

量子ソフトウェア寄付講座ワークショップ

材料計算屋から見た量子計算への期待・不安

NECシステムプラットフォーム研究所 岡本穂治

\Orchestrating a brighter world

NECは、安全・安心・公平・効率という社会価値を創造し、
誰もが人間性を十分に発揮できる持続可能な社会の実現を目指します。

NISQ ～ FTQC時代の量子化学計算に どう向き合うか？

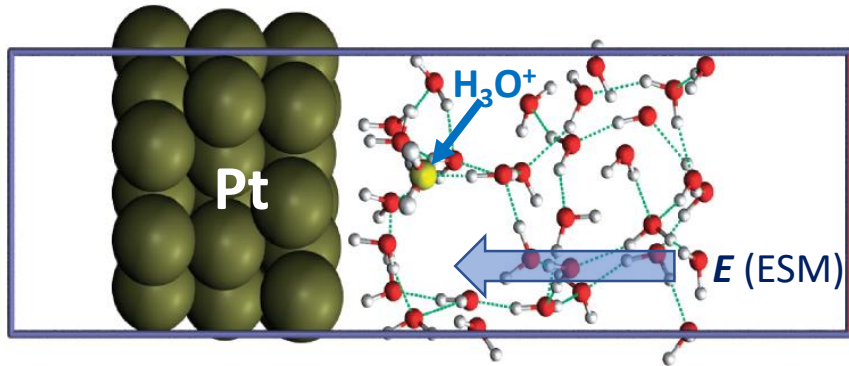
民間企業研究者（実務家）の視点で量子計算機／古典計算機による
現在～近未来の量子化学計算を考える

自己紹介： Yasuharu Okamoto

材料（半導体, 電池）の第一原理計算の実務屋 → イジング模型による組合せ最適化

燃料電池触媒： 2005年前後数年間にモバイル燃料電池ブーム

・ M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, YO, T. Ikeshoji, "Electrode Dynamics from First Principles", J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 2008, 024802. (日本物理学会論文賞@2009)



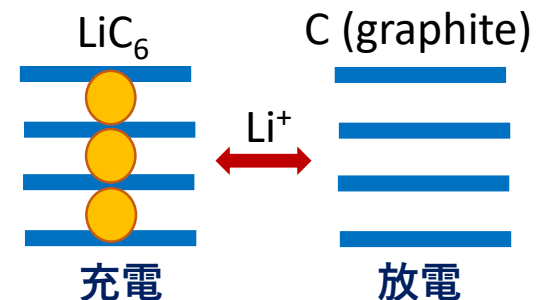
Volmer reaction : 水素発生最初の素反応
 $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ads} + H_2O$

リチウムイオン電池材料： AESC（当時）Nissan Leaf用の電池を製造

・ YO, J. Phys. Chem. C 2014, **118**, 1, 16–19.

method	graphite	LiC ₆
LDA	△	○
GGA	×	○
DFT-D	○	×
vdW-DF	○	○

密度汎関数法（DFT）で黒鉛のvdWを記述可能



Materials Informatics (物質・材料研究機構出向時)

代替フロンを代替する冷媒探索

YO, Sci. Rep. 9, 10487 (2019)

Montreal Protocol (1987) : オゾン層破壊

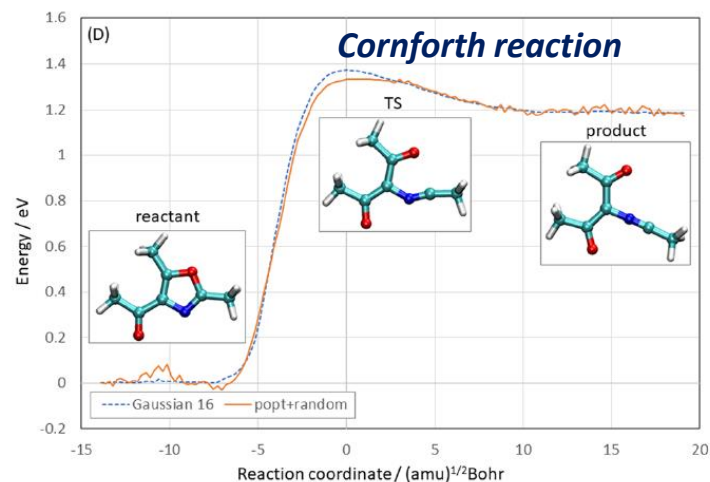
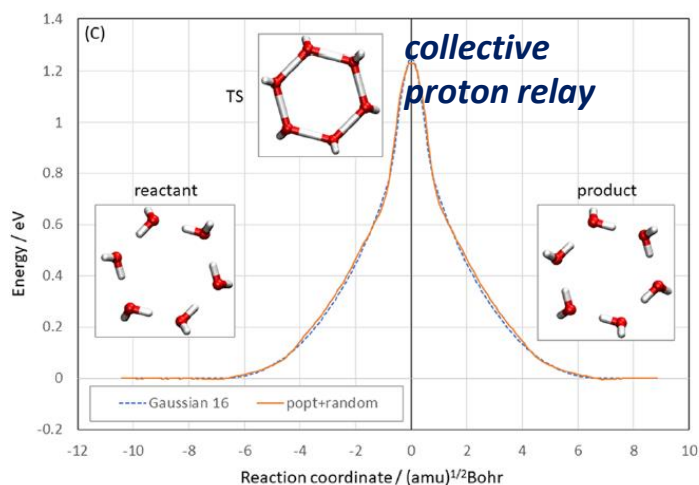
(含Cl冷媒の段階的廃止 CFC, HCFC → HFC)

Kigali amendment (2016) : 高GWP冷媒の段階的廃止 (HFC → **新冷媒**)

$C_pH_qF_rO_s$ 分子量 $(12p+q+19r+16s) < 125$ の分子10163種を網羅的計算

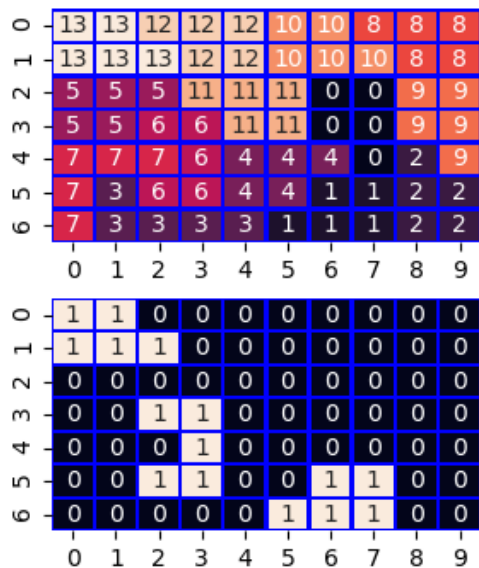
機械学習による固有反応座標 (IRC) エネルギーの再現 HDNNP

YO, "Data sampling scheme for reproducing energies along reaction coordinates in high-dimensional neural network potentials". J. Chem. Phys. 150, 134103 (2019).



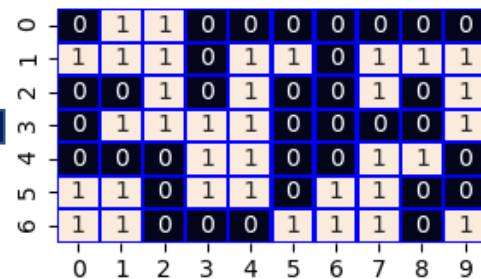
イジング模型を用いる組合せ最適化

Maximizing Gerrymandering

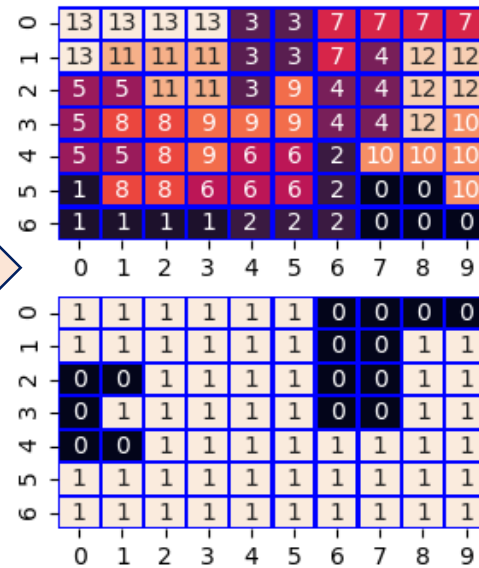


- “0党”と”1党”が35:35で均衡
- 辺を共有する5セルで1選挙区
- 一方が3セル以上で議席獲得

“0党”
を有利



“1党”
を有利

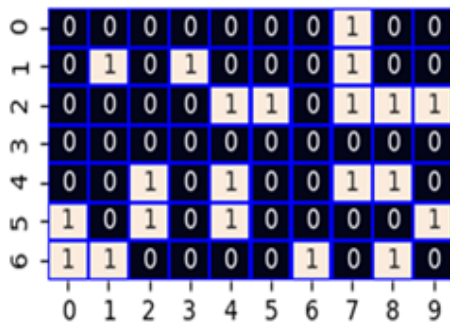


Rucho v. Common Cause (2019)

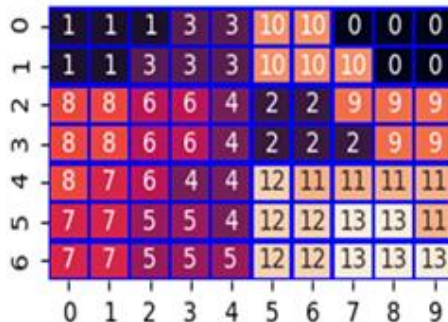
配達先の再配分

バラバラな小部分をルールのもとにコンパクトに再構成

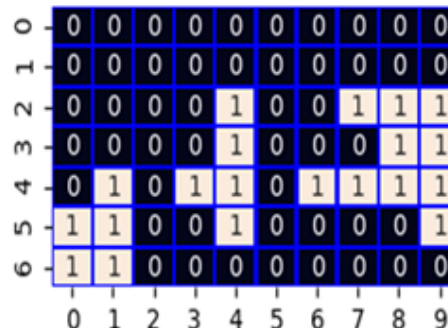
元の配達先分布“0”：“1” = 49 : 21
配達先はバラバラ



隣接5セルで1グループ



再配分後の配達先分布
“0”：“1” = 50 : 20



コンパクトで効率up
シェアを維持
元の商圈を維持

Content

1. 量子計算と古典計算を比較するための3つの補助線
2. 電子相関効果と計算量
3. FTQCとNISQの量子化学計算
4. 概念／対象／手法による分類
5. 計算事例の紹介
6. 将来展望

1. 量子計算と古典計算を比較するための3つの補助線

補助線 1 : 量子計算の訴求力

訴求力 (セールスポイント)

- ・ **精度** : 古典計算では資源 (CPU時間, メモリ) 制約により実行困難な計算が可能
- ・ **規模** : 古典計算より (圧倒的に) 高速 { 試行回数up (スクリーニング/たくさん失敗可)
大規模なモデル

補助線 1 : 量子計算の訴求力

訴求力 (セールスポイント)

- ・ **精度** : 古典計算では資源 (CPU時間, メモリ) 制約により実現困難な高精度計算が可能
- ・ **規模** : 古典計算より (圧倒的に) 高速 { 試行回数・大規模なシミュレーション / たくさん失敗可 }

高資源要求な高精度計算志向

補助線 1 : 量子計算の訴求力

訴求力 (セールスポイント)

- ・ 精度 : 古典計算では資源 (CPU時間, メモリ) 制約により実現困難な高精度計算が可能
- ・ 規模 : 古典計算より (圧倒的に) 高速 { 試行回数・大規模シミュレーション / たくさん失敗可 }

高資源要求な高精度計算志向

以下, 私の経験 (DFT & 基底状態) のバイアスがある見方かもしれませんが, . . .

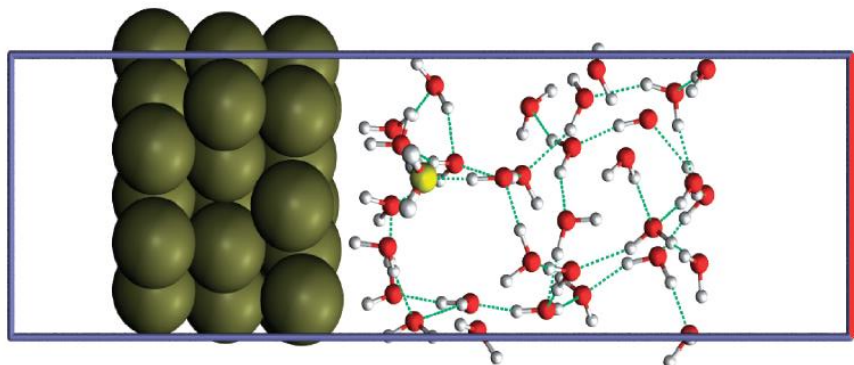
実務上, 極めて高精度な計算を必ずしも必要としない

- ・ 開発指針の提供 (それなりの精度で十分)
- ・ 実験結果の解釈 / 理論的サポート
- ・ 決定問題ではない
- ・ 計算結果は設定したモデルに限定された知見

(計算) 精度より (構造) モデル!

計算手法の相違は理解されにくい

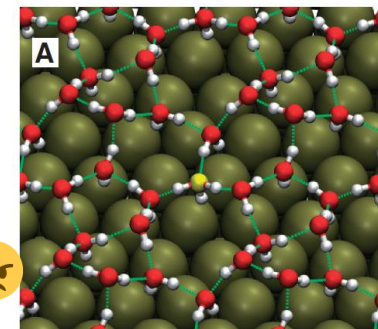
➡ 計算時点で『業界』の暗黙の基準に準拠
モデル (分子グラフィクス) 一目瞭然



固-液 (水) 界面モデル

1. 水なし (Pt表面 + 試薬)
2. 水 2 層のみ考慮 ➡
3. 水を数層分考慮

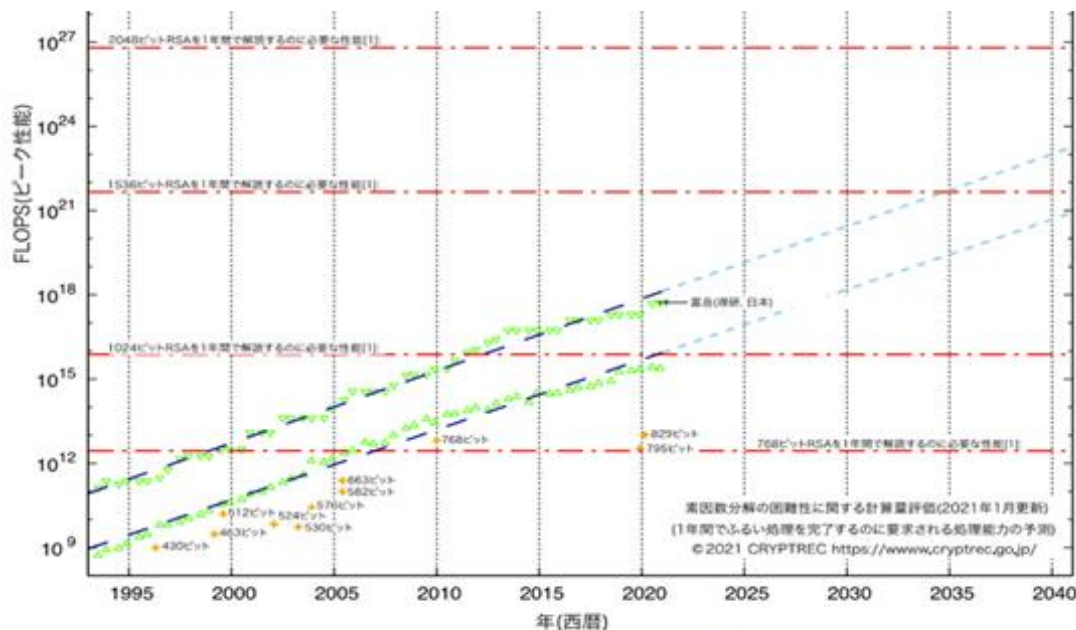
対アニオンは? 😡 対極は? 😡



補助線 2 : 割引将来価値

割引将来価値 : 量子計算の実務適用は p 年後 \rightarrow p 年後の古典計算機と比較

現在 C 時間 \rightarrow $C/(1+r)^p$ r : 割引率
 p 年後



25年で $10^6 \rightarrow r = 0.7378$
 18ヶ月で約2倍!

$p = 5 \rightarrow C/16, p = 10 \rightarrow C/250$

図8 素因数分解の困難性に関する計算量評価 (2021年1月更新) <https://www.cryptrec.go.jp/report/cryptrec-rp-1000-2020.pdf>

補助線3：古典計算に対して二乗加速では不十分？

R. Babbush, et al., PRX Quantum 2, 010103 (2021)

- 設定**
- ・全体の計算時間 (T) はprimitive呼び出し回数とprimitive 1回の処理時間 (t) の積
 - ・古典計算の呼び出し回数は量子計算のそのの d 乗 ($\Rightarrow d$ 乗加速)

$$T_Q = t_Q M, \quad T_C = t_C M^d \quad \text{添え字Q/cは量子/古典を表す}$$

$$T_Q < T_C \quad \Rightarrow \quad M > \left(\frac{t_Q}{t_C}\right)^{\frac{1}{d-1}} \quad \text{均衡時間} \quad T^* = t_Q \left(\frac{t_Q}{t_C}\right)^{\frac{1}{d-1}}$$

量子が古典に優位

追加設定A：この類の古典計算は **embarrassingly parallel** \Rightarrow 古典を S 倍高速 $T^* = t_Q \left(\frac{t_Q S}{t_C}\right)^{\frac{1}{d-1}}$

追加設定B： t_Q も将来的には R 倍高速化するかも $\Rightarrow T^* = \frac{t_Q^2 S}{t_C R^2}$ ($d = 2$)

設定A

d	S	T^*
2	1	320 days
2	10^3	880 years
2	10^6	880 millennia
3	1	58 min
3	10^3	1.3 days
3	10^6	40 days
4	1	2.9 min
4	10^3	29 min
4	10^6	4.9 h

数値の出典：R. Babbush, et al., PRX Quantum 2, 010103 (2021)

設定B

R	T^*
10^1	8.8 years
10^2	32 days
10^3	7.7 h

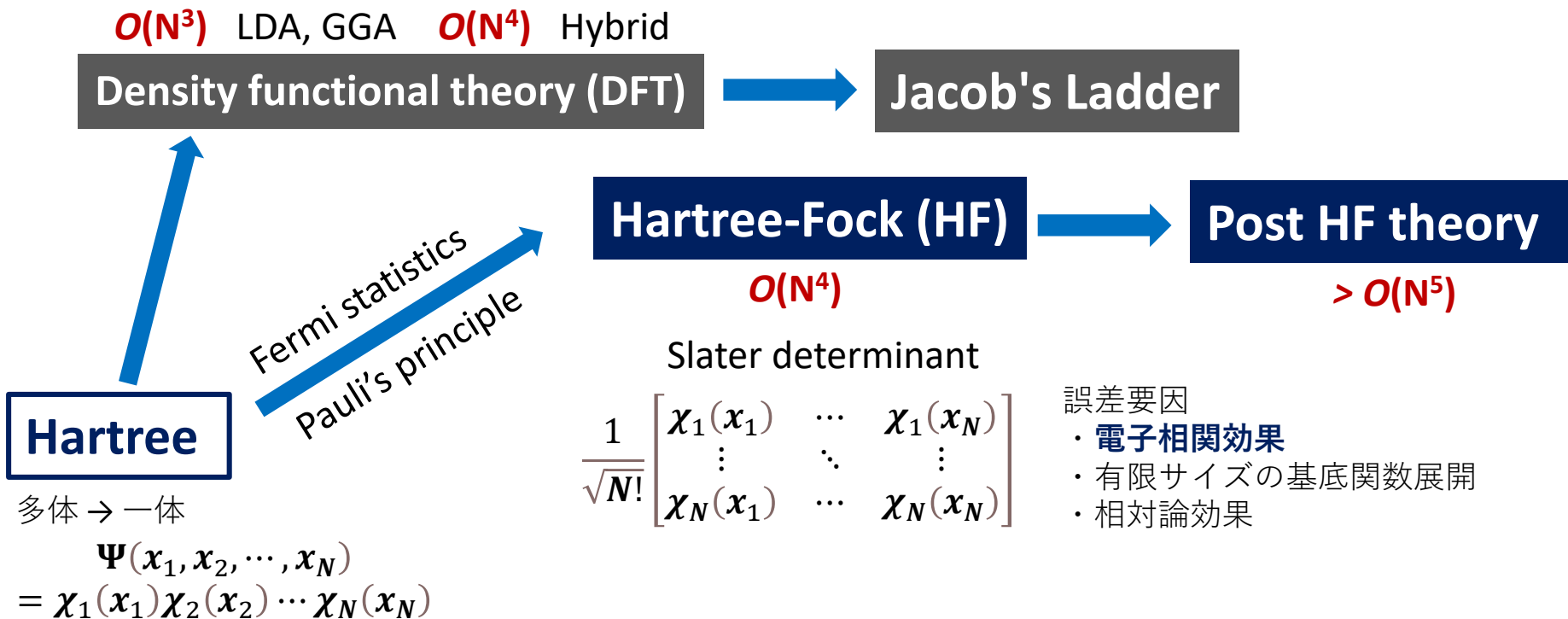
数値の出典：R. Babbush, et al., PRX Quantum 2, 010103 (2021)

$N = 512$ のSherrington-Kirkpatrick模型 (スピングラスのモデル)のSA計算
 $t_Q = 440$ msおよび $t_C = 7$ ns

超電導量子ビット／問い合わせ計算量

2. 電子相関効果と計算量

電子相関効果と計算量



電子相関

HF：電子は他の(N-1)個の電子がつくる平均場中を運動

⇒ すぐ近くに他の電子が居たら嫌じゃないの？

同種スピン：パウリの排他律で考慮

異種スピン：電子相関の主因

動的相関 n電子衝突 (n=2が重要)

静的相関：ビラジカル，擬縮退系

電子相関効果と計算量: *post Hartree-Fock*

n電子衝突 (n=2が重要)

dynamical correlation

単参照波動関数が良い近似

Møller–Plesset (MPn)
 MP2 $O(N^5)$ MP3 $O(N^6)$

coupled cluster (CC)
 CCSD $O(N^6)$ CCSD(T) $O(N^7)$

configuration interaction (CI)
 CISD $O(N^6)$

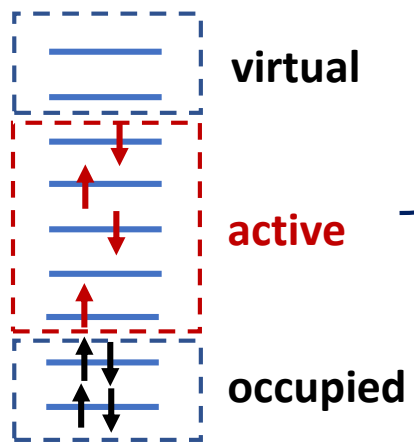
complete active space SCF (CASSCF)

full CI $O(2^N/VN)$

static correlation

多参照波動関数が必要

ビラジカル, 擬縮退系



FTQCとNISQの量子化学計算

FTQC : GoalはFull CI ➡ $O(\eta^2 N^3 t)$

R. Babbush, et al. Quantum Sci. Technol. 3, 015006 (2018).

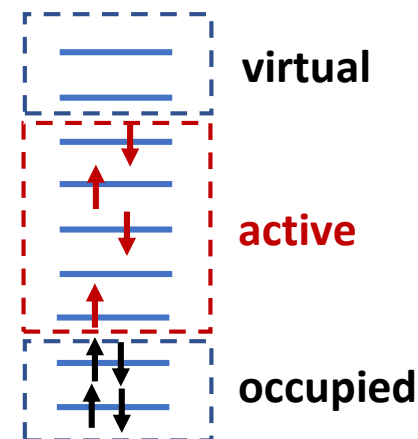
N : the number of spin-orbitals

η : the number of electrons in the molecule

t : evolution time

分子サイズが大きいと厳しい

➡ CAS-CI

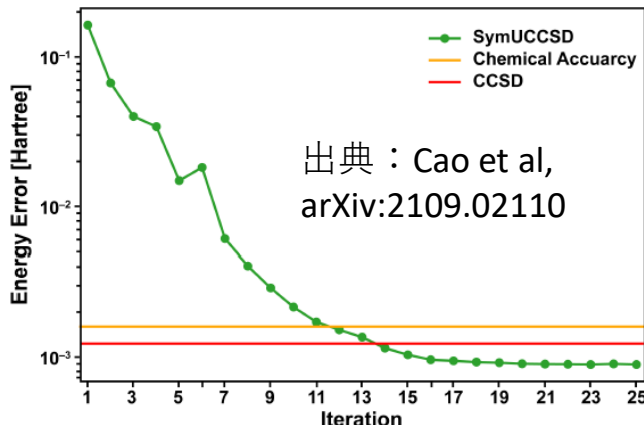
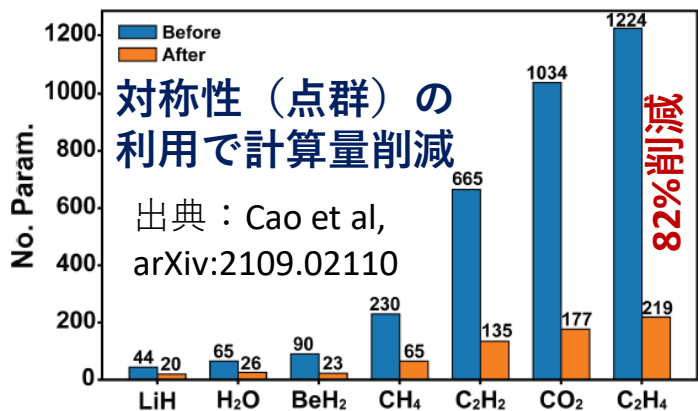


NISQ : VQE (variational quantum eigensolver)

- **基底状態** : 正攻法だが, UCC ansatz の実行は大変
→ 次スライド (現状最大のUCC ansatzに基づくVQE計算?)
実際は化学的直観から選択した, ごく少数数軌道の励起配置を考慮
- **励起状態** : 必要 (最小限) なactive spaceで議論すればよい
→ 当面はこちらが主流かも

VQEの計算例 (両者とも simulator 利用)

C_2H_4 : the largest molecule ever simulated by VQE (28 qubits)

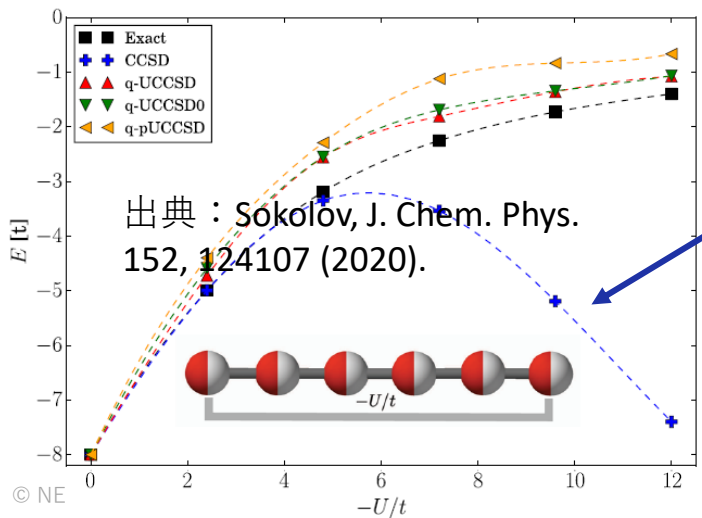


KunLun server
with 1536 CPUs

NWchem (古いノートPC)
CCSD: 1.1 sec
CCSD(T): 1.2 sec

精度: 低 CCSD < UCCSD < CCSD(T) 高 Kühn et al, arXiv:1812.06814

1D (ring) Hubbard model



VQE: upper bound int the exact results

CCSD: qualitatively wrong!

- UCCの強相関係への耐性
- 変分計算の素性の良さ

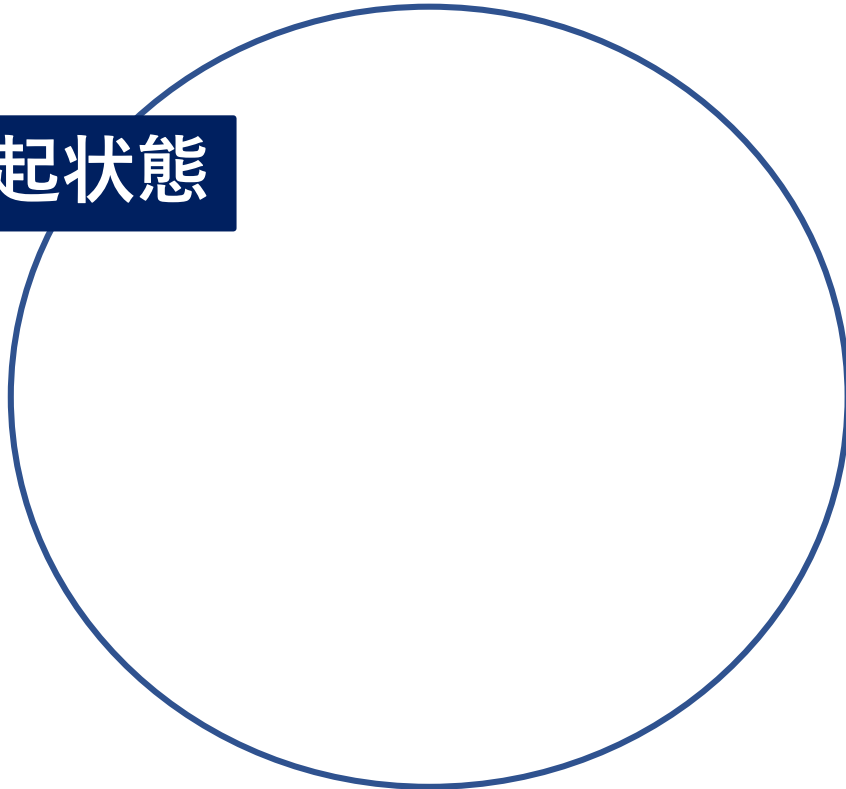
$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

中間規格化

概念／対象／手法による分類

基底状態

励起状態

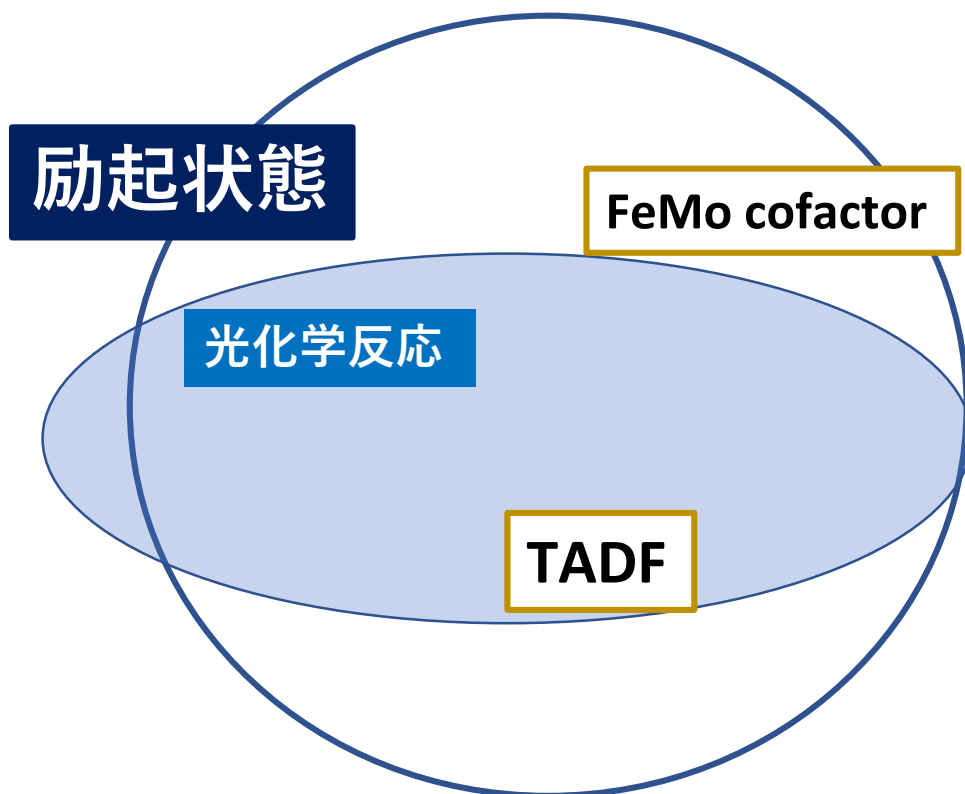


概念／対象／手法による分類

基底状態

タンパク質

半導体, 単純金属



概念／対象／手法による分類

単参照理論

基底状態

タンパク質

半導体, 単純金属

DFT

多参照理論

励起状態

FeMo cofactor

強相関
entangle

光化学反応

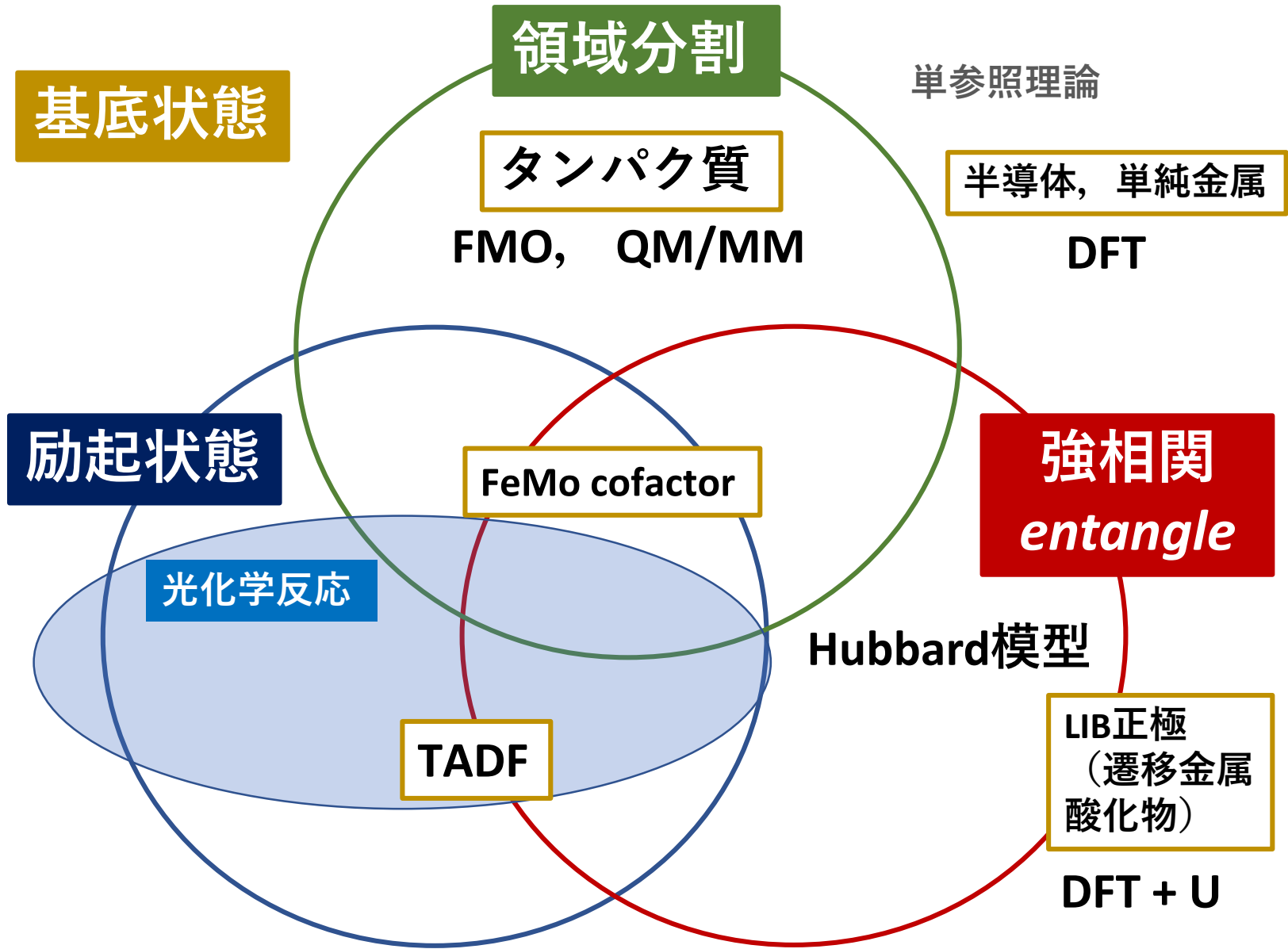
TADF

Hubbard模型

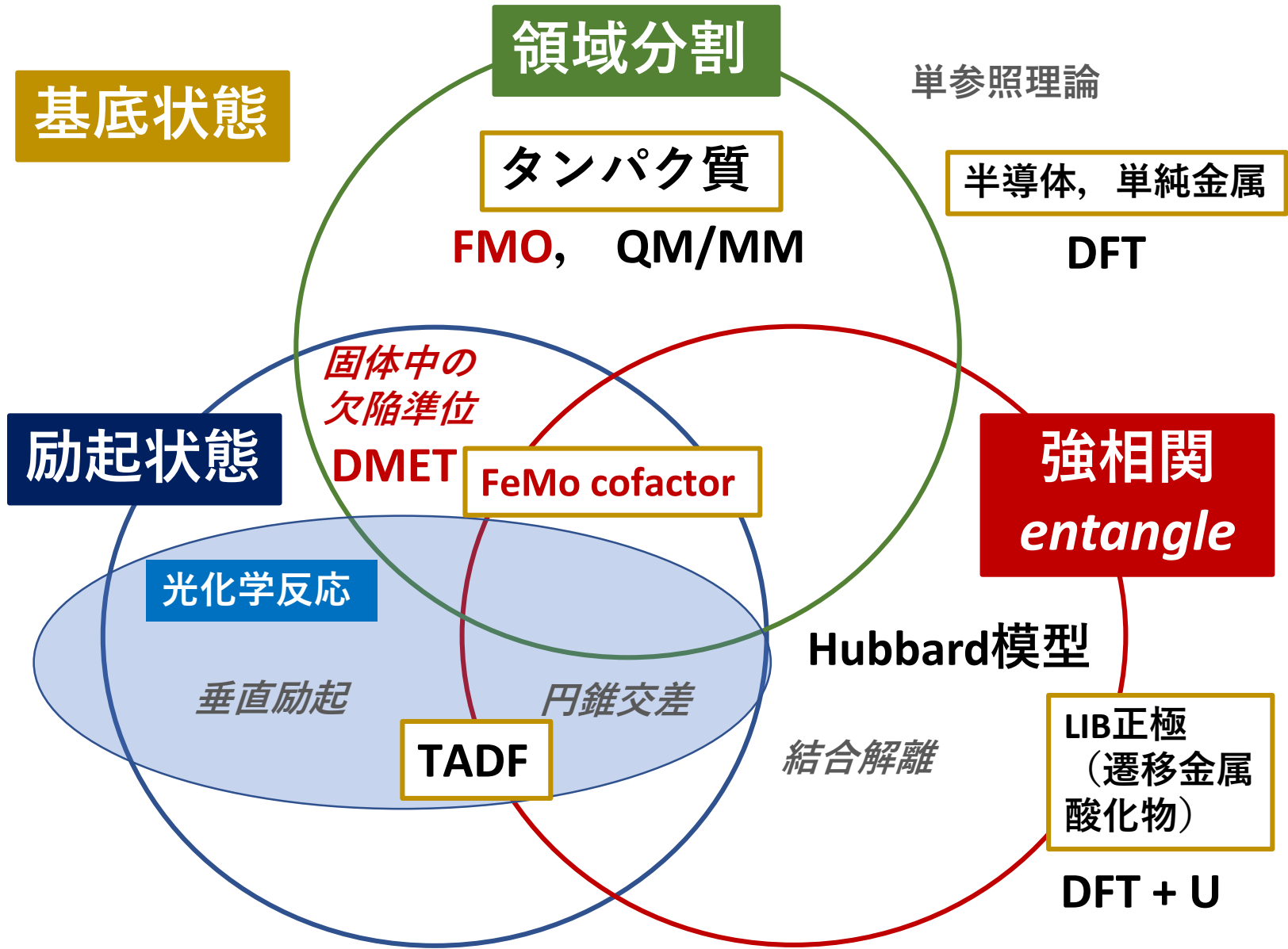
LIB正極
(遷移金属
酸化物)

DFT + U

概念／対象／手法による分類



概念／対象／手法による分類



計算事例の紹介

「分割」による量子計算

- 分割手法の比較 (FMO/DC/DMET)
- H_{10} へのDMETの適用
- NV centerのギャップ中準位の計算

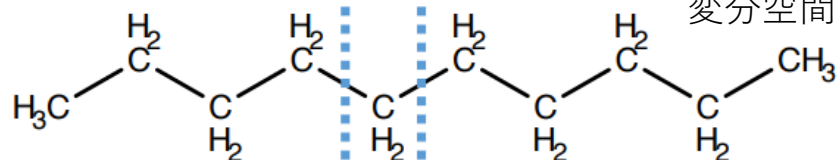
現在の量子化学計算

- FMOによるSARS-CoV-2の計算
- 多電子波動関数による P-clusterの計算

Octane(C₈H₁₈)で3種類の領域分割法を比較

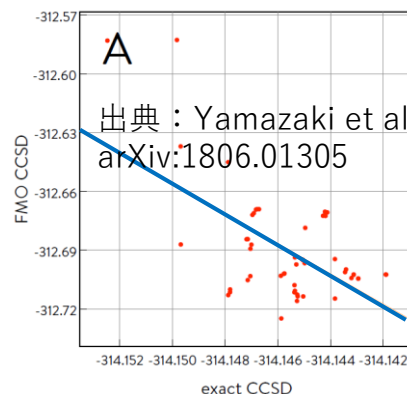
フラグメント分子軌道法 (FMO)

A



射影演算子で
変分空間制御

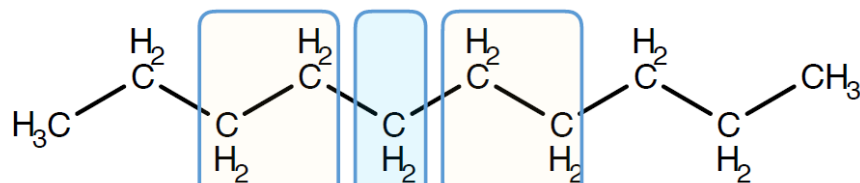
出典：Yamazaki et al,
arXiv:1806.01305



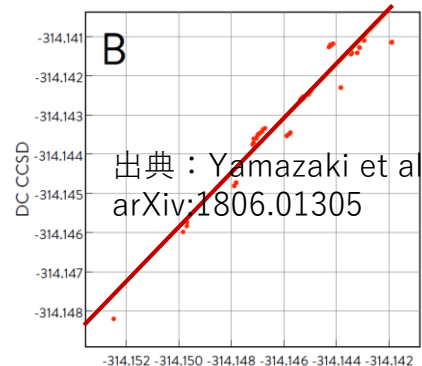
6-31G → ×
cc-pVDZ :→ ○
BSSE ?
CH₂CH₂単位→○

分割統治法 (DC)

B



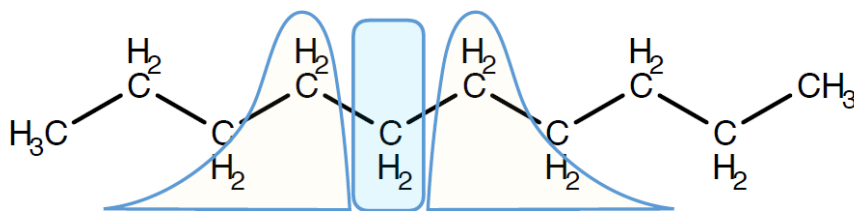
出典：Yamazaki et al,
arXiv:1806.01305



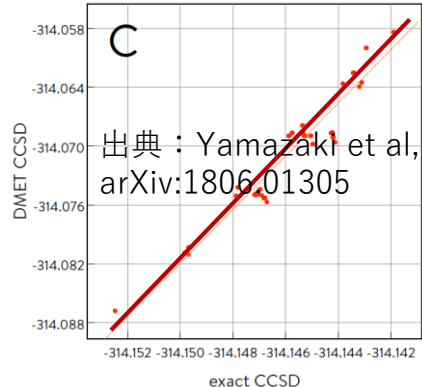
Bufferのために
元分子に対
して削減量が
小さい

密度行列埋め込み法 (DMET)

C



出典：Yamazaki et al,
arXiv:1806.01305



DMET-VQEの説明

$$H^{env} = PHP \quad P = \sum_{ij} |\alpha_i\rangle |\chi_j\rangle \langle \alpha_i| \langle \chi_j| \quad \text{Schmidt decomposition}$$

- ・ 注目部分 (fragment $|\alpha_i\rangle$) とバス (ba4, 245, 2021).
- ・ 全系の波動関数を low-level method (HF) で計算

Embedding Hamiltonian $H^{emb,A}$ 出典 : Kawashima, et al, Comm. Phys. 4, 245, 2021.

$$H^{emb,A} = \sum_{pq}^{L^A+L^B} h_{pq} + \sum_{rs}^L [(pq|rs) - (ps|rq)] D_{rs}^{env,A} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q - \delta\mu \sum_{p \in A} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p + \sum_{pqrs}^{L^A+L^B} (pq|rs) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q$$

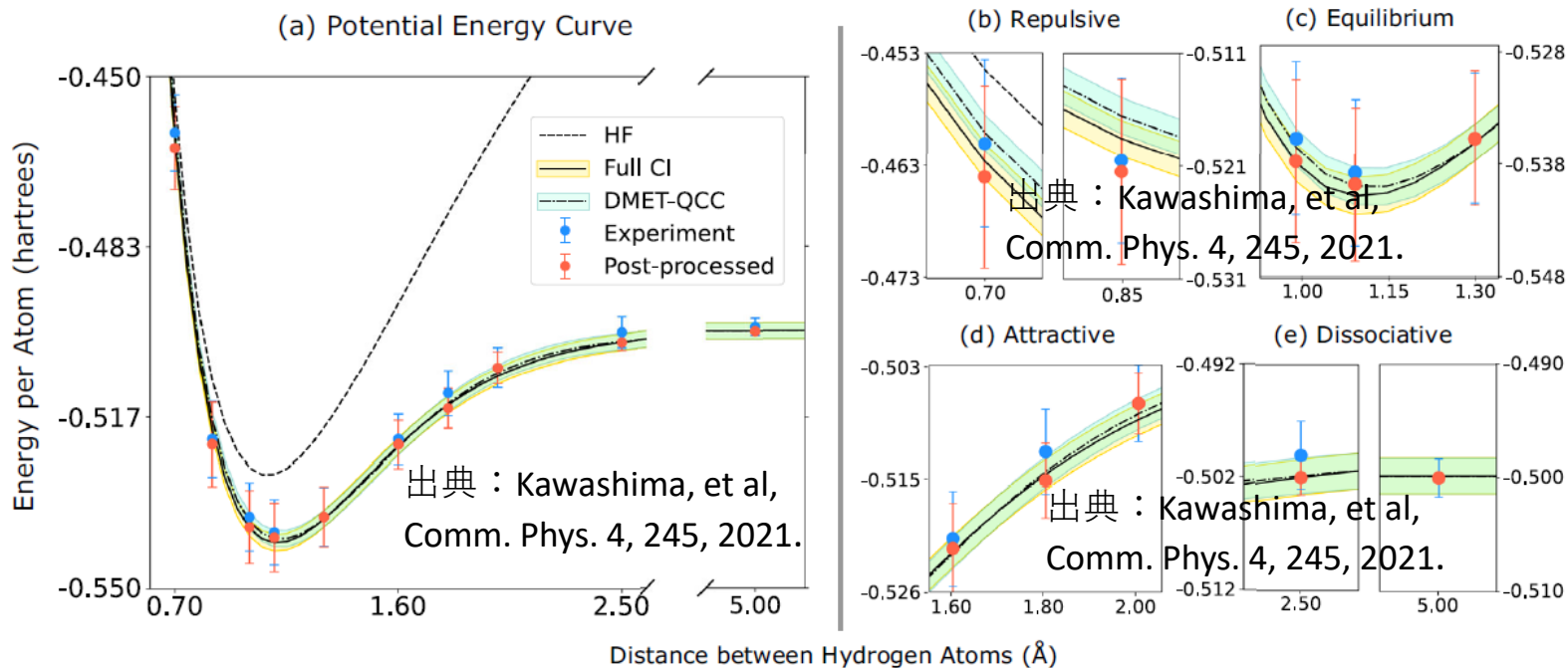
$D_{rs}^{env,A} = \sum_{k \in env} C_{rk} C_{ks}^\dagger$ HF calculation

$\delta\mu = a \left[\left(\sum_A N^A \right) - N^{tot} \right]$ 化学ポテンシャルで全系の電子数に一致させる

$H^{emb,A}$ \longrightarrow VQE with UCCSD ansatz

H₁₀(ring)についてDMET-VQEの検証実験

- IonQ 11-qubit trapped-ion quantum computer



post-processing (PS) using McWeeny's purification: $\rho_{\text{out}} = -2\rho_{\text{in}}^3 + 3\rho_{\text{in}}^2$ (idempotency)

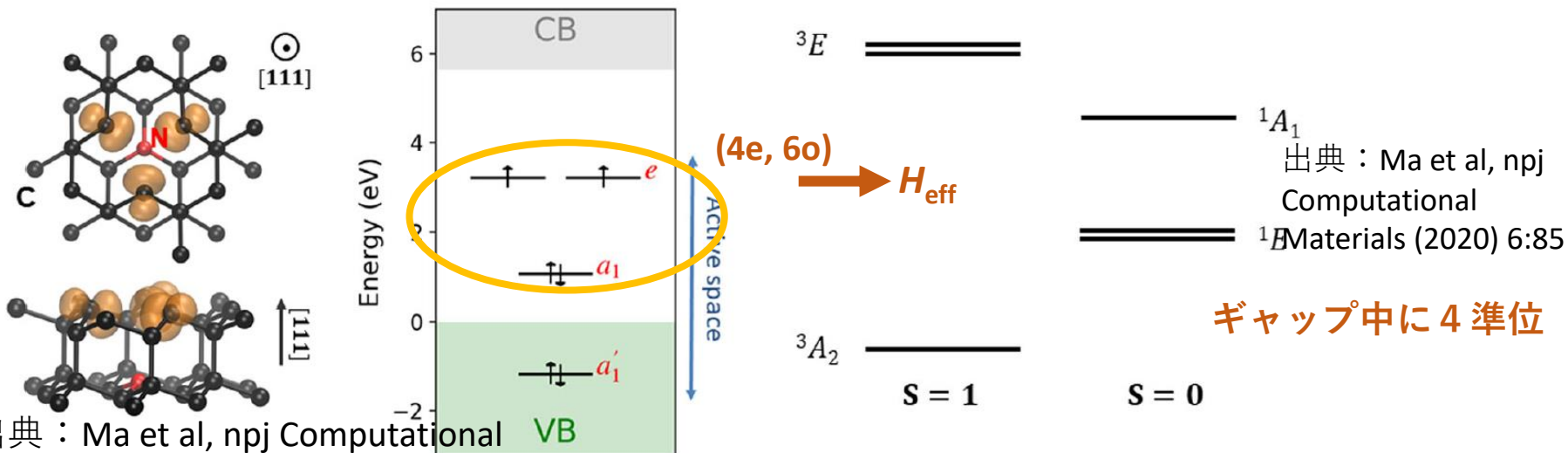
- McWeeny's purificationが成立するのは2電子系限定
- より大きな系での挙動を見たい (simulationでもよい)
- 計算上の便宜だけでなく、**分割自体に価値**を見いだせれば
→ 機械学習で「部分」から「全体」を構成するためのデータ？

不純物準位の量子計算：NV(-1) center (1/2)

Ma et al, npj Computational Materials (2020) 6:85

<手順>

1. NV centerを含むダイヤモンドのGGA(PBE)計算による構造最適化
 - ・ 216 site model / SG15 pseudopotentials
2. dielectric dependent hybrid (DDH) functionalによる電子準位の計算
 - ・ GGAではギャップ中準位の精度が不十分
3. **ギャップ中の不純物準位に対応する有効ハミルトニアン (H_{eff}) の作成**
4. **H_{eff} を量子計算(PEA, VQE)**
 - ・ PEA: ギャップ中の4準位 simulator (QASM)
 - ・ VQE: VQE(基底状態 [IBM Q 5 Yorktown]) 厳密解(full-CI)と比較



出典：Ma et al, npj Computational Materials (2020) 6:85

不純物準位の量子計算：NV(-1) center (2/2)

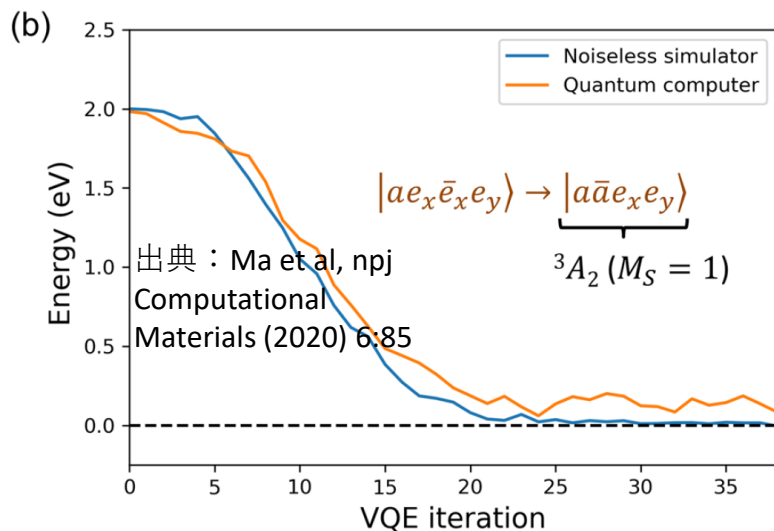
有効ハミルトニアン

$$H^{eff} = \sum_{ij \in A} t_{ij}^{eff} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl \in A} V_{ijkl}^{eff} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k$$

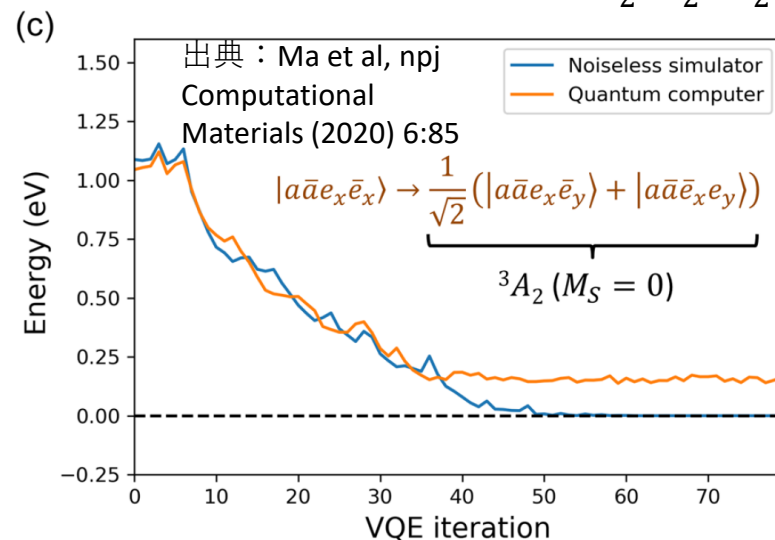
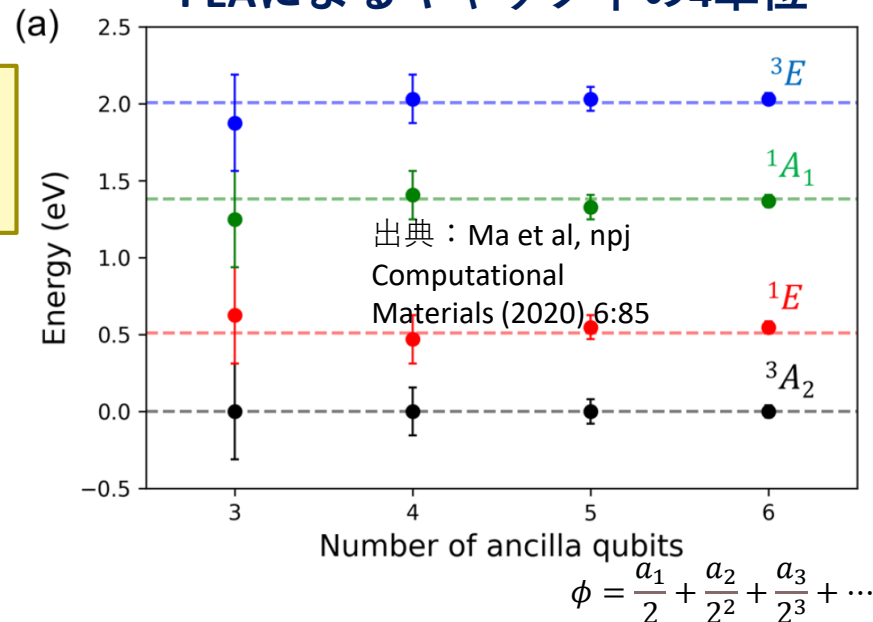
$$V^{eff} = \frac{\delta V_H}{\delta n_{scf}} + \left(\frac{\delta V_H}{\delta n_{scf}} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n_{scf}} \right) \frac{\delta n_{scf}^E}{\delta n_{scf}^A}$$

$$t_{ij}^{eff} = H_{ij}^{KS} - \left(\sum_{kl} V_{ikjl}^{eff} \rho_{kl} - \sum_{kl} V_{ijkl}^{eff} \rho_{kl} \right)$$

VQEによる基底状態(3A_2)のスピン副準位



PEAによるギャップ中の4準位



現在の量子化学計算（2例）

FMOについて

FMO：フラグメントとそのペアから全体（エネルギー&電子密度）を構築

$$E^{FMO} = \sum_I E_I + \sum_{I>J} (E_{IJ} - E_I - E_J)$$

フラグメントIのエネルギー

フラグメント・ペアIJのエネルギー

$$H_I \Psi_I = E_I \Psi_I$$

Fragment Hamiltonian フラグメントに分けられるのは電子のみ

$$H_I = \sum_{i \in I} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i>j \in I} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{J \neq I} \int \frac{\rho_J(r')}{|r_i - r'|} dr' \right]$$

静電相互作用を通して他のフラグメントと結合
→ self-consistent charge (SCC) loop

- ・ 各SCC loopのフラグメントとフラグメント・ペアは独立に計算可能で並列計算機向き
- ・ 計算量 $O(N_f^2)$

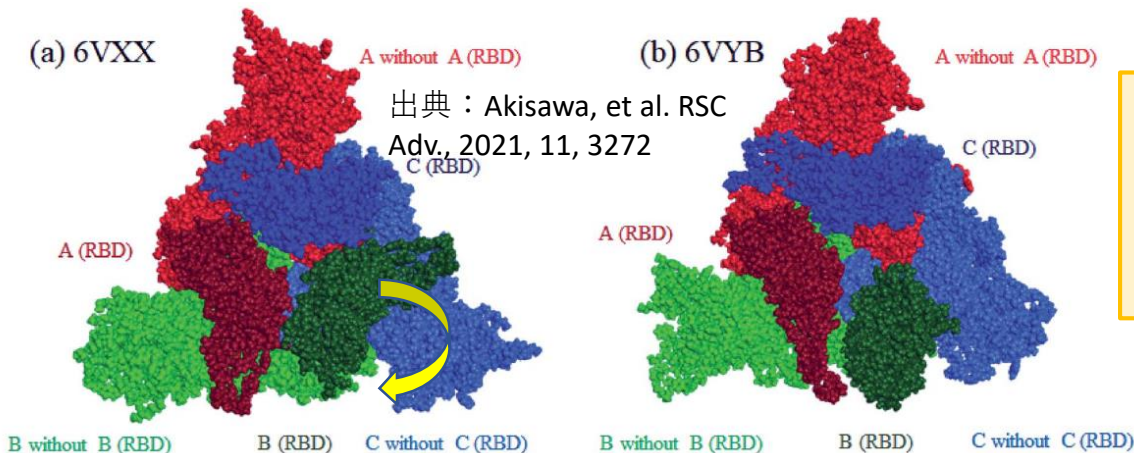
FMOの計算例：Interaction analyses of SARS-CoV-2 spike protein based on fragment molecular orbital calculations

出典：Akisawa, et al. RSC Adv., 2021, 11, 3272

望月先生（立教大）らによる研究

Closed structure

Open structure

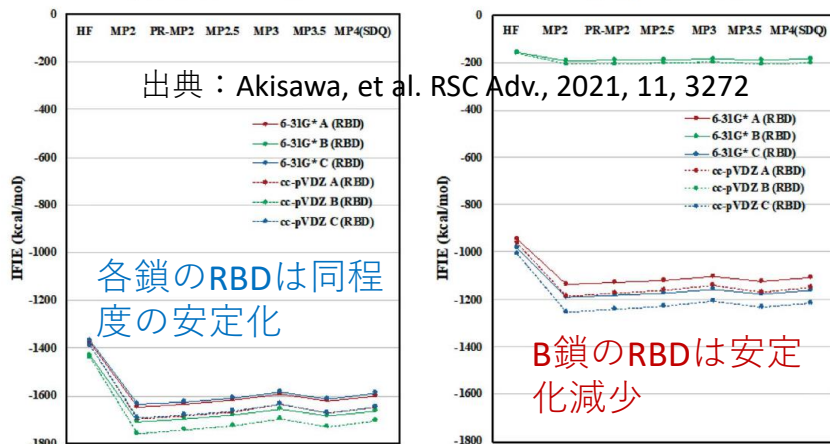


- ・スパイクタンパクはA, B, Cの3鎖から構成され、総残基数3362
- ・Open型はB鎖のRBDが外側に開いてACE2（細胞の受容体）と結合準備する

RBD: Receptor binding domain
ACE2: アンジオテンシン変換酵素2

(a) Closed structure

(b) Open structure

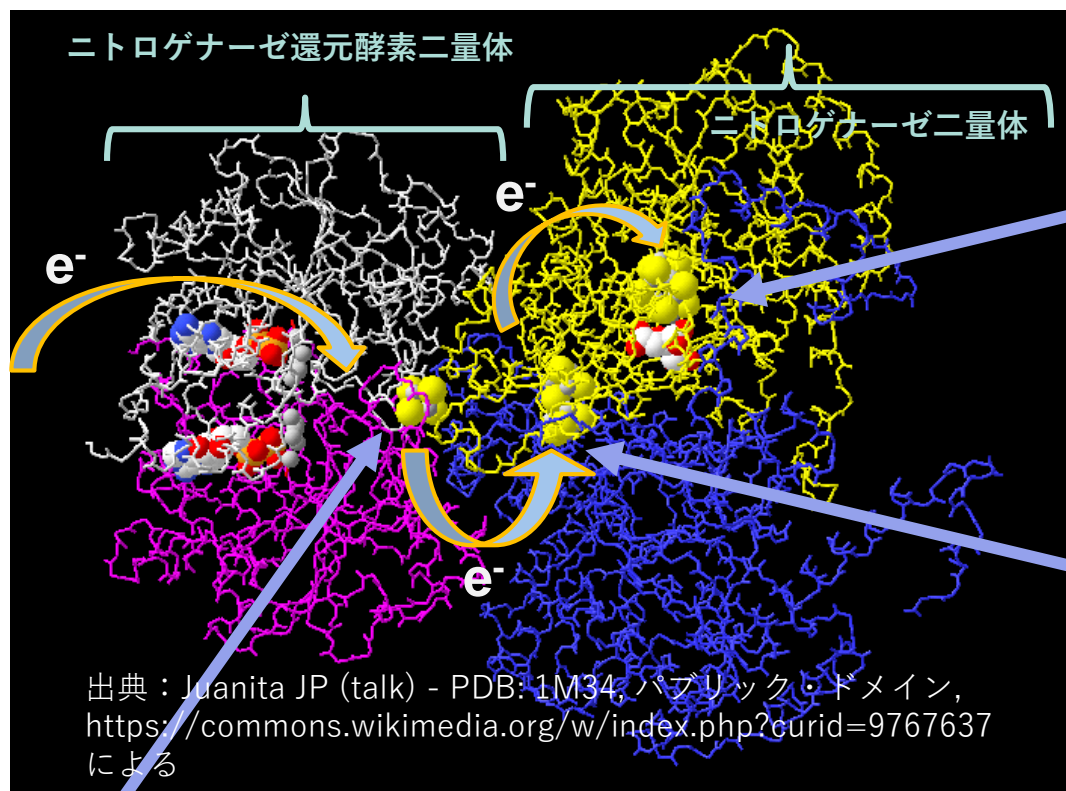
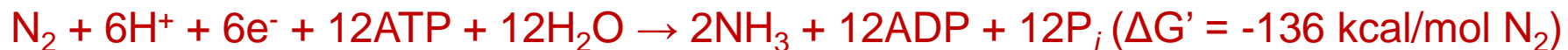


「富岳」 3072 Nodes (≒ 2%)

- ・MP3/cc-pVDZによるFMO計算
6VXX: 3.4時間 6VYB: 3.9時間
- ・MP2.5法
MP3の3次補正分を0.5でスケール
⇒ CCSD(T) 相当の精度

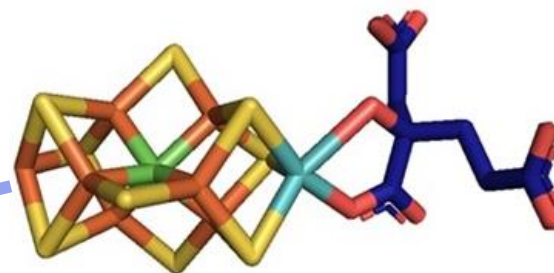
P-clusterのmany-electron wavefunction simulation

・ **Haber-Bosch process** (1906)



Fe-S cluster (Fe_4S_4)

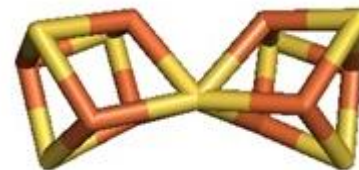
Nat. Chem. 6, 927,(2014)



FeMo-co ($\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{C}$)

出典：

<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9767647>による



P-cluster (Fe_8S_7)

Li et al, Nat. Chem.
11,1026,(2019)

出典：Juanita JP (talk) - PDB: 1M34, パブリック・ドメイン,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9767651>による

P-clusterのmany-electron wavefunction simulation

Li et al, Nat. Chem. 11,1026,(2019)

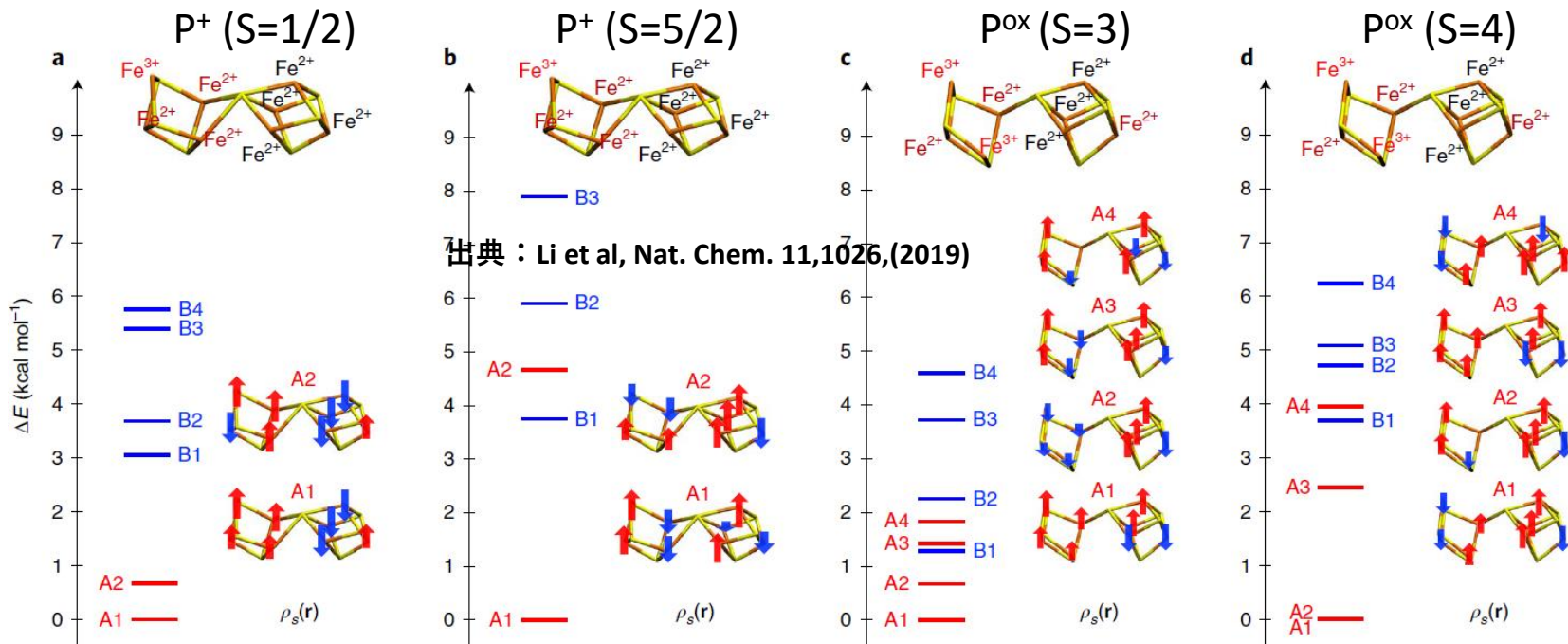
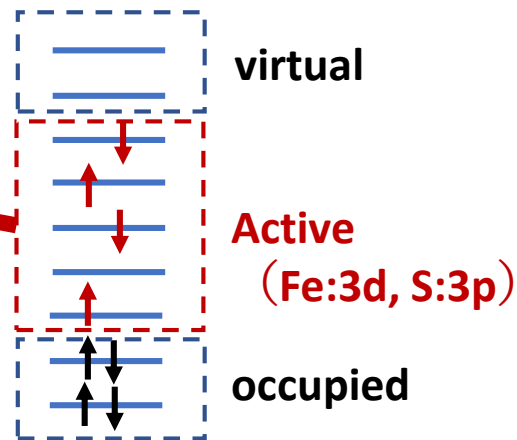
active空間でのfull-CI (CAS)

DMRG (density matrix renormalization group)

White, S. R. Phys. Rev. Lett. 1992, 69, 2863.

White, S. R.; Martin, R. L. J. Chem. Phys. 1999, 110, 4127.

P^+ : (117e, 75o) P^{OX} : (120e, 77o)



出典: Li et al, Nat. Chem. 11,1026,(2019)

将来展望

(個人的見解です！)

単参照波動関数が良い近似の系 (現状の外挿から予見される範囲では)

- ・ 効率性 (時間制約下で結果を得る) を評価基準にすると、大規模計算においてDFT計算やFMO計算を凌駕するのは大変
- ・ 評価基準を変更するアイデアが必要

将来展望

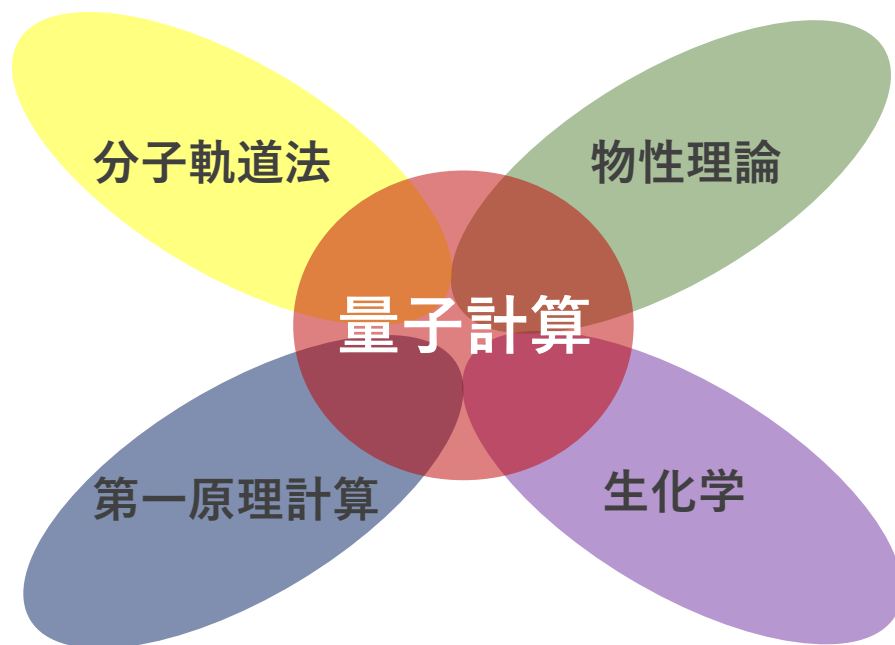
(個人的見解です！)

単参照波動関数が良い近似の系 (現状の外挿から予見される範囲では)

- ・ 効率性 (時間制約下で結果を得る) を評価基準にすると、大規模計算においてDFT計算やFMO計算を凌駕するのは大変
- ・ 評価基準を変更するアイデアが必要

多参照波動関数が必要な系 (強電子相関系 / *entangle*な系)

- ・ スター研究者 / グループを契機として、多様な分野から卓越人材が参入



G. K-L. Chan: **五刀流のスター**

- ・ 分子軌道 (多電子波動関数)
- ・ 生化学 (FeMo cofactor)
- ・ 物性理論 (DMRG, DMET)
- ・ 第一原理計算 (GW近似)
- ・ 量子計算 (Chem. Rev.)

従来の研究領域の壁が消滅

将来展望

(個人的見解です！)

単参照波動関数が良い近似の系 (現状の外挿から予見される範囲では)

- ・ 効率性 (時間制約下で結果を得る) を評価基準にすると、大規模計算においてDFT計算やFMO計算を凌駕するのは大変
- ・ 評価基準を変更するアイデアが必要

多参照波動関数が必要な系 (強電子相関系 / *entangle*な系)

- ・ スター研究者 / グループを呼び寄せて、多様な分野から卓越人材が参入

分子軌道法

量子計算はHUBをめざせ!

- ・ 吸引力 (資金・人材)
- ・ 未解明部分の多さ
- ・ 量子他分野との連携

生化学

G. K-L. Chan: **五刀流のスター**

- ・ 分子軌道 (多電子波動関数)
- ・ 生化学 (FeMo cofactor)
- ・ 物性理論 (DMRG, DMET)
- ・ 第一原理計算 (GW近似)
- ・ 量子計算 (Chem. Rev.)

従来の研究領域の壁が消滅

\Orchestrating a brighter world

NEC