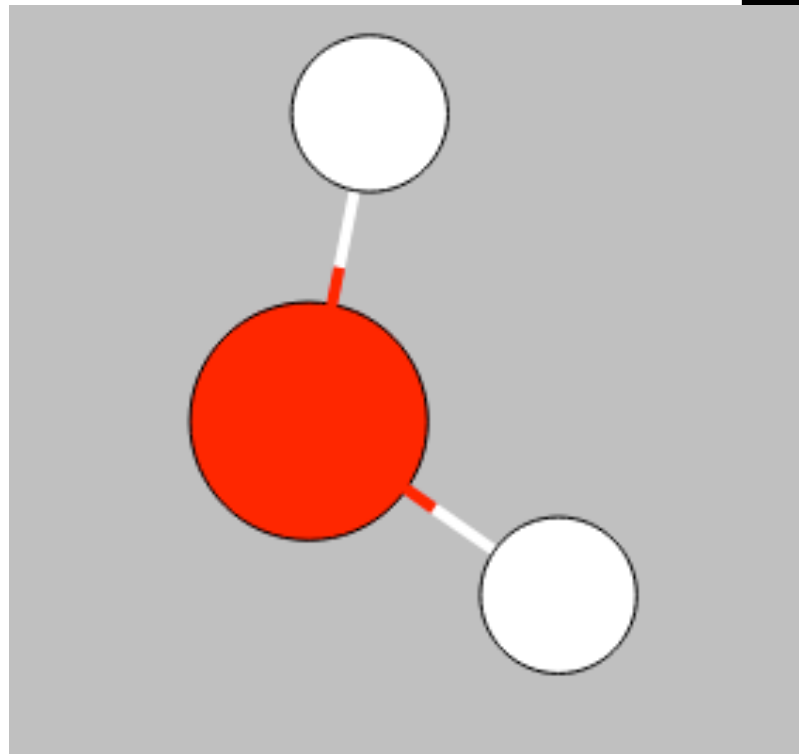
Table 11.1 The number of Slater determinants  $N_{\text{det}}$  with spin projection zero obtained by distributing  $2k$  electrons among  $2k$  orbitals

$2k$	$N_{\text{det}}$
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

# 量子化学は役に立つ

- 分子の性質の解明
- 分子設計
- 反応機構の解明
- いまやなくてはならないツールとして化学者だけでなく、生物、物理、薬学、さまざまな分野で利用されている
  - Gaussianが有名な量子化学計算プログラム

# Hartree-Fock法について

## 理論編

# Hartree-Fock法

## 理論編の目的

- Szaboの本を見ながら…
- Hartree-Fock法の計算を理論から確認する。

# Hartree-Fock法の意味まとめ

超重要な近似法!!

- 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)

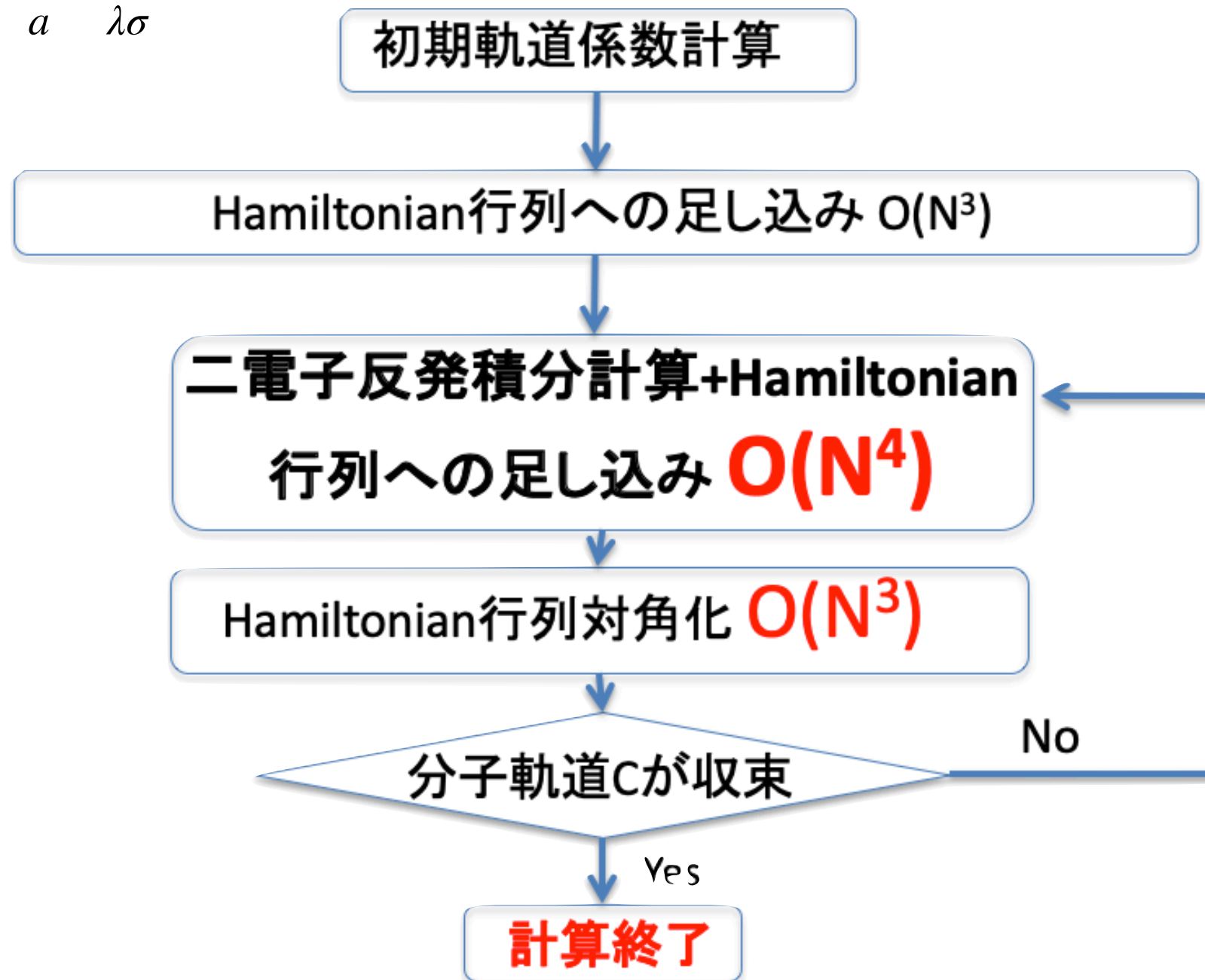
$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \text{ 行列で書くと } \mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon$$



# Hartree-Fockの計算

FC = SC $\epsilon$  式(3.139)

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



# Hartree-Fock法

## PSI4実習編

# Hartree-Fock法

## PSI4実習編の目的

- Hartree-Fock法で実際にPSI4を用い、簡単な分子について計算を行う。
  - 入力作成
- ザボに載っている値と比較、確認する
- 量子コンピュータで計算に必要な、Hamiltonianのすべての要素を具体的な分子について抽出する。

# 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

# 実習で使うファイル

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

# 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

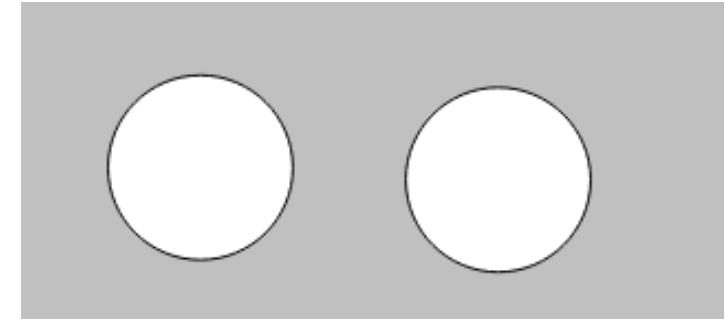
- Mac/Windowsの場合、

# 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。

# 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)

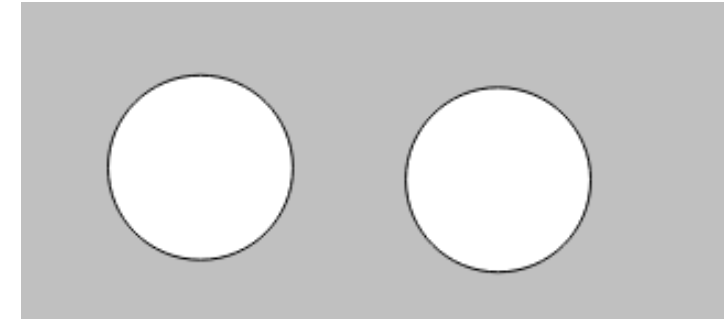
1. 水素分子の絵を書いてみよう
2. 01\_h2\_sto3g\_hf.datとして、水素分子を計算してみよう。
  - 基底関数 STO-3G, 核間距離1.4 Bohr (atomic unit, hartree)

\$ 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。

# 01\_h2\_sto3g\_hf.out 解説

# 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/share/psi/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)

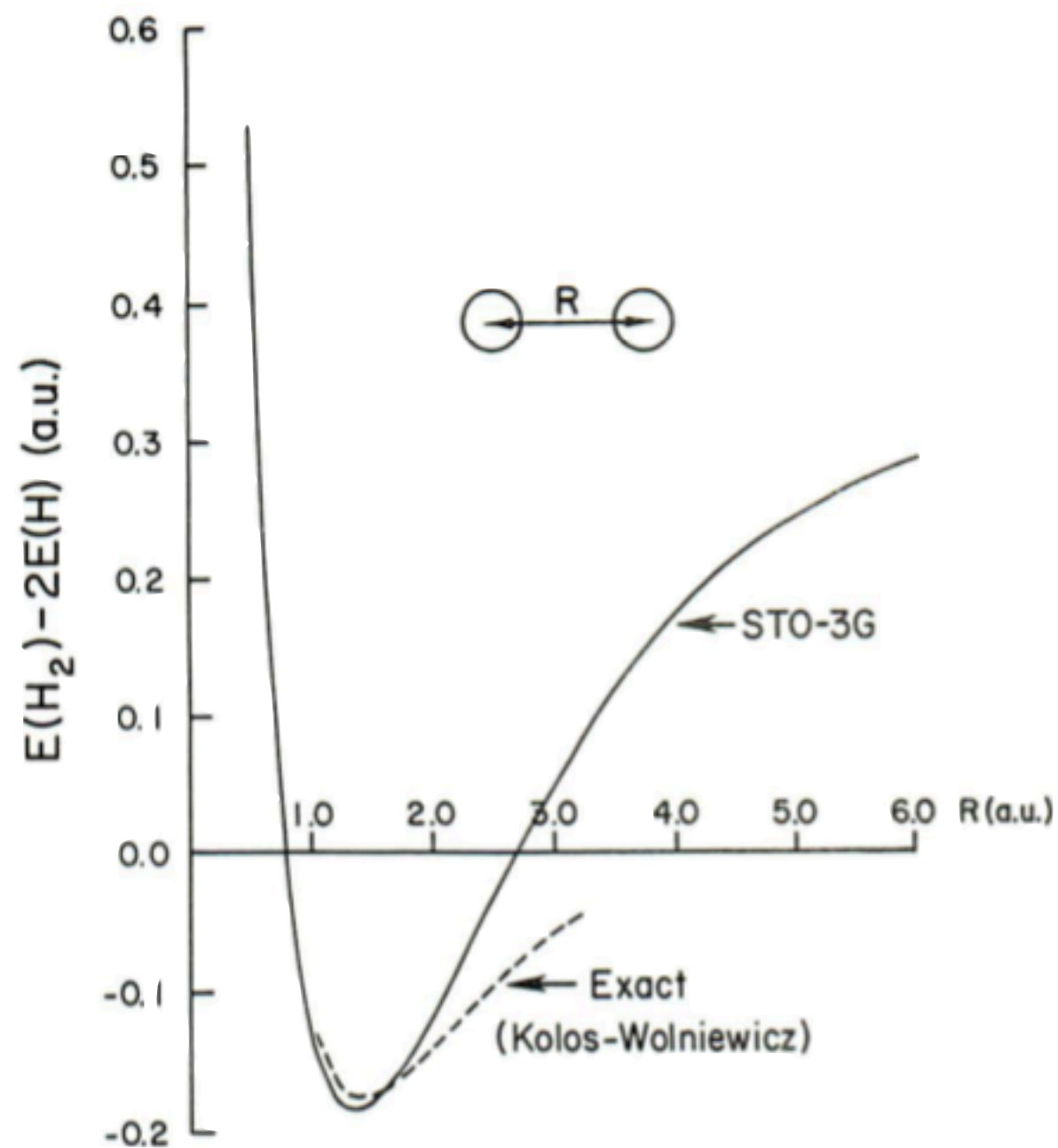
# 水素分子 Hartree-Fock計算実習 (II)

## 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

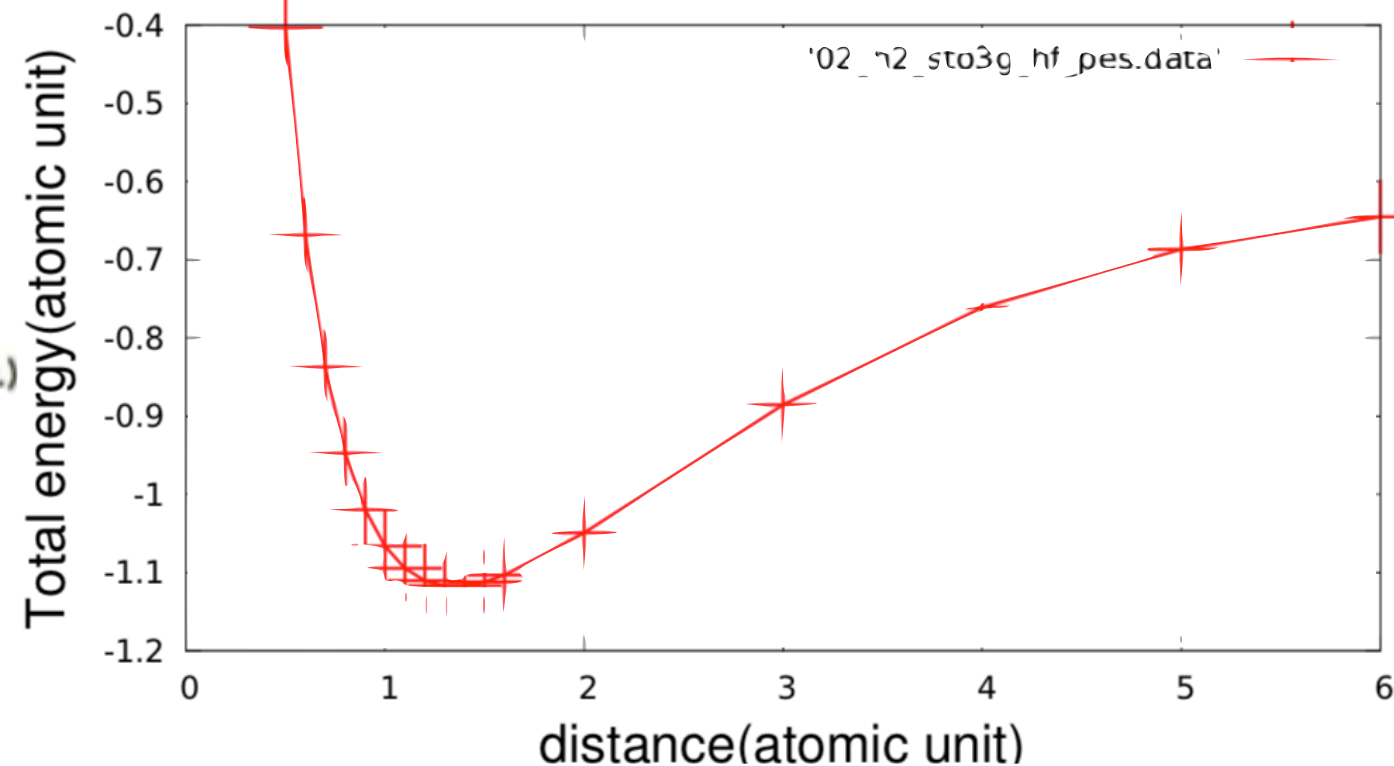


Figure 3.5 Restricted Hartree-Fock potential curve for STO-3G ( $\zeta = 1.24$ ) $\text{H}_2$  compared with the accurate results of Kolos and Wolniewicz.

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)
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)

# Hartree-Fock計算実習 (III)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
  - 最も適当な軌道として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] 原子軌道からHartree-Fock軌道へ、積分の変換を行って、1電子積分と2電子積分を出力するプログラムを書け。
  - 07\_h2\_sto3g\_hf\_dumpint.dat [水素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。ただ、量子コンピュータで計算するときは、このHamiltonianをさらにJordan-Wigner/Bravyi-Kitaev変換、Unitary化、など加工して用いる

10分休憩

# fullCI法について

## 理論編

# fullCI法について理論編の目的

- fullCI法は、「基底関数が定まった」場合最も良い近似であることを学ぶ。
- Hartree-Fockなどで参照状態を作り、そこから、一電子励起配置、2電子励起配置…N電子励起配置まで線形結合をとった波動関数を考え、エネルギーを最小化するという方法。固有値問題と等価。
- 励起配置たちは組み合わせの数あるので、基底関数が大きくなるとあっという間に天文学的な数になる、ということを学ぶ。

# fullCI法または厳密対角化について

- Hartree-Fock法は、波動関数 $|\Psi_0\rangle$ を $r$ 個ある分子軌道 $\{\chi_a\}_{i=1,\dots,r}$ から $N$ 個選んで積を作って近似した

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

- 積を作った近似ではなく、 $r$ 個ある分子軌道 $\{\chi_a\}_{i=1,\dots,r}$ を用いた最良の波動関数を求めたい
- fullCI、fci、配置間相互作用、exact diagonalization, ED, 厳密対角化等と言われる
  - 最&強。至高。密度汎関数法やCCSD(T)は所詮近似

**量子化学者はfullCI法をときたい!**



# fullCI法または厳密対角化について

- fullCIの波動関数 $|\Psi_0\rangle$ はどう表されるか

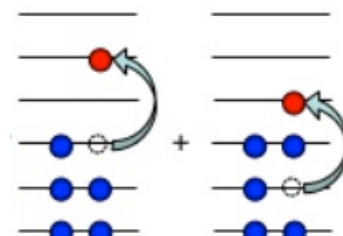
$$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k}^{\text{occ}} \sum_{a<b<c}^{\text{vir}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

- $|\Phi_0\rangle$ はHartree-Fock波動関数、

- $|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle$

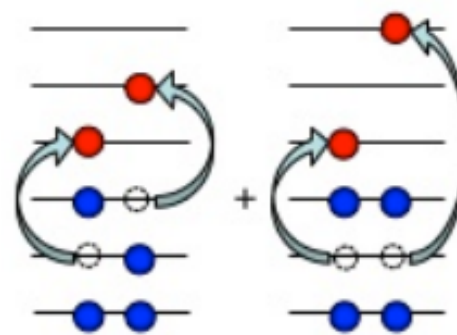
- $|\Phi_i^a\rangle$ はHartree-Fock波動関数から、i番目の分子軌道を抜いてa番目にした波動関数

- $|\Phi_i^a\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{i-1} \chi_a \chi_{i+1} \dots \chi_N\rangle$



- $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$ はHartree-Fock波動関数から、i,j 番目の分子軌道を抜いてa,b番目に入れ替えた波動関数

- $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{i-1} \chi_a \chi_{i+1} \dots \chi_{j-1} \chi_b \chi_{j+1} \dots \chi_N\rangle$



- $c_i^a, c_{ij}^{ab} \dots$  係数

- このN電子すべて入れ替える波動関数まで作って、線形結合をとる。

# fullCI法または厳密対角化について

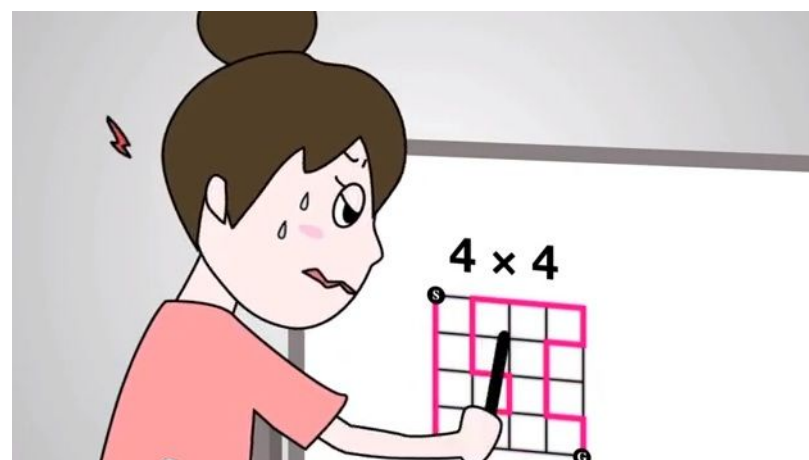
- $$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k}^{\text{occ}} \sum_{a<b<c}^{\text{vir}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$
- この波動関数を使ってエネルギーを最小化するような
- $$\min_{\langle\Psi|\Psi\rangle=1} \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$$
- 波動関数とエネルギーを求めましょう = fullCI法

# fullCI法または厳密対角化について

- 一見簡単そうだが…
- $r$ 個分子軌道があって、 $N$ 個分子軌道を取り出す取り出し方は、 ${}_rC_N$ 通りある
- $2k$ 分子軌道があって、 $2N$ 電子がある場合、配置はどうなるか
- $2k=20$ のとき34,134,779,536通りある… (341億)

**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

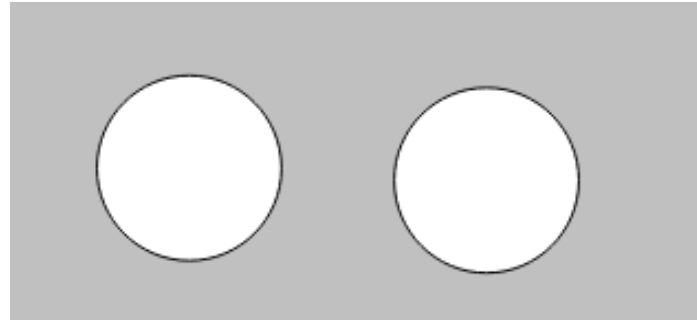


フカシギおねえさん

# fullCI法について

## 実践編

# 水素分子 fullCI計算実習 (I)



1. 基底関数 STO-3G, 核間距離1.4 Bohr (atomic unit, hartree)で計算しよう (cf. 09\_h2\_sto3g\_fullci.dat)。

```
#!/ STO-3G H2 FullCI 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('fci')
```

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

fullCI エネルギーを求める

# 水素分子 fullCI計算実習 (I)

## 1. 09\_h2\_sto3g\_fullci.out

==> Starting CI iterations <==

H0 Block Eigenvalue = -1.11671433

Simultaneous Expansion Method (Block Davidson Method)

Using 1 initial trial vectors

	Iter	Root	Total Energy	Delta E	C RMS
@CI	0:	0	-1.116714325063	-1.8310E+00	1.8126E-01
@CI	1:	0	-1.137275943617	-2.0562E-02	2.3747E-16
Warning: Norm of correction (root 0) is < 1.0E-13					
@CI	2:	0	-1.137275943617	0.0000E+00	2.3747E-16 c

==> Energetics <==

SCF energy = -1.116714325062570

Total CI energy = -1.137275943617065

==> FCI root 0 information <==

FCI Root 0 energy = -1.137275943617065

The 2 most important determinants:

*	1	-0.993627	(	0,	0)	1AgX
*	2	0.112716	(	1,	1)	1B1uX

FullCIが収束した

energy の結果 確かにHartree-Fockより低く、  
安定になっている

厳密解と重なりの大いスレーター行列式

この場合  $|\langle \Psi_{\text{FullCI}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle|^2 = -0.9872$

と、Hartree-Fockは非常に良い近似

# 水素分子 fullCI計算実習 (I)

- Szabo Table 4.2と比較すると
- H2/STO-3Gの場合、DCI=SDCI=FCI なので
- $-1.137275943617065 + 1.116714325062570 =$   
**-0.02056**1618554495と、一致する。

Table 4.2 The correlation energy (a.u.) of H<sub>2</sub> at R = 1.4 a.u. in a variety of basis sets

Basis set	DCI	SDCI	Contribution of singles
STO-3G	<u>-0.02056</u>	<u>-0.02056</u>	0
4-31G	-0.02487	-0.02494	-0.00007
6-31G**	-0.03373	-0.03387	-0.00014
(10s, 5p, 1d) <sup>a</sup>	-0.03954	-0.03969	-0.00015
Exact <sup>b</sup>		-0.0409	

# 水素分子 fullCI計算実習 (I)

- fullCI波動関数を見る

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Phi_0\rangle + \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i<j}^{\text{occ}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i<j<k}^{\text{occ}} \sum_{a<b<c}^{\text{vir}} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots$$

The 2 most important determinants:

- に当てはめて見ると、
 

*	1	-0.993627	(	0,	0)	1AgX
*	2	0.112716	(	1,	1)	1B1uX

- $|\Psi_{\text{fullCI}}\rangle = -0.993627 |\Phi_{\text{HF}}\rangle + 0.112716 |\Phi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle$  となる

- $|\langle \Psi_{\text{FullCI}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle|^2 = 0.9872$  : 量子化学の場合、厳密解とHartree-Fock解の重なりが1に近い



# 水素分子 fullCI計算実習 (II)

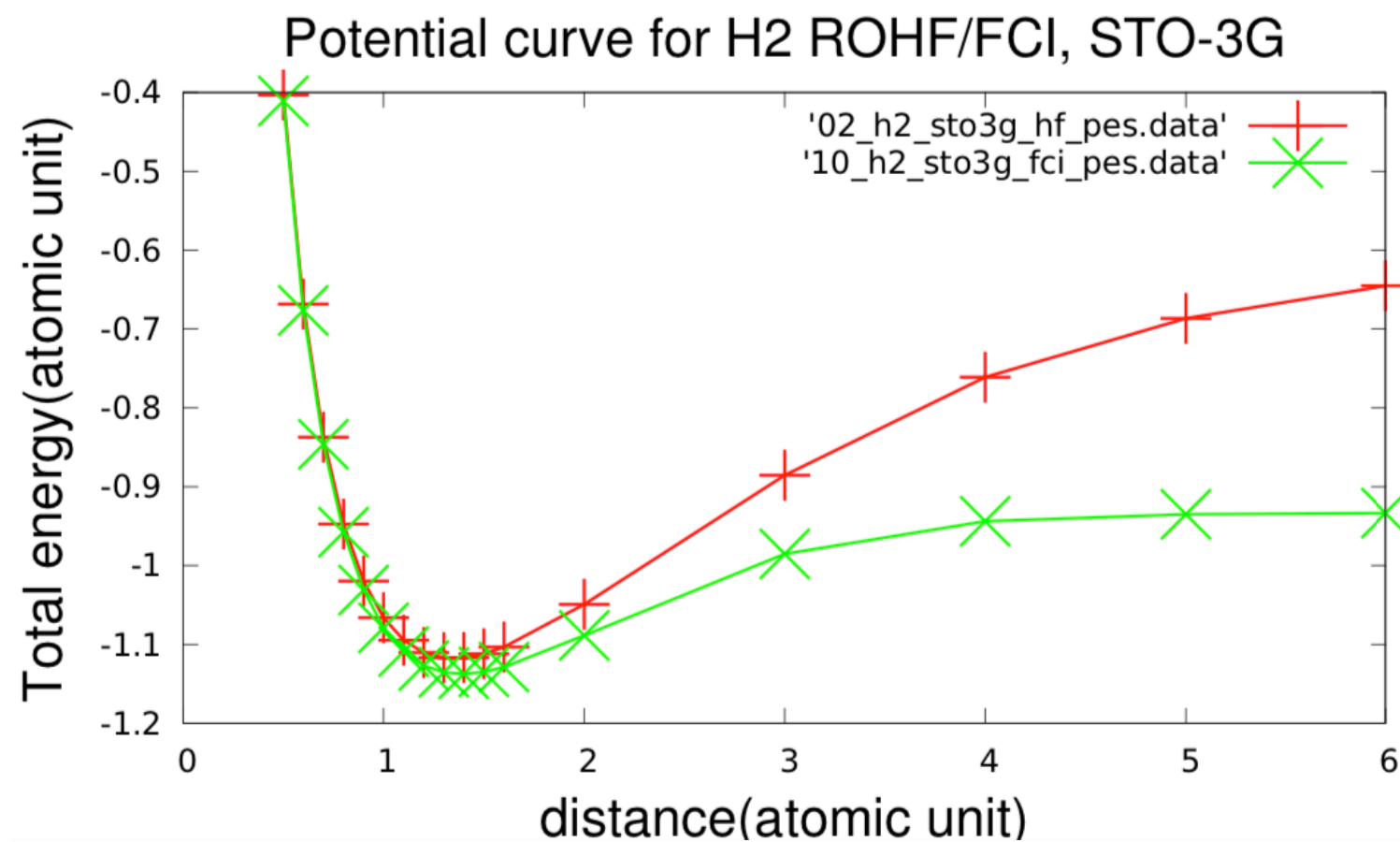
1. 水素分子 STO-3G fullCI で、核間距離を様々に変えた場合ポテンシャルエネルギー曲面を書け (10\_h2\_sto3g\_fci\_pes.dat)

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 4.2)

2. Hartree-Fockの場合もプロットに重ねてみよう。

3. 厳密解とHartree-Fock波動関数との重なりを調べよ。特に核間距離が長くなったときどうなったか。

# 水素分子 fullCI計算実習 (II)



こうなればok

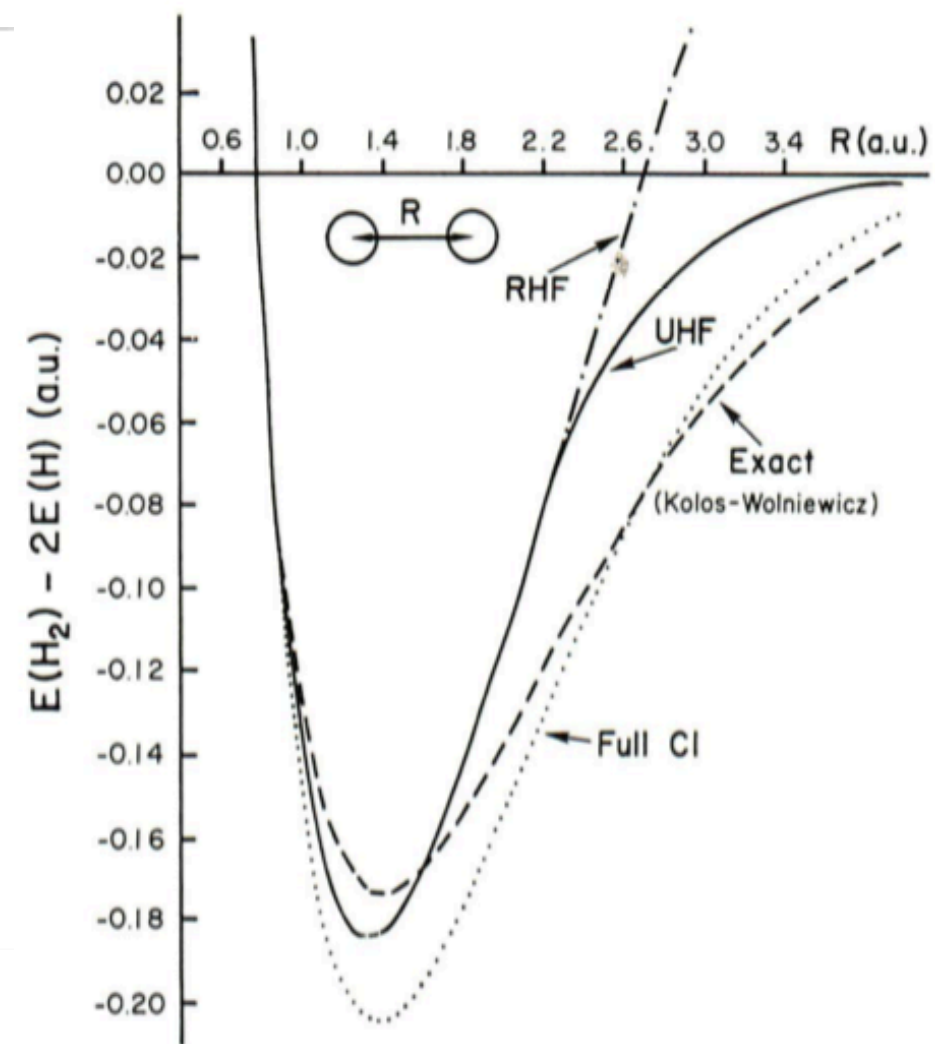


Figure 4.2 STO-3G potential energy curves for H<sub>2</sub>.

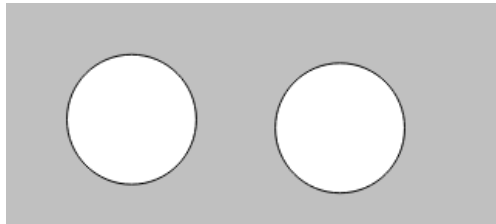
# 水素分子 fullCI計算実習 (II)

厳密解とHartree-Fock波動関数との重なりはどうなるか。

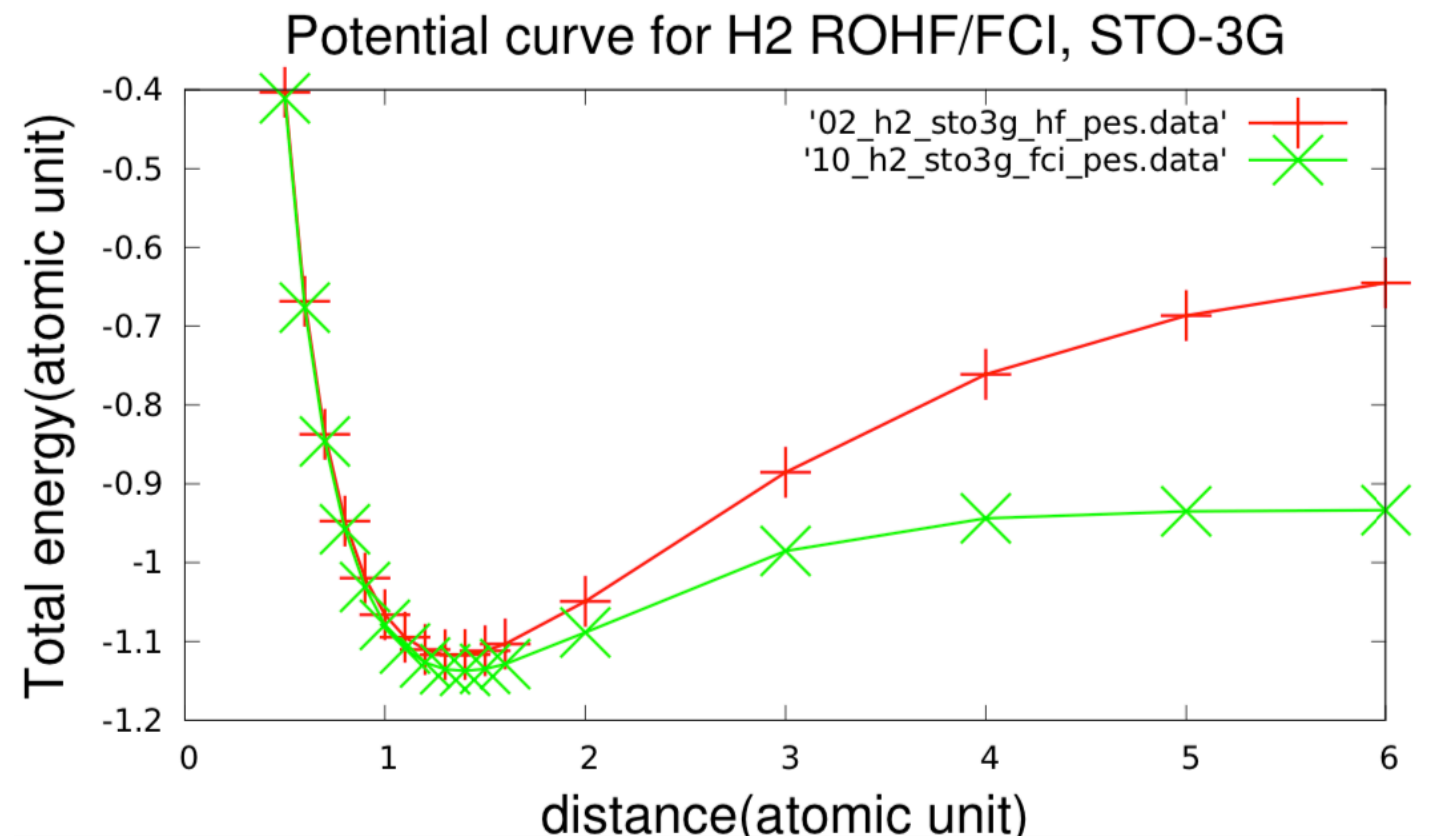
核間距離が長くなると、Hartree-Fock近似が悪くなる。核間距離重なりは0.5くらいまでに落ちる。エネルギーもHFが高くなる

$$R - R \quad |\langle \Psi_{\text{FullCI}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle|^2$$

0.5	0.997821
0.6	0.997392
0.7	0.99684
0.8	0.996148
0.9	0.995288
1.0	0.994228
1.1	0.992941
1.2	0.991383
1.3	0.989518
1.4	0.987295
1.5	0.984665
1.6	0.98157
2.0	0.962963
3.0	0.847121
4.0	0.67804
5.0	0.572826
6.0	0.526476

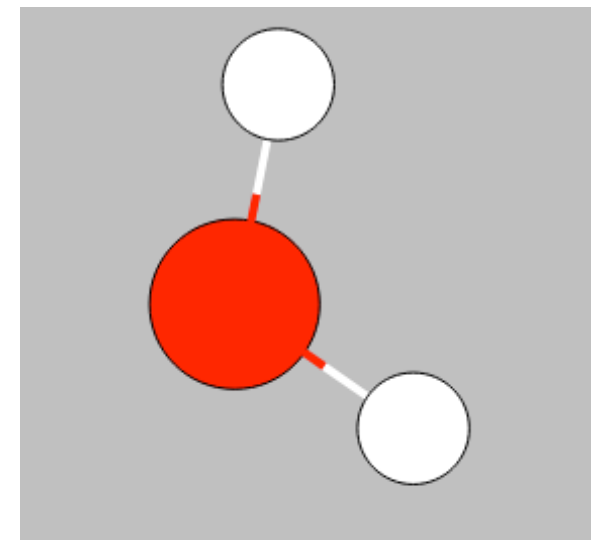
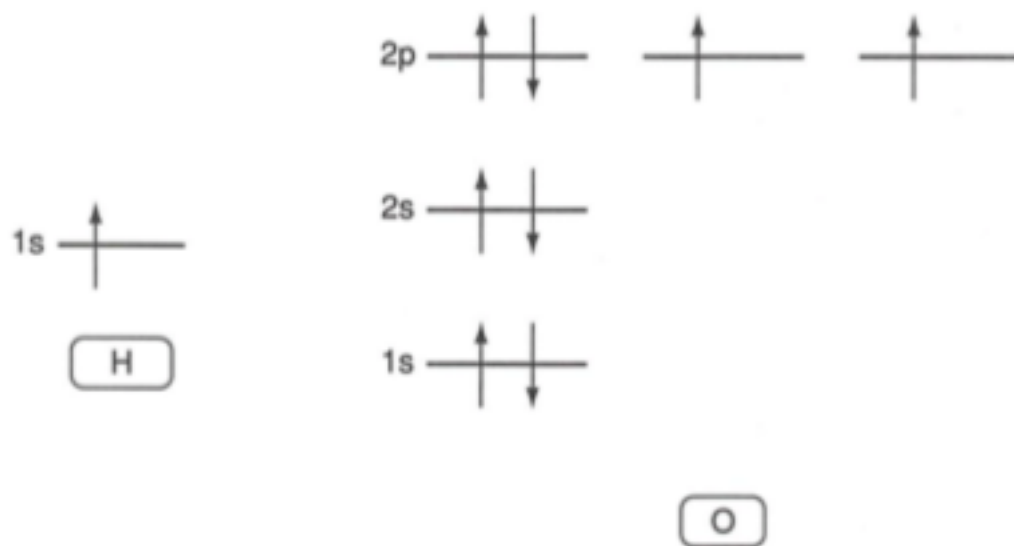


$R - R$



# 水分子 fullCI計算実習

- 水分子について、STO-3G/FullCI計算をやってみよう。  
11\_h2o\_sto3g\_fullci.dat
- 厳密解とHartree-Fock解の重なりを求めよ。
- 基底関数と、電子数を考えて、配置の数を求めよ。PSI4が出した配置数と比較せよ（注意:対称性をoffにしないと一致しない）



# 水分子 fullCI計算実習

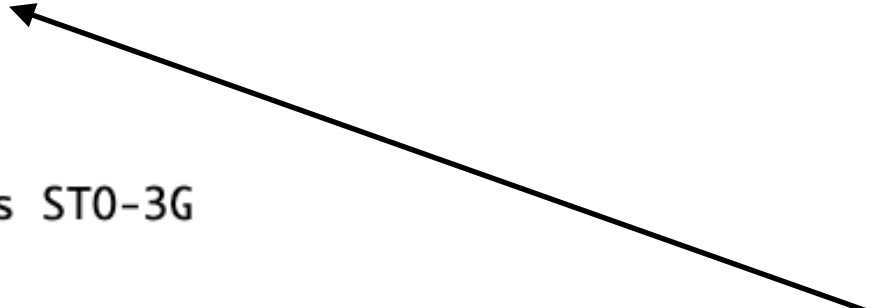
- 入力ファイル 11\_h2o\_sto3g\_fullci.dat

```
#! ST0-3G H2O FullCI
# GEOM: B3LYP/6-31G* taken from http://pubchemqc.riken.jp/cgi-bin/molecularquery.py?name=water

molecule h2o {
O          0.9784782017    0.0224130404    0.0994725951
H          1.9459769733    0.0279738016    0.0505799279
H          0.7023051046    0.1274709488   -0.8231103953
symmetry c1
}

set {
  basis ST0-3G
}

ene = energy('fci')
```



分子の対称性をC1 (対称性なし)にすること。

配置数が増えてしまうが…本来はC2vだがそうすると配置数が減り、簡易的に計算した値と合わなくなるので。勉強用

# 水分子 fullCI計算実習

11\_h2o\_sto3g\_fullci.outを見ながら…

- 厳密解とのHartree-Fock解との重なり  $|\langle \Psi_{\text{FullCI}} | \Phi_{\text{HF}} \rangle|^2$   
 $= 0.986016^2 = 0.97222$

==> FCI root 0 information <==

FCI Root 0 energy = -75.015624517564092

The 20 most important determinants:

*	1	<u>0.986016</u>	(	0,	0)	1AX	2AX	3AX	4AX	5AX		
*	2	-0.078860	(	8,	8)	1AX	2AX	4AX	5AX	7AX		
*	3	-0.048596	(	2,	8)	1AX	2AX	3AA	4AB	5AX	6AA	7AB
*	4	-0.048596	(	8,	2)	1AX	2AX	3AB	4AA	5AX	6AB	7AA

# 水分子 fullCI計算実習

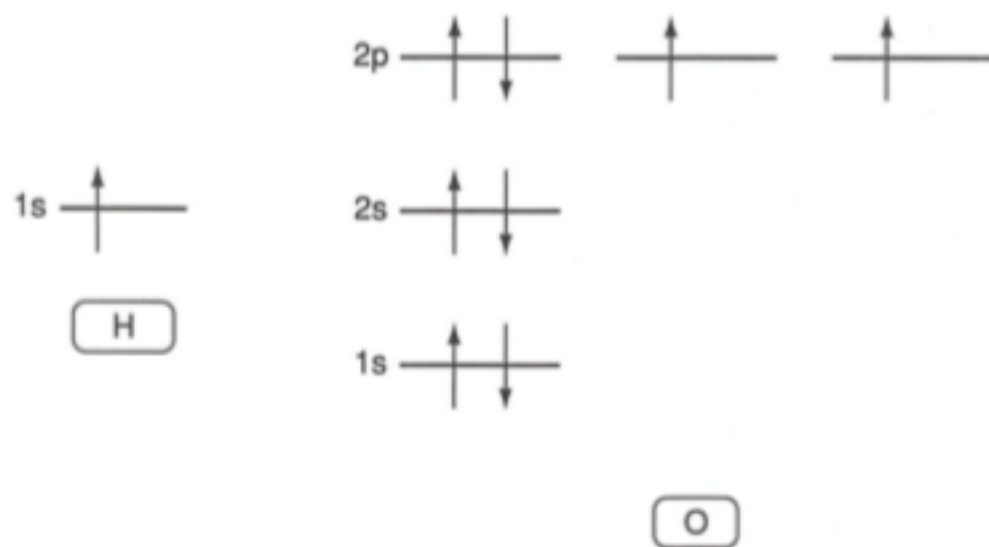
11\_h2o\_sto3g\_fullci.outを見ながら…

- STO-3Gの場合、Oに 7個、Hに1個 基底関数があるため、  
5+1+1=7個の原子軌道がある
- 電子数は8+1+1=10個。10/2=5個の上向きスピンの電子がある。

==> Primary Basis <==

- そのため、 $({}_7C_5)^2 = 21 * 21 = 441$ の配置が出てくる。

Basis Set: STO-3G  
Blend: STO-3G  
Number of shells: 5  
Number of basis function: 7  
Number of Cartesian functions:  
Spherical Harmonics?: true  
Max angular momentum: 1



Charge = 0  
Multiplicity = 1  
Electrons = 10  
Nalpha = 5  
Nbeta = 5

==> Setting up CI strings <==

There are 21 alpha and 21 beta strings  
The CI space requires 441 (4.41E+02) determinants and 1 blocks

# 応用課題

1. N2/6-31Gで核間距離 1.1054794856ÅでfullCI計算を行え。基底関数の数、配置数は幾つだったか(計算には16-32コア, 2-3GBメモリ必要)。
2. N2/6-31G\*で同様にfullCI計算を行え。配置数は幾つだったか。
3. N2/6-31Gで、核間距離を0.5-6Åまで変えてfullCI/Hartree-Fock計算を行って、横軸核間距離、縦軸エネルギーで曲線を書け。
4. 核間距離が長くなったときの、厳密解とHartree-Fock波動関数との重なりはどうなるか。



# 応用課題

1. N2/6-31Gで核間距離 1.1054794856ÅでfullCI計算を行え。基底関数、配置数は幾つだったか。

12\_n2\_631g\_fullci.datを参照せよ。基底関数の数は18, 配置の数は126608256 (1億3千万程度)

Calculation information:

Number of atoms:	2
Number of AO shells:	10
Number of primitives:	28
Number of atomic orbitals:	18
<u>Number of basis functions:</u>	<u>18</u>

==> Setting up CI strings <==

There are 31824 alpha and 31824 beta strings

The CI space requires 126608256 (1.27E+08) determinants and 8 blocks

# 応用課題

2. N2/6-31G\*で同様にfullCI計算を行え。配置数は幾つだったか。

13\_n2\_6-31gd\_fullci\_fail.dat,  
13\_n2\_6-31gd\_fullci\_fail.out参照

**計算不能でした。配置数は5180億程度。**原子軌道30, 電子数14の系で、ベクトル一本持つだけで4.1TB必要となる(!)

==> Setting up CI strings <==

There are 2035800 alpha and 2035800 beta strings

The CI space requires 518062727392 (5.18E+11) determinants and 8 blocks

# 応用課題

量子コンピュータ編