

# Qiskit Nature

# 量子化学計算

Quantum Tokyo特別講演シリーズ

May 12th, 2022

日本IBM(株)東京基礎研究所

Quantum Application Research Team 川島 雪生

# 概要

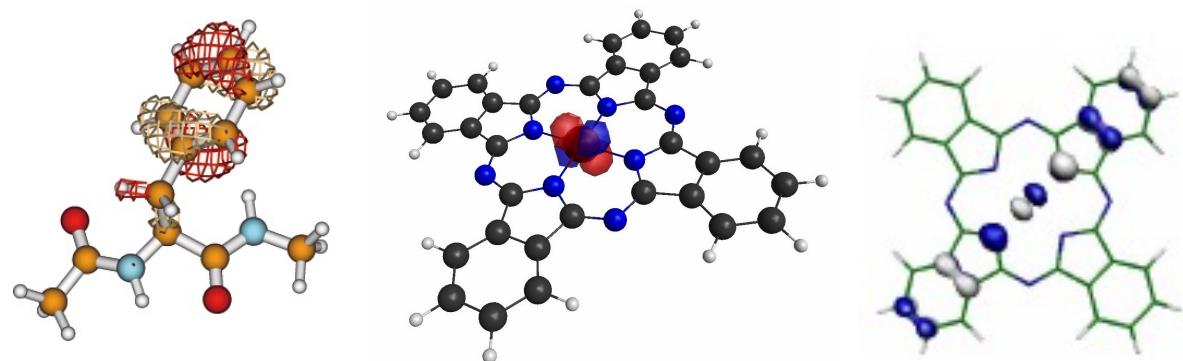
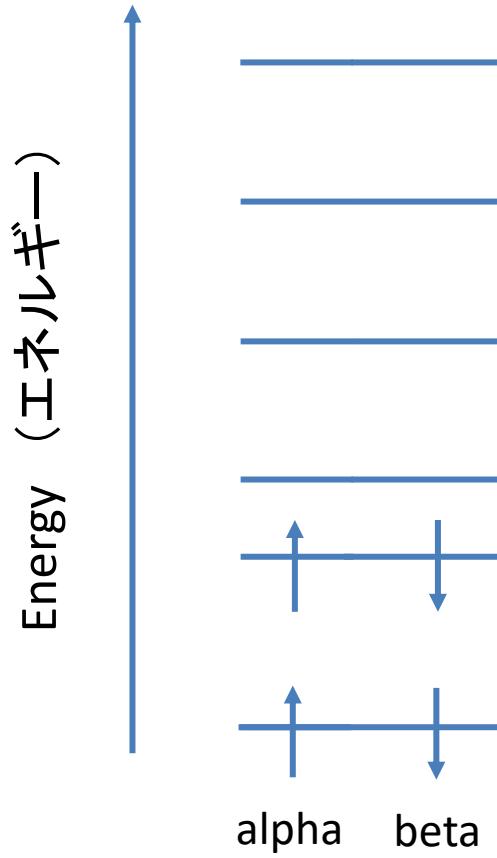
- 量子化学計算でできることは？
- 量子化学計算の手法
  - ハートリーフォック法
  - 波動関数法
- 量子コンピュータを用いた量子化学計算
- Qiskit Natureによる量子化学計算

## 参考文献

- A. Szabo and N. S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry”, Dover (Chap. 1-3)  
T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, “Molecular Electronic-Structure Theory” Wiley

# 量子化学計算の手法

# Molecular orbitals (分子軌道)



分子軌道とは分子中の電子の波のような振る舞いを記述  
電子の波動関数に相当する

電子のシュレディンガー方程式を平均場近似を用いて解く  
ことで得られる

Hartree–Fock法と原子軌道

# 電子の波動関数とスレーター行列式

波動関数をスレーター行列式で表現

$$\Phi(1,2) = \cancel{\phi_1(1)\phi_2(2)}$$

2-粒子系

$$\Phi(1,2) = -\Phi(2,1)$$

フェルミオンの  
波動関数は  
反対称性を持つ

$$\Phi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) \right\}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$

$N$ -粒子系

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}$$

または  $|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)\rangle$

スピン軌道  $\phi_i = \varphi_m \sigma$

空間軌道  $\varphi_m$

スピン  $\sigma = \alpha, \beta$

# Hartree–Fock法

ハミルトニアン 
$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^v \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

平均場近似  
(独立粒子モデル)

$$\sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \rightarrow \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i)$$

$$H' = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^v \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + u(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i)$$

波動関数は一つのスレーター行列式で表現

# 原子軌道の線型結合 (Linear Combination of Atomic Orbitals)

分子ではHartree-Fock法は解析的に解くことができない

$$f(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

数値的に解く必要がある

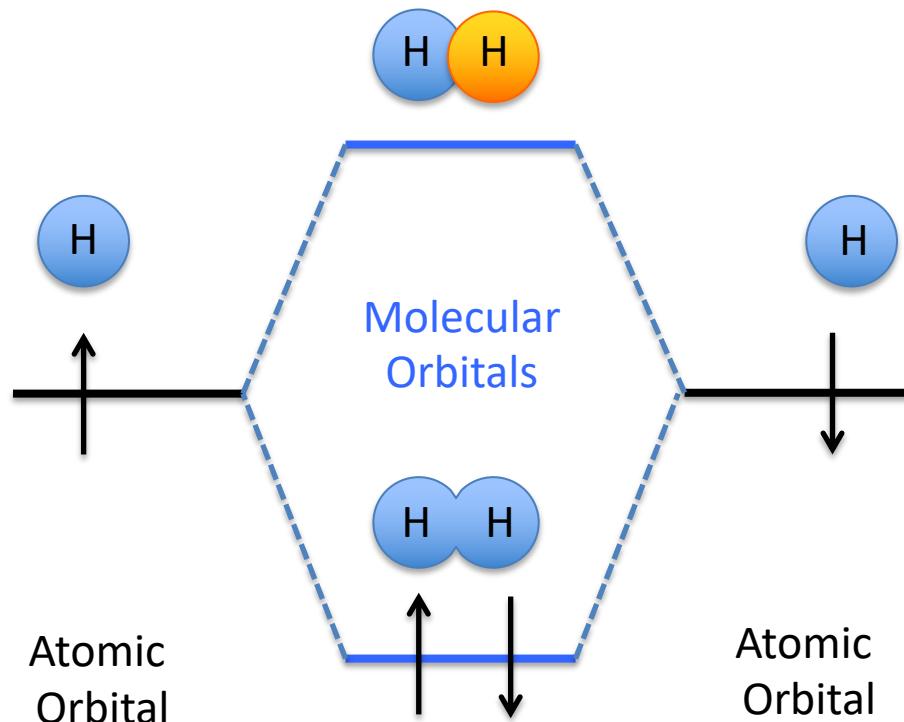
分子軌道を原子軌道の線型結合で表す  
Linear Combination of Atomic Orbitals

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{basis}} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i}$$

$$f(\mathbf{r}) \sum_{\mu=1} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i}$$

$\chi_{\mu}$  原子軌道(基底関数)  
ガウス関数を使うことが多い

# 分子軌道と原子軌道



# Hartree-Fock-Roothaan法

行列の固有値問題に帰結

$$\sum_v \left[ \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) f \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot c_{vi} \right] = \varepsilon_i \sum_v \left[ \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot c_{vi} \right]$$

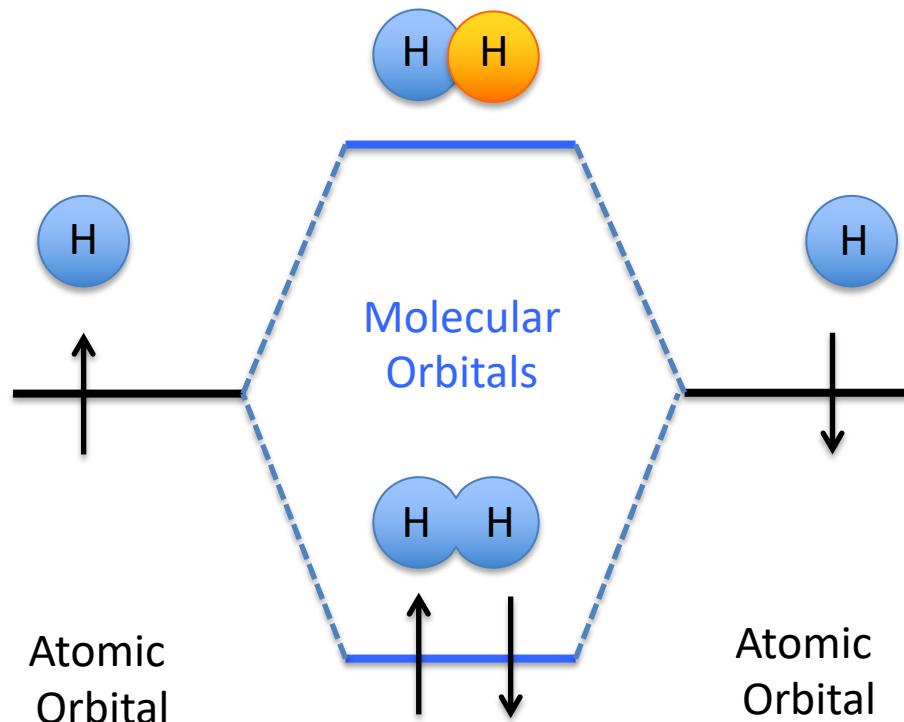
反復的に解くことにより  
分子軌道係数Cを最適化  
自己無撞着場  
“Self-consistent field”

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{vi} = \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{vi} \varepsilon_i$$

$F$ : Fock行列  
 $C$ : 分子軌道係数行列  
 $S$ : 重なり行列

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\rho\sigma} c_{\rho j}^* c_{\sigma j} \left[ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\rho^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\rho^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \chi_\sigma(\mathbf{r}_2) \right]$$

# 分子軌道と原子軌道



# 第二量子化(場の量子化)

スピン軌道(分子軌道)  $\phi_p$

Fock空間: それぞれのスレーター行列は電子の占有数ベクトルで表現

$$|\mathbf{k}\rangle = |k_1, k_2, \dots, k_M\rangle \quad \begin{array}{ll} k_p = 0 & \phi_p \text{ 非占有} \\ k_p = 1 & \phi_p \text{ 占有} \end{array} \quad |\Psi_{\text{HF}}\rangle = |0000\dots1111\rangle$$

場を演算子に置き換える

生成演算子  $a_p^\dagger |\phi_q(\mathbf{r}_q) \dots \phi_s(\mathbf{r}_s)\rangle = |\phi_p(\mathbf{r}_p) \phi_q(\mathbf{r}_q) \dots \phi_s(\mathbf{r}_s)\rangle$

消滅演算子  $a_p |\phi_p(\mathbf{r}_p) \phi_q(\mathbf{r}_q) \dots \phi_s(\mathbf{r}_s)\rangle = |\phi_q(\mathbf{r}_q) \dots \phi_s(\mathbf{r}_s)\rangle$

スピン軌道を用いて場(電子がどこにあるか)を量子化する

# 第二量子化ハミルトニアン

N電子系のスレーター行列は真空より生成できる

$$a_N^+ \dots a_r^+ a_q^+ a_p^+ |\Psi_{\text{vacuum}}\rangle = |\phi_p \phi_s \phi_r \dots \phi_N\rangle$$

第二量子化ハミルトニアン

$$\hat{H}_M = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \sum_{pqrs} h_{pqrs} a_p^\dagger a_q^\dagger a_r a_s$$

$$h_{pq} = \int d\mathbf{r} \phi_p^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{\alpha=1}^v \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} \right) \phi_q(\mathbf{r})$$

$$h_{pqrs} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_p^*(\mathbf{r}_1) \phi_q^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_r(\mathbf{r}_2) \phi_s(\mathbf{r}_1)$$

# 波動関数理論

Hartree-Fock法の計算結果をどのように良くできるか？

$$\sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \rightarrow \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i)$$

Correlation(電子相関)エネルギー  $E_{correlation} = E_{exact} - E_{HF}$

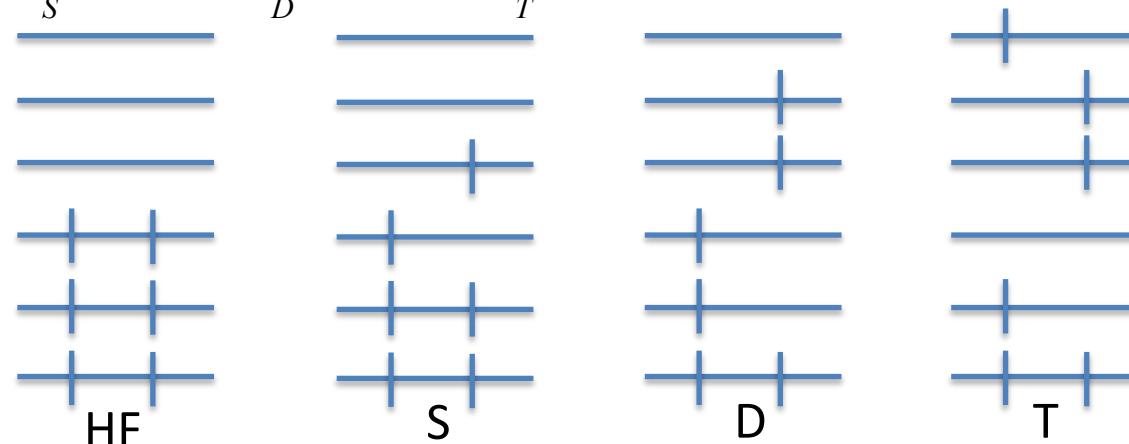
電子相関法 (Electron correlation methods)

- 摂動論
- 配置間相互作用法: Configuration interaction
- クラスター展開法: Coupled-cluster

# 配置間相互作用: Configuration Interaction

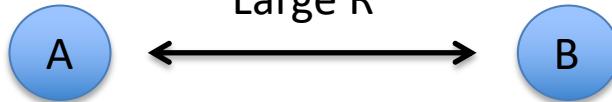
$$\Psi_{\text{CI}} = C_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{ia} C_{ia} a_a^\dagger a_i \Phi_{\text{HF}} + \sum_{ijab} C_{ijab} a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i \Phi_{\text{HF}} + \sum_{ijkabc} C_{ijkabc} a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_k a_j a_i \Phi_{\text{HF}} + \dots$$

$$= C_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_S C_S \Phi_S + \sum_D C_D \Phi_D + \sum_T C_T \Phi_T + \dots$$



波動関数をスレーター行列の線型結合で表現。係数“C”を決定する。線型結合を打ち切らず、全ての励起を考慮すれば厳密。”Full-CI”

# 大きさについての無矛盾性 (Size-inconsistency) (途中で打ち切った“Truncated” CISD)



$$E_{\text{CI}}(AB) = E_{\text{CI}}(A) + E_{\text{CI}}(B) \quad ?$$

$$E_{\text{Full-CI}}(AB) = E_{\text{Full-CI}}(A) + E_{\text{Full-CI}}(B)$$

$$E_{\text{CISD}}(AB) > E_{\text{CISD}}(A) + E_{\text{CISD}}(B)$$

$$\Phi_{\text{HF}}(A) \times \Phi_{\text{HF}}(B) = \Phi_{\text{HF}}(A+B)$$

⋮

$$\Phi_{\text{HF}}(A) \times \Phi_{\text{D}}(B) = \Phi_{\text{D}}(A+B)$$

$$\Phi_{\text{D}}(A) \times \Phi_{\text{HF}}(B) = \Phi_{\text{D}}(A+B)$$

$$\Phi_{\text{S}}(A) \times \Phi_{\text{D}}(B) = \Phi_{\text{T}}(A+B)$$

$$\Phi_{\text{D}}(A) \times \Phi_{\text{S}}(B) = \Phi_{\text{T}}(A+B)$$

$$\Phi_{\text{D}}(A) \times \Phi_{\text{D}}(B) = \Phi_{\text{Q}}(A+B)$$

CISDは大きさについての無矛盾性を満たさない

# クラスター展開法

Coupled cluster wavefunction  $|\psi\rangle = e^{\hat{T}}|\phi_0\rangle$

Cluster Operator (CCSD)  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i$$

$i,j,k : \text{occupied}$   
 $a,b,c : \text{virtual}$

CCSD Energy  $E \equiv \langle \phi_0 | \hat{H} | \psi \rangle$  変分原理を満たさない

Solve the amplitude equation  $0 = \langle \phi_\mu | \hat{H} | \psi \rangle - Et_\mu \quad |\phi_\mu\rangle = \hat{t}_\mu |\phi_0\rangle$

大きさについての 無矛盾性を満たす  $\Psi(AB) = \exp(\hat{T}_A + \hat{T}_B) \Phi^{\text{SCF}}(AB) = \hat{\mathcal{A}} \left[ \exp(\hat{T}_A) \Phi^{\text{SCF}}(A) \exp(\hat{T}_B) \Phi^{\text{SCF}}(B) \right]$   
 $= \hat{\mathcal{A}} \left[ \Psi(A) \Psi(B) \right] \quad (\text{AとBは相互作用しない})$

# 古典コンピュータにおける波動関数法のスケーリング

HF: 99% of the total energy, Error 1eV/electron pair ( $N^{2-3}$ )

MP2: 80% of the last 1%, Pair correlations (Doubles) ( $N^{4-5}$ )

CISD: 90% of the last 1%, Singles and Doubles ( $N^6$ )

CCSD: 95% of the last 1%, Coupling of pair correlations ( $N^6$ )

CCSD(T): >99% of the last 1% ( $N^7$ )

厳密なFull CI法の計算コストは指数的に増加

# 量子コンピュータを用いた 量子化学計算

# 量子位相推定法を用いた量子化学計算

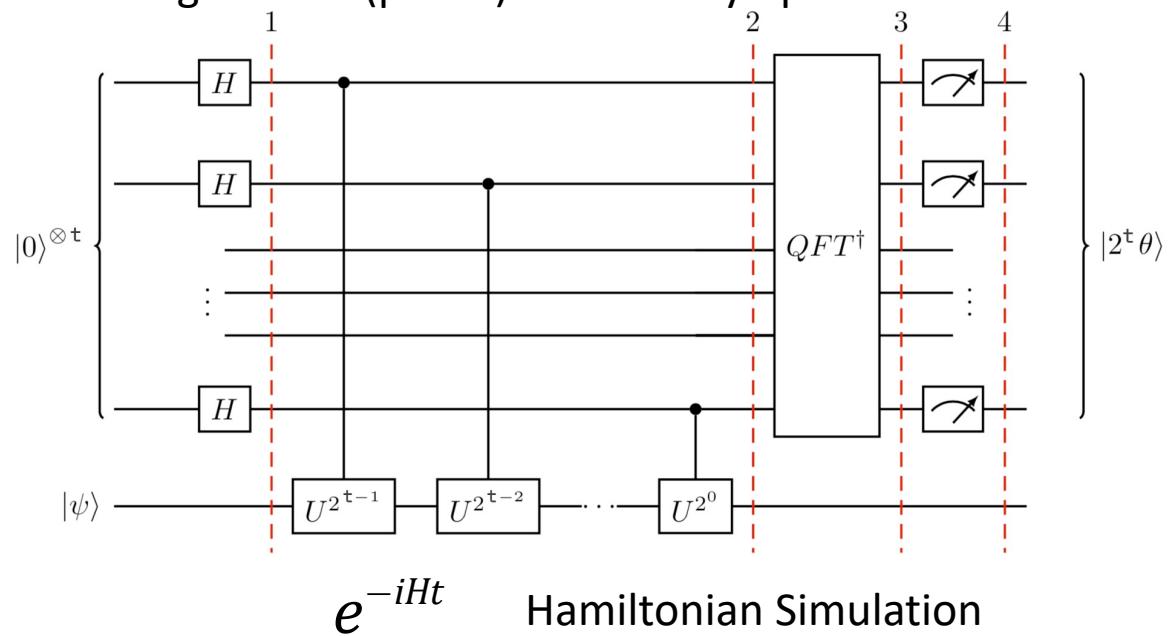
Quantum algorithm to compute the eigenvalue (phase) of a unitary operator

Aspuru-Guzik et al.

Science, 309, 1704 (2005)

量子アルゴリズムを用いた  
初めての量子化学計算

古典計算機では同じ精度の  
量子化学計算のコストが分子  
サイズに対して指数関数的に  
増加する。量子アルゴリズム  
では多項式的なスケーリング



厳密なエネルギーがハミルトニアンの位相として算出できる

# Near-term quantum devices

量子位相推定法を用いた計算は誤り耐性量子コンピュータが必要

- 量子状態を維持するために長いコヒーレンス時間

- 深い量子回路の実行

が必要不可欠となるため

- 誤り耐性量子コンピュータ:

- 量子誤り訂正 (非常に多くのqubitが必要:  $10^3$  -) を実現

- 長いコヒーレンス時間を実現し、ゲートの操作が正確でqubitが安定

- 現存する(または非常に近い将来の)量子コンピュータ (Near-term quantum devices):

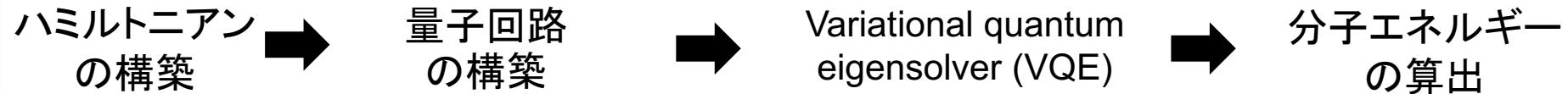
- すくなくなり数のqubit

- 比較的短いコヒーレンス時間

- 環境からのノイズ

そのためには、現在の量子コンピュータに適したアルゴリズムが必要！

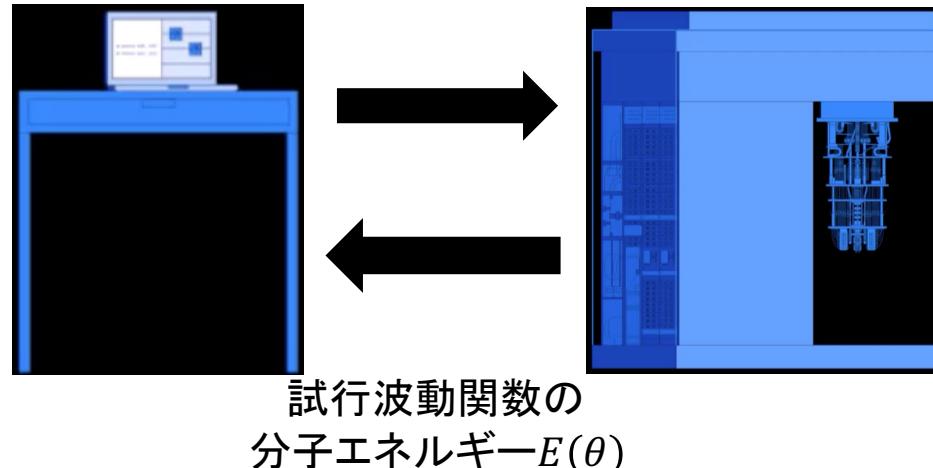
# Variational quantum eigensolver を用いた量子化学計算



VQE

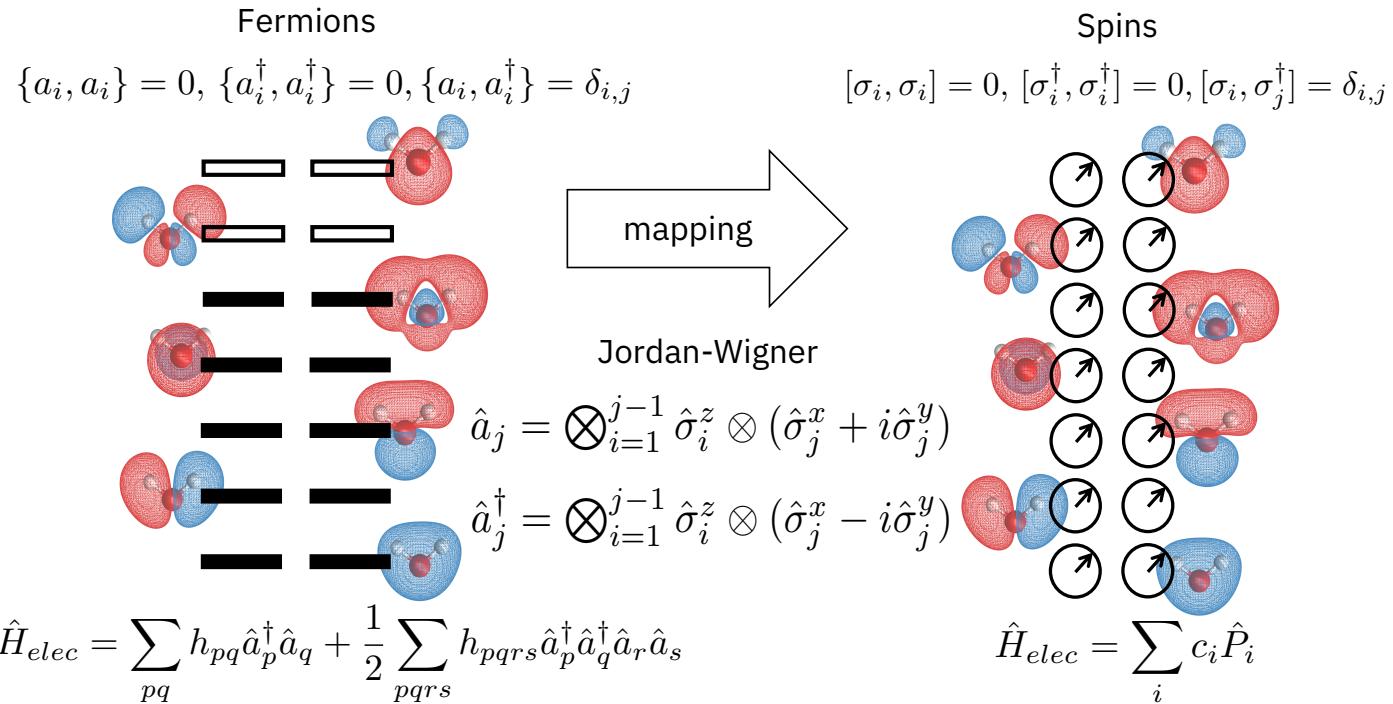
試行波動関数のパラメータ  $|\psi(\theta)\rangle$

古典コンピュータを用いた最適化で $\theta$ を更新



量子コンピュータで試行波動関数を生成し、ハミルトニアンの期待値を測定

# Qubitへのマッピング



# 量子回路の構築 (試行波動関数の生成)

- Evolve the **Hartree-Fock (HF)** state

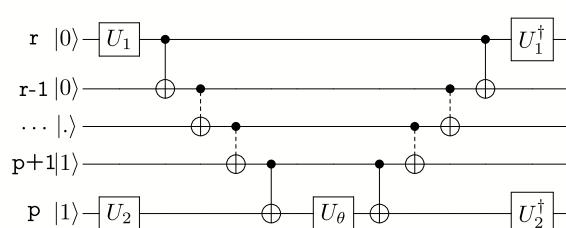
$$|\Psi_{\text{HF}}\rangle = |0000\cdots1111\rangle$$

$$|\Psi(\vec{\theta})\rangle = U(\vec{\theta})|\Psi_{HF}\rangle = e^{\hat{T}(\vec{\theta}) - \hat{T}^\dagger(\vec{\theta})}|\Psi_{HF}\rangle$$

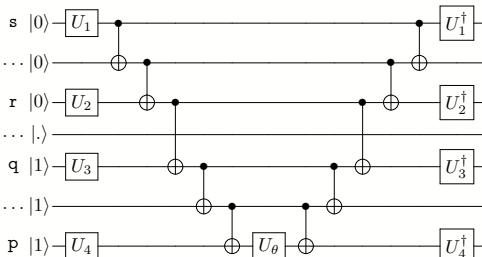
- Evolution with Trotterized **UCCSD** circuit (Jordan – Wigner)

$$U(\vec{\theta}) = \prod_{ij} \exp \left( \theta_{ij} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i) \right) \quad \text{Single (S)}$$

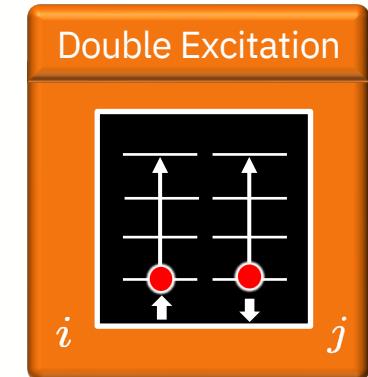
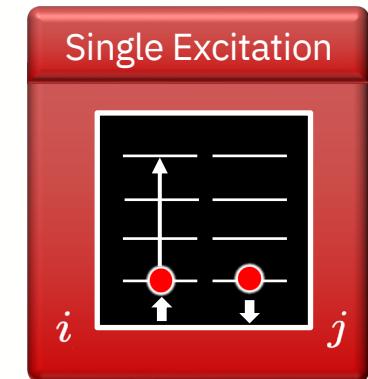
$$\times \prod_{ijkl} \exp \left( \theta_{ijkl} (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l - \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i) \right) \quad \text{Double (D)}$$



$$(U_1, U_2) = \{(Y, H), (H, Y)\} \quad \left( \text{where } Y = R_x(-\frac{\pi}{2}) \right)$$



$$(U_1, U_2, U_3, U_4) = \{(H, H, Y, H), (Y, H, Y, Y), (H, Y, Y, Y), (H, H, H, Y), (Y, H, H, H), (H, Y, H, H), (Y, Y, Y, H), (Y, Y, H, Y)\}$$



# **QISKit NATUREによる量子化学計算**

# Qiskit Nature

- 分子の電子状態や振動状態の計算（基底状態並びに励起状態）
  - イジング模型やハバード模型を用いた計算
  - タンパク質フォールディング
- など様々なアプリケーションをサポート  
(計算に必要な外部プログラムとのインターフェースも)

## 1. オープンソース:

<https://github.com/Qiskit/qiskit-nature/>

! Communityからの貢献は大歓迎 !

## 2. ドキュメント:

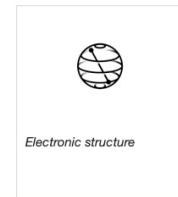
<https://qiskit.org/documentation/nature/>

## 3. Qiskitをよりよく理解するためのコンテンツ:

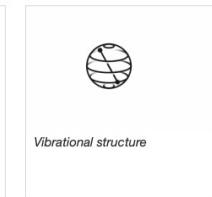
<https://qiskit.org/documentation/nature/tutorials/index.html>

<https://www.youtube.com/watch?v=UtMVoGXlz04&t=589s>

## Qiskit Nature Tutorials



Electronic structure



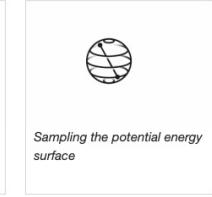
Vibrational structure



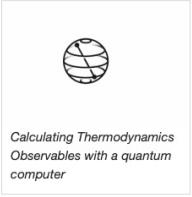
Ground state solvers



Excited states solvers



Sampling the potential energy surface



Calculating Thermodynamics Observables with a quantum computer



Leveraging Qiskit Runtime



The Property Framework



Protein Folding

# Qiskit Natureのフローーチャート



## Problems

- Second Quantization
- Electronic
- Vibrational
- Lattice
- Sampling
- Protein Folding

Problems result to either second quantization operators (second\_q\_op) or qubit operators (qubit\_op)

## Solvers

- Ground State Solvers
- Excited State Solvers
- PES Samplers

All solvers leverage algorithmic components of qiskit-terra

## Results

- Algorithm Result
- Electronic Structure
- Vibrational Structure

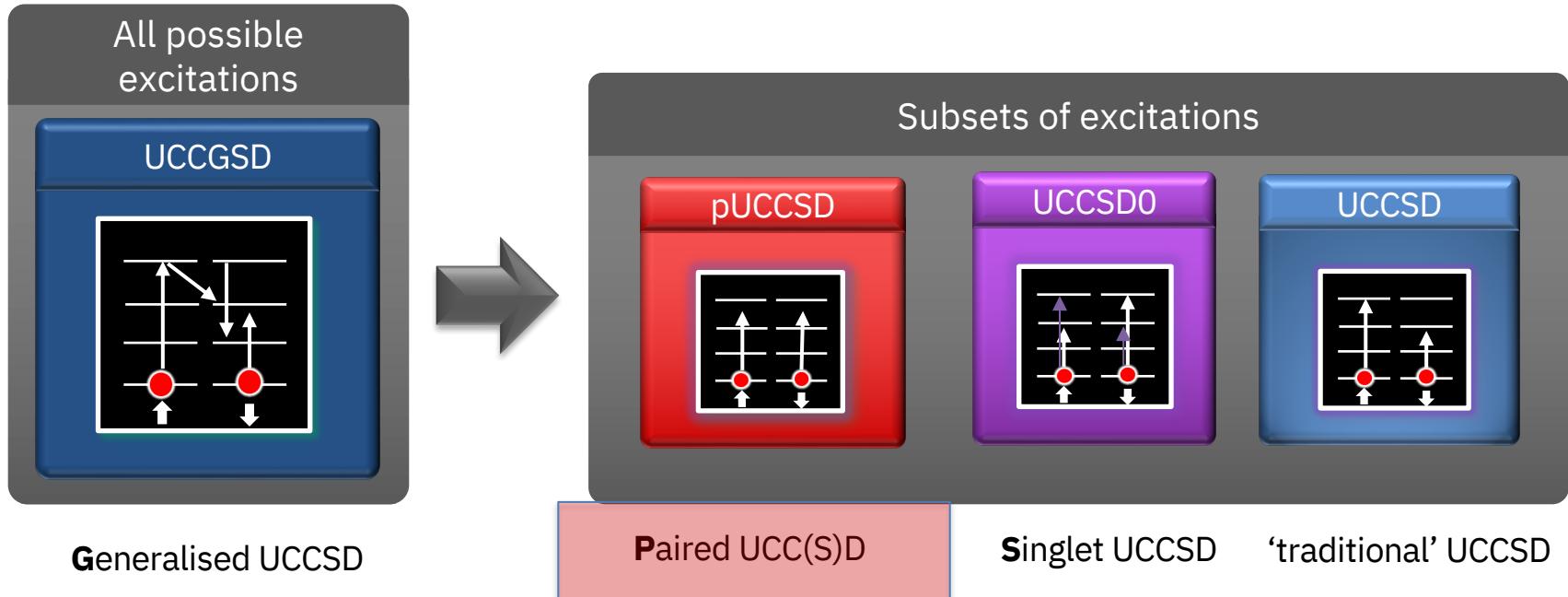
# Qiskit Runtimeを使ったVQEシミュレーション

- Qiskit Runtimeは多くの反復計算を要するシミュレーションを効率よく実行するための新しいアーキテクチャ
- VQEでは、古典コンピュータと量子コンピュータ間の反復計算が量子コンピュータの周辺で実行されるため、レイテンシーを大幅に削減
- Qiskit RuntimeをLiHの量子化学計算はそれまでの120倍の高速化を実現

# お見せするjupyter notebook

1. 基本的な量子化学計算例 ( $H_2$  分子, VQE with UCCSD ansatz)
2. 水素分子のポテンシャルエネルギー曲線の構築 (結合の生成と乖離)
3. 計算コストの削減
  1. Ansatzを変更
  2. Active spaceの使用

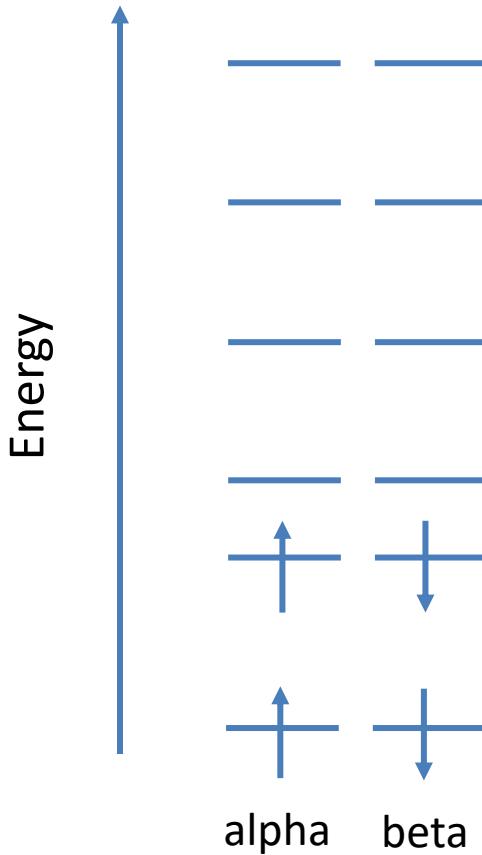
# 異なるansatz



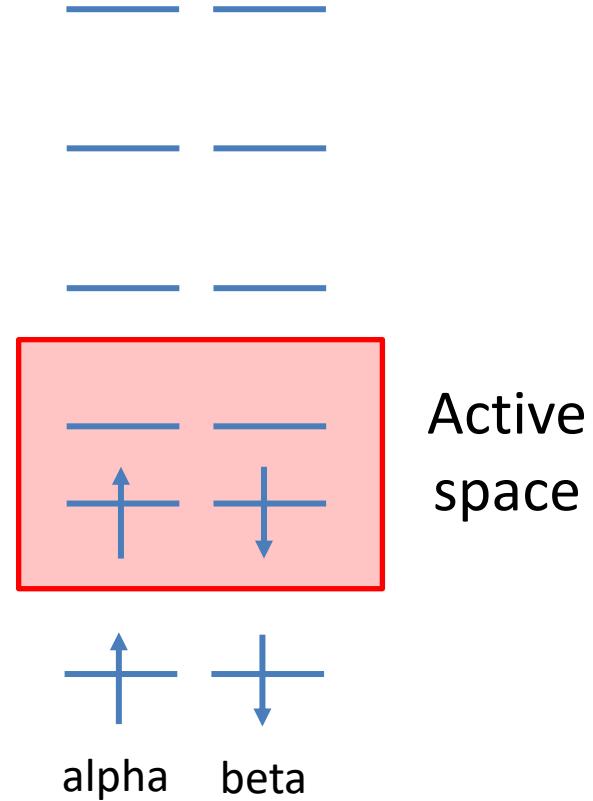
[arXiv:1810.02327 \[quant-ph\]](https://arxiv.org/abs/1810.02327)

計算精度: PUCCD < SUCCSD < UCCSD  
計算コスト: PUCCD < SUCCSD < UCCSD

# Active space



問題サイズを縮小し、  
計算コストを削減



# 励起状態の計算（ごく簡単に紹介）

## 古典的な励起状態の計算手法

TD - DFT	Fast Methods	$\mathcal{O}(N^2)$	0.3 – 0.5 eV
EOM - CC	Expensive Methods	$\mathcal{O}(N^6)$	0.1 – 0.2 eV

## The equation of Motion (EOM) Method

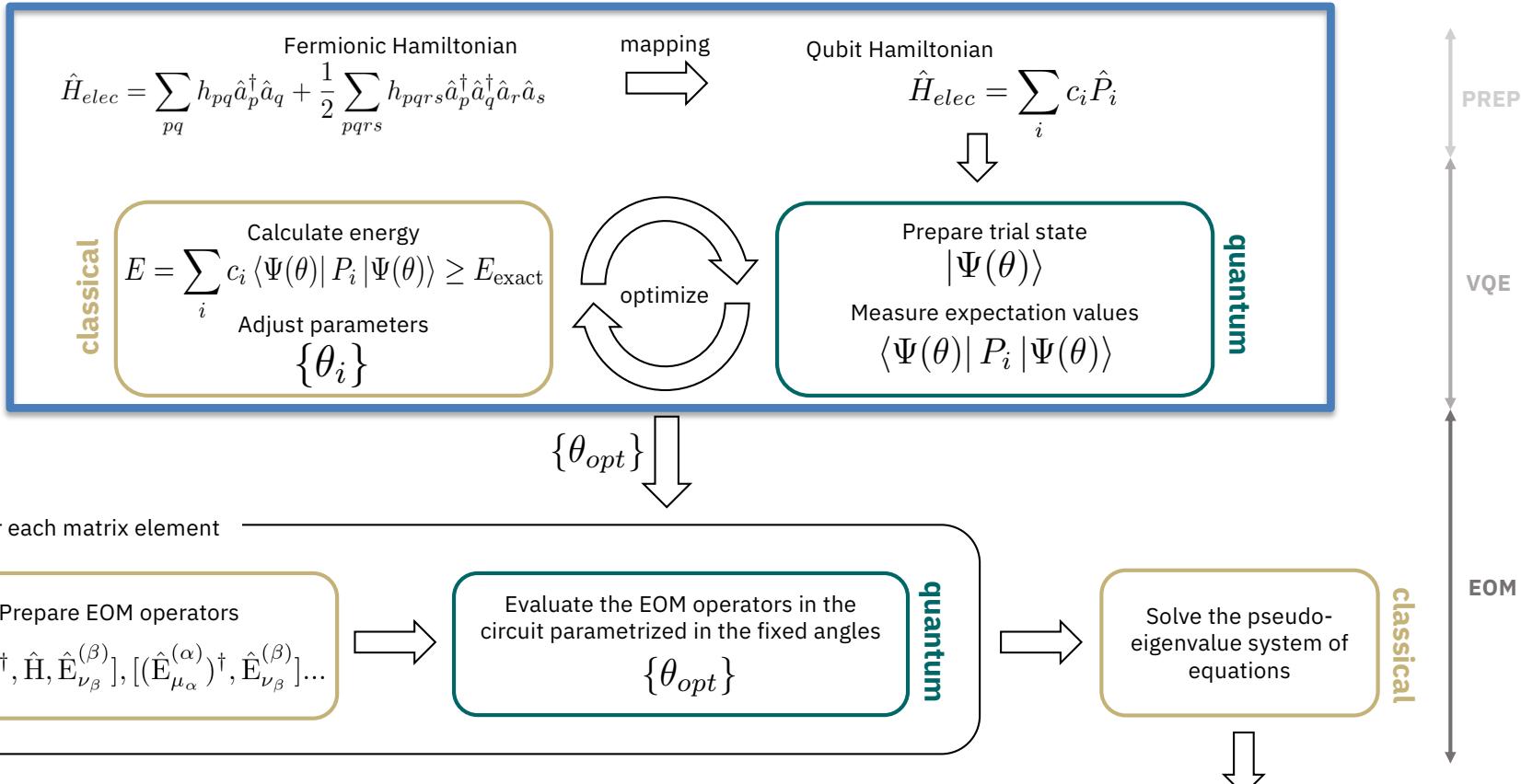
$$\begin{pmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{Q} \\ \mathbf{Q}^* & \mathbf{M}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_n \\ \mathbf{Y}_n \end{pmatrix} = E_{0n} \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{W} \\ -\mathbf{W}^* & -\mathbf{V}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_n \\ \mathbf{Y}_n \end{pmatrix}$$

$$M_{\mu_\alpha \nu_\beta} = \langle 0 | [(\hat{E}_{\mu_\alpha}^{(\alpha)})^\dagger, \hat{H}, \hat{E}_{\nu_\beta}^{(\beta)}] | 0 \rangle \quad V_{\mu_\alpha \nu_\beta} = \langle 0 | [(\hat{E}_{\mu_\alpha}^{(\alpha)})^\dagger, \hat{E}_{\nu_\beta}^{(\beta)}] | 0 \rangle \quad \hat{E}_{\mu_1}^{(1)} = \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_i \\ Q_{\mu_\alpha \nu_\beta} = -\langle 0 | [(\hat{E}_{\mu_\alpha}^{(\alpha)})^\dagger, \hat{H}, (\hat{E}_{\nu_\beta}^{(\beta)})^\dagger] | 0 \rangle \quad W_{\mu_\alpha \nu_\beta} = -\langle 0 | [(\hat{E}_{\mu_\alpha}^{(\alpha)})^\dagger, (\hat{E}_{\nu_\beta}^{(\beta)})^\dagger] | 0 \rangle \quad \hat{E}_{\mu_2}^{(2)} = \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j \dots$$

- 状態間のエネルギー差を算出:  $E_{0n} = E_n - E_0$
- 上記の行列要素を量子コンピュータで（測定することにより）算出
- 上記の行列を古典コンピュータで対角化し、エネルギー差となる固有値を求める

# アルゴリズムのごく簡単な紹介

VQEで  
紹介



VQEで得られたパラメータを使って行列要素を生成、算出

Excitation energies  $\{E_{0n}\}$

# Qiskitを使った量子化学計算のワークフロー

1. Hartree-Fock法の計算 PySCFなどの外部プログラム
2. (第二量子化)ハミルトニアンの構築
3. ハミルトニアンのqubitマッピング
4. VQE loop
  1. 量子回路の構築(試行波動関数の生成)
  2. 測定(ハミルトニアンの期待値)
  3. 古典コンピュータを使ったパラメータの最適化
  4. 1-3を収束するまで繰り返す until convergence criterion is met
- (5.) 励起状態の計算

Qiskit

# まとめ

- 量子化学計算の現状
- 量子化学計算の手法
  - ハートリーフォック法
  - 波動関数法
- 量子コンピュータを用いた量子化学計算
- Qiskit Natureによる量子化学計算

## 参考文献

A. Szabo and N. S. Ostlund, “Modern Quantum Chemistry”, Dover (Chap. 1-3)

T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, “Molecular Electronic-Structure Theory” Wiley