

縮約密度行列変分法:強い  
*N*-representability 条件、非常に正確  
なソルバーの応用

中田真秀<sup>†</sup> Bastiaan J. Braams, 藤澤克樹, Mitsuhiro Fukuda, Jerome  
K. Percuse, 山下真, Zhengji Zhao  
maho@riken.jp

<sup>†</sup> 理化学研究所・情報基盤センター Emory 大, 中央大, 東工大,  
New York 大, Lawrence Berkeley National Lab

第 11 回理論化学討論会@慶応大学 2008/5/22

# 話の流れ

- 動機
- 縮約密度行列変分法の紹介
- 最近の結果の紹介
- まとめ
- 展望

# 動機:理論化学について

# 動機:理論化学について

理論やコンピュータを用いた化学の手法

## 動機:理論化学について

理論やコンピュータを用いた化学の手法  
化学反応の予想、化学反応の設計を行うのが目標

- A と B を混ぜると何が起こるか。
- $\text{CO}_2$  を効率よく  $\text{O}_2$  に変えたい。
- 創薬:難病を治す薬の開発。

など...

どのような計算方法、理論構築が望ましいか

# どのような計算方法、理論構築が望ましいか

- 第一原理からの計算。

# どのような計算方法、理論構築が望ましいか

- 第一原理からの計算。
- 低スケールコスト。



# どのような計算方法、理論構築が望ましいか

- 第一原理からの計算。
- 低スケールコスト。
- 部分系の組み合わせで全系を計算できる。

# どのような計算方法、理論構築が望ましいか

- 第一原理からの計算。
- 低スケールコスト。
- 部分系の組み合わせで全系を計算できる。
- 化学、物理の良い理解のための言葉の提供。

# どのような計算方法、理論構築が望ましいか

- 第一原理からの計算。
- 低スケールコスト。
- 部分系の組み合わせで全系を計算できる。
- 化学、物理の良い理解のための言葉の提供。

密度行列の方法が候補になる

# 化学における基礎方程式: **Schrödinger** 方程式

# 化学における基礎方程式: Schrödinger 方程式

(電子)Hamiltonian  $H$

$$H = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

# 化学における基礎方程式: Schrödinger 方程式

(電子)Hamiltonian  $H$

$$H = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

# 化学における基礎方程式: Schrödinger 方程式

(電子)Hamiltonian  $H$

$$H = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$

# 化学における基礎方程式: Schrödinger 方程式

(電子)Hamiltonian  $H$

$$H = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Schrödinger 方程式

$$H\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N)$$

Pauli の排他原理: 波動関数の反対称性

$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots)$$



# Schrödinger 方程式は解くのが難しい

基礎方程式はわかったが、解くのは難しすぎる。

# Schrödinger 方程式は解くのが難しい

基礎方程式はわかったが、解くのは難しすぎる。



[Dirac 1929]

The general theory of quantum mechanics is now almost complete. ... the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.

“Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.”

## より簡単な量子力学の方法の模索

同等な理論で、より取扱いやすい理論はないか？

## より簡単な量子力学の方法の模索

同等な理論で、より取扱いやすい理論はないか？  
たとえば、(電子)密度汎関数法: [Hoheberg-Kohn  
1964]

電子密度 $\rho(r)$   $\rightarrow$  外部ポテンシャル $v(r)$

$\rightarrow H \rightarrow$  Schrödinger 方程式

汎関数の性質がよくわからない。半経験的な方法  
であり望ましくない。

## 二次の縮約密度行列の方法

## 二次の縮約密度行列の方法

2 次の密度行列の方法: [Husimi 1940], [Löwdin 1954],  
[Mayer 1955], [Nakatsuji 1976]

$$\Gamma(\mathbf{12}|\mathbf{1}'\mathbf{2}') = \binom{N}{2} \int \Psi^*(\mathbf{123} \cdots N) \Psi(\mathbf{1}'\mathbf{2}'\mathbf{3} \cdots N) d\mu_{3 \cdots N}$$

## 二次の縮約密度行列の方法

2 次の密度行列の方法: [Husimi 1940], [Löwdin 1954],  
[Mayer 1955], [Nakatsuji 1976]

$$\Gamma(12|1'2') = \binom{N}{2} \int \Psi^*(123 \dots N) \Psi(1'2'3 \dots N) d\mu_{3 \dots N}$$

$\Gamma(12|1'2')$  を基本変数としてより簡単な量子化学の方法を構築できないだろうか

## 二次の縮約密度行列の方法

2 次の密度行列の方法: [Husimi 1940], [Löwdin 1954],  
[Mayer 1955], [Nakatsuji 1976]

$$\Gamma(12|1'2') = \binom{N}{2} \int \Psi^*(123 \dots N) \Psi(1'2'3 \dots N) d\mu_{3 \dots N}$$

$\Gamma(12|1'2')$  を基本変数としてより簡単な量子化学の方法を構築できないだろうか

Yes



## 方法の比較

方法論	変数の数 (離散化)	厳密か?
$\Psi$	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

## 方法の比較

方法論	変数の数 (離散化)	厳密か?
$\Psi$	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

よいスケールリング

## 方法の比較

方法論	変数の数 (離散化)	厳密か?
$\Psi$	$N, (r!)$	Yes
$\Gamma(12 1'2')$	$4, (r^4)$	Yes

よいスケールリング  
Schrödinger 方程式と等価

# 縮約密度行列変分法

## 縮約密度行列変分法

Hamiltonian は 2 体までの相互作用しか含まない:

$$H = \sum_{ij} v_j^i a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1}$$

## 縮約密度行列変分法

Hamiltonian は2体までの相互作用しか含まない:

$$H = \sum_{ij} v_j^i a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1}$$

エネルギー  $E$  を計算すると:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{ij} v_j^i \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \end{aligned}$$

# 縮約密度行列変分法

## 縮約密度行列変分法

2 次の密度行列  $\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2}$  (2-RDM) と

$$\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle,$$



## 縮約密度行列変分法

2 次の密度行列  $\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2}$  (2-RDM) と

$$\Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} = \frac{1}{2} \langle \Psi | a_{i_1}^\dagger a_{i_2}^\dagger a_{j_2} a_{j_1} | \Psi \rangle,$$

1 次の密度行列  $\gamma_j^i$  (1-RDM) と

$$\gamma_j^i = \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle,$$

定義した。

# 基底状態を求める $N$ -representability 条件

基底状態を求める  $N$ -representability 条件  
基底状態のエネルギーに対する変分法が存在する  
[Rosina]

基底状態を求める/*N*-representability 条件  
基底状態のエネルギーに対する変分法が存在する  
[Rosina]

$$\begin{aligned} E_g &= \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \min_{\gamma, \Gamma} \left\{ \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \right\} \end{aligned}$$

基底状態を求める/ $N$ -representability 条件  
基底状態のエネルギーに対する変分法が存在する  
[Rosina]

$$E_g = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$
$$= \min_{\gamma, \Gamma} \left\{ \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \right\}$$

[Mayers 1955], [Tredgold 1957]: 厳密解より低いエネルギー

## 基底状態を求める/ $N$ -representability 条件

基底状態のエネルギーに対する変分法が存在する  
[Rosina]

$$E_g = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$
$$= \min_{\gamma, \Gamma} \left\{ \sum_{ij} v_j^i \gamma_j^i + \sum_{i_1 i_2 j_1 j_2} w_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \Gamma_{j_1 j_2}^{i_1 i_2} \right\}$$

[Mayers 1955], [Tredgold 1957]: 厳密解より低いエネルギー  
 $N$ -representability 条件 [Coleman:1963]

$$\Gamma(12|1'2') \rightarrow \Psi(123 \dots N)$$

$$\gamma(1|1') \rightarrow \Psi(123 \dots N)$$

# $N$ -representability 条件

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は



## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って **NP-hard** [Deza 1997][Liu et al. 2007]

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って NP-hard [Deza 1997][Liu et al. 2007]
- 近似が必須

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って NP-hard [Deza 1997][Liu et al. 2007]
- 近似が必須
  - $P, Q$ -条件 [Coleman 1963]

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って NP-hard [Deza 1997][Liu et al. 2007]
- 近似が必須
  - $P, Q$ -条件 [Coleman 1963]
  - $G$ -条件 [Garrod et al. 1964]

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って NP-hard [Deza 1997][Liu et al. 2007]
- 近似が必須
  - $P, Q$ -条件 [Coleman 1963]
  - $G$ -条件 [Garrod et al. 1964]
  - $T1, T2$ -条件 [Zhao et al. 2004], [Erdahl 1978]

## $N$ -representability 条件

- “ある 2-RDM が  $N$ -rep. か?” は QMA-complete 従って NP-hard [Deza 1997][Liu et al. 2007]
- 近似が必須
  - $P, Q$ -条件 [Coleman 1963]
  - $G$ -条件 [Garrod et al. 1964]
  - $T1, T2$ -条件 [Zhao et al. 2004], [Erdahl 1978]
  - 原子・分子にはかなり強い条件のようだ。  
[Garrod et al 1975, 1976] [Nakata et al. 2001, 2002], [Zhao et al. 2004] [Mazziotti 2004]

# $N$ -representability 条件



## $N$ -representability 条件

$P, Q, G, T_1, T_2$ -行列は半正定値行列  $\leftrightarrow$  固有値  $\lambda_i$  すべて非負 ( $\lambda_i \geq 0$ )。

$$U^\dagger \Gamma U = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & \mathbf{0} \\ & \lambda_2 & & \\ & & \dots & \\ \mathbf{0} & & & \lambda_n \end{bmatrix} \succeq \mathbf{0}$$

変分法具体的な計算は困難であった。  
先行する研究:[Garrod et al 1975, 1976]

# 縮約密度行列変分法の実現

## 縮約密度行列変分法の実現

$$E_g = \underset{\Gamma \in \mathcal{P}}{\text{Min}} \text{Tr} H \Gamma$$

$$\mathcal{P} = \{ \Gamma : \text{近似 } N\text{-rep. 条件} \}$$

## 縮約密度行列変分法の実現

$$E_g = \text{Min}_{\Gamma \in \mathcal{P}} \text{Tr} H \Gamma$$

$$\mathcal{P} = \{ \Gamma : \text{近似 } N\text{-rep. 条件} \}$$

[Nakata et al 2001]

半正定値計画法を用い変分計算を実現  
世界で初めて、分子・原子で正確に解けた。

## 縮約密度行列変分法の実現

$$E_g = \underset{\Gamma \in \mathcal{P}}{\text{Min}} \text{Tr} H \Gamma$$

$$\mathcal{P} = \{ \Gamma : \text{近似 } N\text{-rep. 条件} \}$$

[Nakata et al 2001]

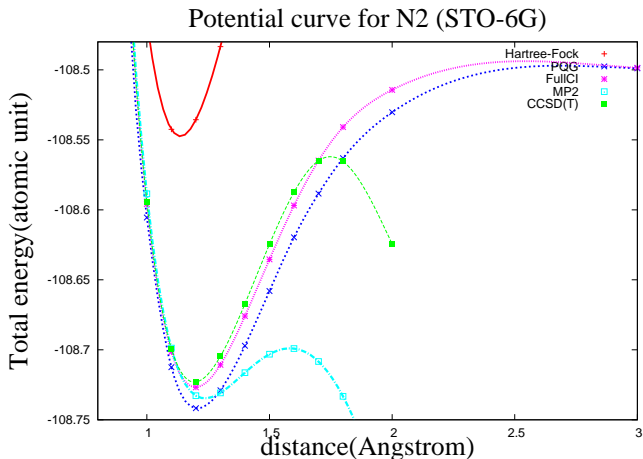
半正定値計画法を用い変分計算を実現  
世界で初めて、分子・原子で正確に解けた。

典型的な結果 (+ [Zhao et al 2004] [Nakata et al. 2002])

<i>N</i> -rep.	相関エネルギー (%)	解離極限
<i>PQG</i>	100 ~ 120%	yes
<i>PQGT1T2</i>	100 ~ 101%	yes
CCSD(T)	100 ~ 101%	no

## ポテンシャルカーブへの応用

- 窒素分子 (3重結合) の解離を記述できた [Nakata et al. 2002]。



## 今回の結果

J. Chem. Phys **128**, 164113 (2008),  
“Variational calculation of second-order reduced density  
matrices by strong  $N$ -representability conditions and an  
accurate semidefinite programming solver”

- 最近導出された [Braams et al. 2007],  
[Mazziotti 2006] らによるより  $T2$  を含むより  
強い  $T2'$  の応用結果。  
 $T2' \rightarrow (A + B)^\dagger(A + B) + AA^\dagger$
- 最大の系: double- $\zeta$   $\text{H}_2\text{O}$  分子の計算。
- 多倍長精度半正定値計画ソルバの開発と一次  
元 Hubbard model の強相関極限への応用。

# 分子、原子の基底状態のエネルギー

[Nakata, Braams, Fujisawa, Fukuda, Percus, Yamashita, and Zhao, J. Chem. Phys. 2008]

System	State	$N$	$r$	$\Delta E_{GT1T2}$	$\Delta E_{GT1T2'}$	$\Delta E_{CCSD(T)}$	$\Delta E_{HF}$	$E_{FCI}$
C	$^3P$	6	20	-0.0004	-0.0001	+0.00016	+0.05202	-37.73653
O	$^1D$	8	20	-0.0013	-0.0012	+0.00279	+0.10878	-74.78733
Ne	$^1S$	10	20	-0.0002	-0.0001	-0.00005	+0.11645	-128.63881
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$^2\Pi_g$	15	20	-0.0022	-0.0020	+0.00325	+0.17074	-148.79339
BH	$^1\Sigma^+$	6	24	-0.0001	-0.0001	+0.00030	+0.07398	-25.18766
CH	$^2\Pi_r$	7	24	-0.0008	-0.0003	+0.00031	+0.07895	-38.33735
NH	$^1\Delta$	8	24	-0.0005	-0.0004	+0.00437	+0.11495	-54.96440
HF	$^1\Sigma^+$	14	24	-0.0003	-0.0003	+0.00032	+0.13834	-100.16031
SiH <sub>4</sub>	$^1A_1$	18	26	-0.0002	-0.0002	+0.00018	+0.07311	-290.28490
F <sup>-</sup>	$^1S$	10	26	-0.0003	-0.0003	+0.00067	+0.15427	-99.59712
P	$^4S$	15	26	-0.0001	-0.0000	+0.00003	+0.01908	-340.70802
H <sub>2</sub> O	$^1A_1$	10	28	-0.0004	-0.0004	+0.00055	+0.14645	-76.15576

**GT1T2** : 縮約密度行列変分法 ( $P, Q, G, T1, T2$  条件)

**GT1T2'** : 縮約密度行列変分法 ( $P, Q, G, T1, T2'$  条件)

CCSD(T) : Coupled cluster singles and doubles with perturbational treatment of triples

HF : Hartree-Fock

FCI : FullCI



# 多倍長精度を用いたソルバーの開発と応用

一次元 Hubbard model は強相関極限で全ての状態が縮退する。多倍長精度計算にはライブラリ GMP を用いた。

SDPA-GMP として公開中

<http://sdpa.indsys.chuo-u.ac.jp/>

The ground state energies of 1D Hubbard model

周期境界, サイト:4, 電子数: 4, スピン 0

U/t	SDPA (double)	SDPA-GMP (PQG)	fullCI
10000.0	0	$-1.1999998800000251 \times 10^{-3}$	$-1.199999880 \times 10^{-3}$
1000.0	$-1.2 \times 10^{-2}$	$-1.1999880002507934 \times 10^{-2}$	$-1.1999880002 \times 10^{-2}$
100.0	$-1.1991 \times 10^{-1}$	$-1.1988025013717993 \times 10^{-1}$	$-1.19880248946 \times 10^{-1}$
10.0	-1.1000	-1.0999400441222934	-1.099877772750
1.0	-3.3417	-3.3416748070259956	-3.340847617248

周期境界, サイト:6, 電子数: 6, スピン 0

U/t	SDPA (double)	SDPA-GMP (PQGT1T2)	fullCI
10000.0	0	$-1.7249951195749525 \times 10^{-3}$	$-1.721110121 \times 10^{-3}$
1000.0	$-1 \times 10^{-2}$	$-1.7255360310431304 \times 10^{-2}$	$-1.7211034713 \times 10^{-2}$
100.0	$-1.730 \times 10^{-1}$	$-1.7302157140594339 \times 10^{-1}$	$-1.72043338097 \times 10^{-1}$
10.0	-1.6954	-1.6953843276854447	-1.664362733287
1.0	-6.6012	-6.6012042217806286	-6.601158293375

# どれだけ大きな半正定値計画を解いている？

拘束条件の数 (標準型の双対形式として)

$r$	拘束条件の数	ブロック
24	15018	2520x2, 792x4, 288x1, 220x2
26	20709	3211x2, 1014x4, 338x1, 286x2

Itanium 2 (1.3GHz) 1 ノード 4 プロセッサを使った計算時間

系, 状態, 基底関数	$N$ -rep.	$r$	時間	ノード数
$\text{SiH}_4$ , $^1A_1$ , STO-6G	<i>PQGT1T2</i>	26	5.1 days	16
$\text{H}_2\text{O}$ , $^1A_1$ , double- $\zeta$	<i>PQG</i>	28	2.2 hours	8
$\text{H}_2\text{O}$ , $^1A_1$ , double- $\zeta$	<i>PQGT1T2</i>	28	20 days	8
$\text{H}_2\text{O}$ , $^1A_1$ , double- $\zeta$	<i>PQGT1T2'</i>	28	24 days	8

## まとめとこれから

- 縮約密度行列変分法の紹介。
- 半正定値計画法で解ける。
- $PQGT1T2'$  を使い様々な系へ応用した。  
CCSD(T) 並の結果がでる。
- $PQGT1T2$  から  $PQGT1T2'$  への改善は  
 $0.1\text{mHartree} \sim 0.6\text{mHartree}$  のオーダー  
だった。
- 多倍長精度を用いた半正定値計画ソルバー  
(SDPA-GMP) の開発をした。
- SDPA-GMP の 1D Hubbard model への応用。  
非常に良い結果が得られた。
- 現在進行中:量子化学に適した半正定値計画  
ソルバーの開発。