

量子ソフトウェア寄付講座ワークショップ<sup>°</sup>

# 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 岡本穎治

# \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發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？

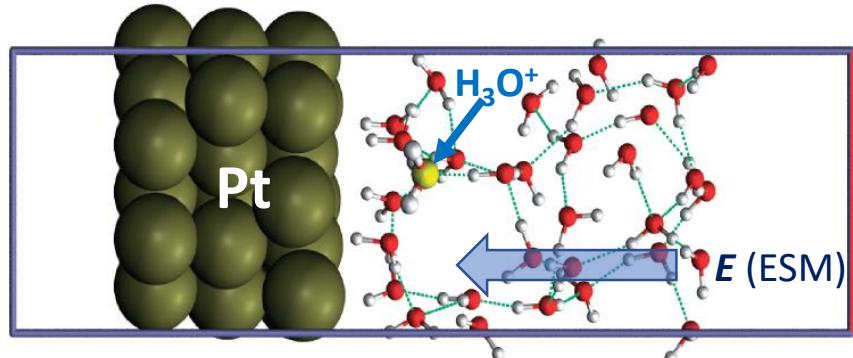
民間企業研究者（実務家）の視点で量子計算機／古典計算機による  
現在～近未来の量子化学計算を考える

# 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)



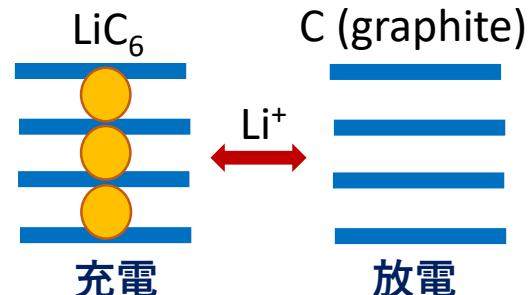
Volmer reaction : 水素発生の最初の素反応  
 $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ads} + H_2O$

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)

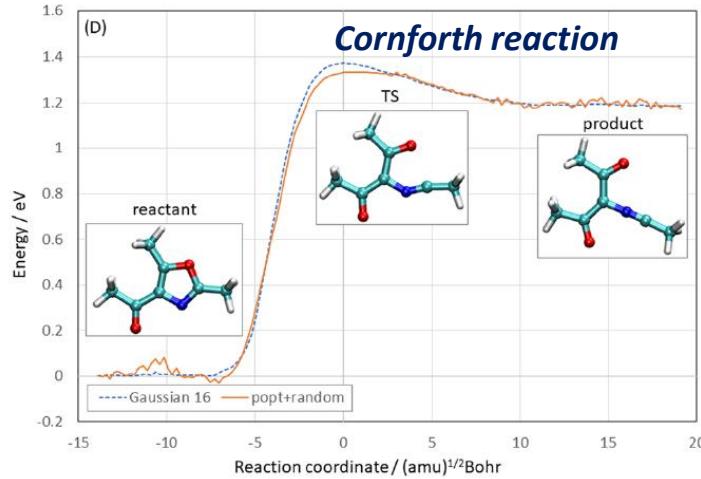
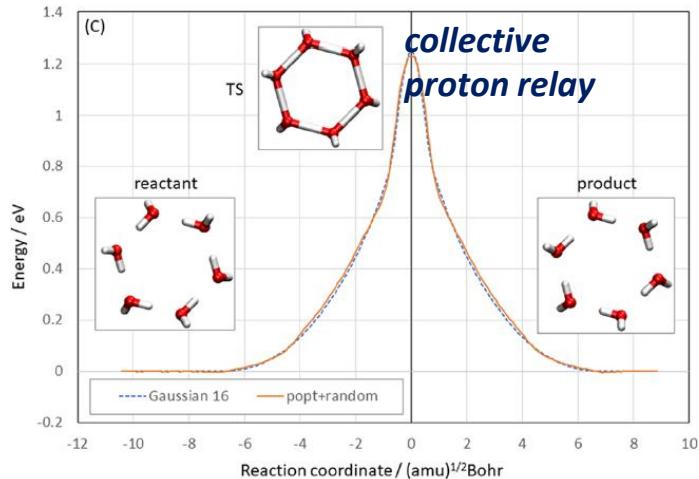
**Montreal Protocol (1987)** : オゾン層破壊  
(含Cl冷媒の段階的廃止 CFC, HCFC → HFC)

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

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

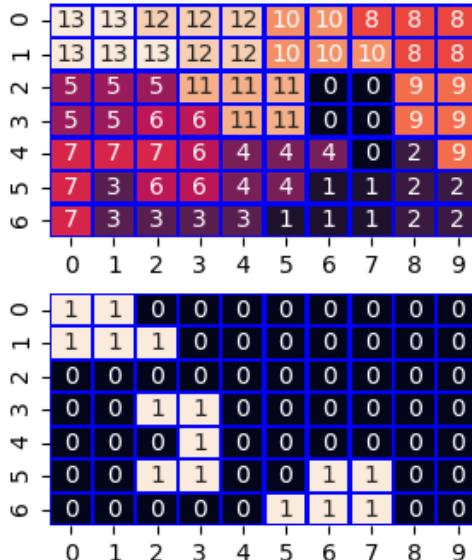
## ・機械学習による固有反応座標 (IRC) エネルギーの再現 HDNNP

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



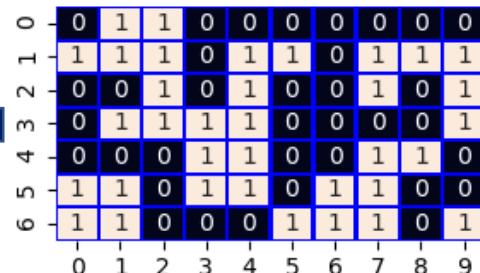
# イジング模型を用いる組合せ最適化

## Maximizing Gerrymandering

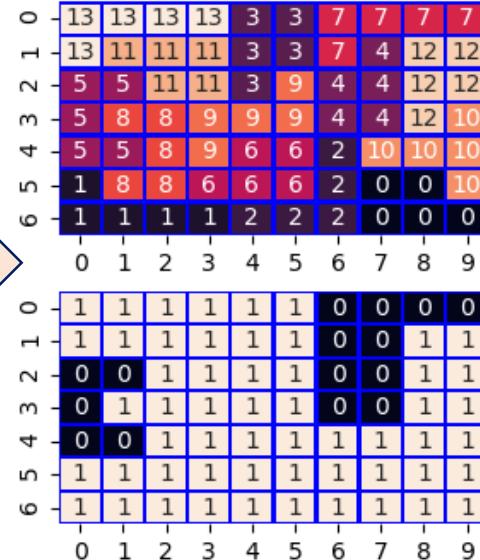


"0党"を有利

- ・“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



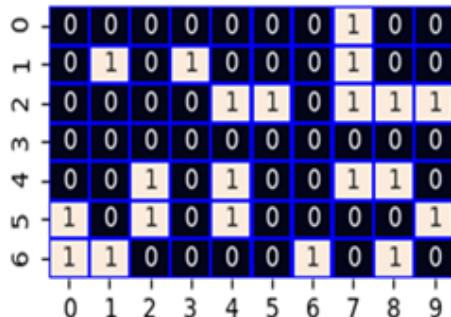
"1党"を有利



## Rucho v. Common Cause (2019)

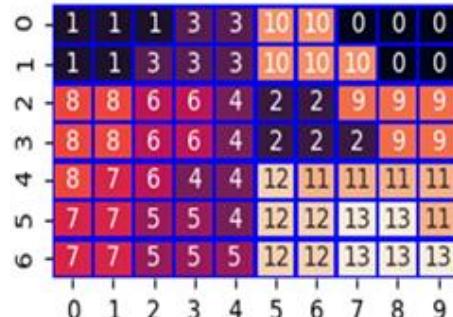
### 配達先の再配分

元の配達先分布 "0" : "1" =  
49 : 21 配達先はバラバラ



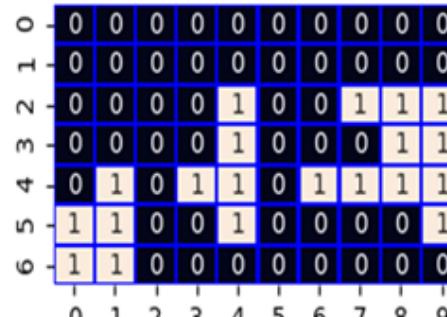
バラバラな小部分をルールのもとにコンパクトに再構成

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
- ・元の商圏を維持

# *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  
ノーニング／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）制約により実現不可能な計算が可能
- 規模：古典計算より（圧倒的に）高速

高資源要求な高精度計算志向  
試行回数・ノーニング／たくさん失敗可  
大規模化

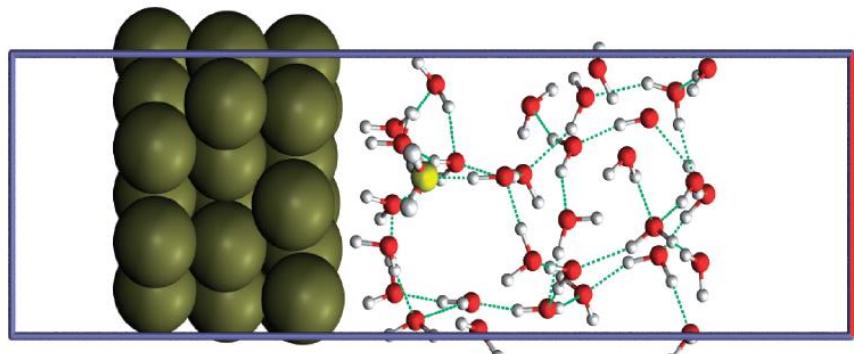
以下、私の経験（DFT&基底状態）のバイアスがある見方かもしれませんが、．．．

### 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！

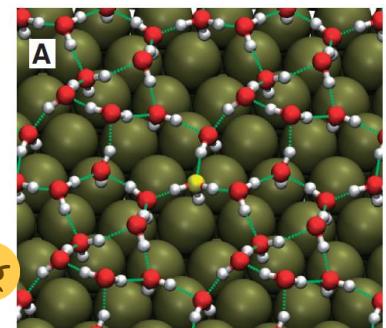
計算手法の相違は理解されにくい  
➡ 計算時点で『業界』の暗黙の基準に準拠  
モデル（分子グラフィクス）一目瞭然



### 固一液（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

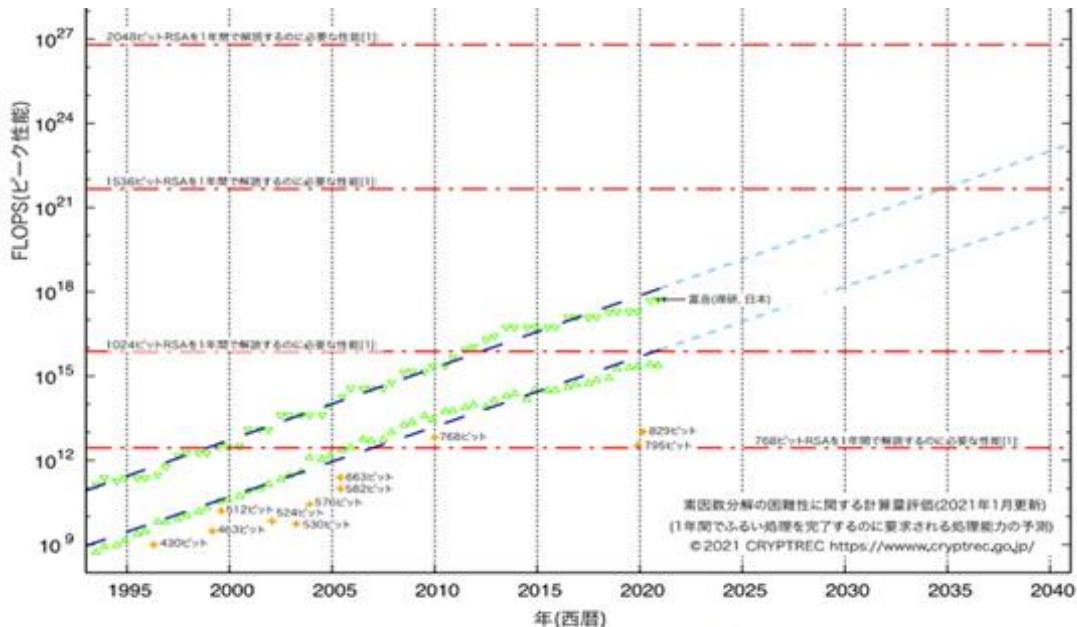
対アニオンは？ 😕 対極は？ 😕



# 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 →  $p$ 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



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れの  $d$ 乗 ( $\Rightarrow d$ 乗加速)

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

$$T_Q < T_C \quad \rightarrow \quad M > \left( \frac{t_Q}{t_C} \right)^{\frac{1}{d-1}}$$

量子が古典に優位

均衡時間

$$T^* = t_Q \left( \frac{t_Q}{t_C} \right)^{\frac{1}{d-1}}$$

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**

$d = 2$   
 $S = 10^3$

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

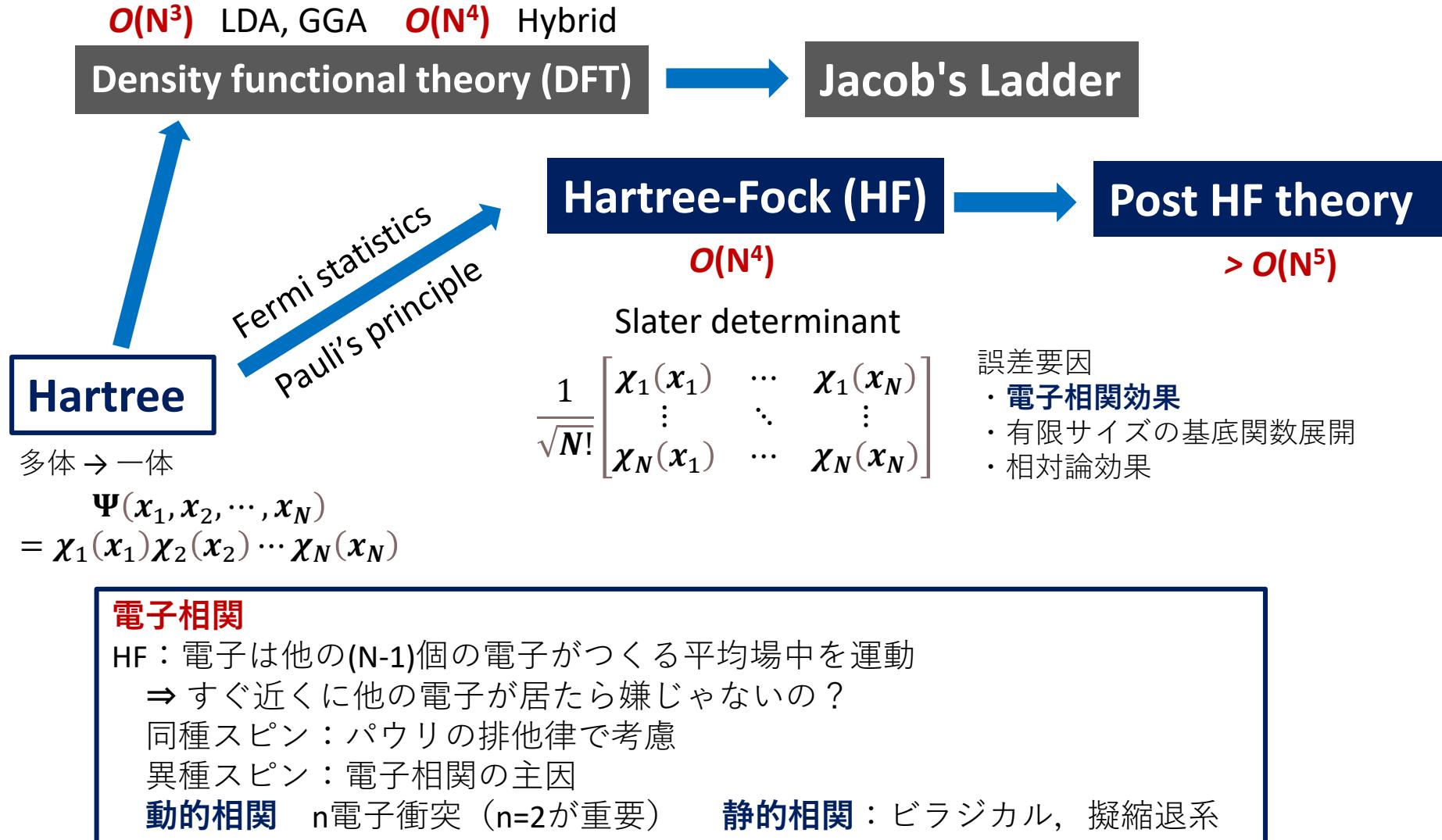
数値の出典：R.  
Babbush, et al.,  
PRX Quantum 2,  
010103 (2021)

$N = 512$  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

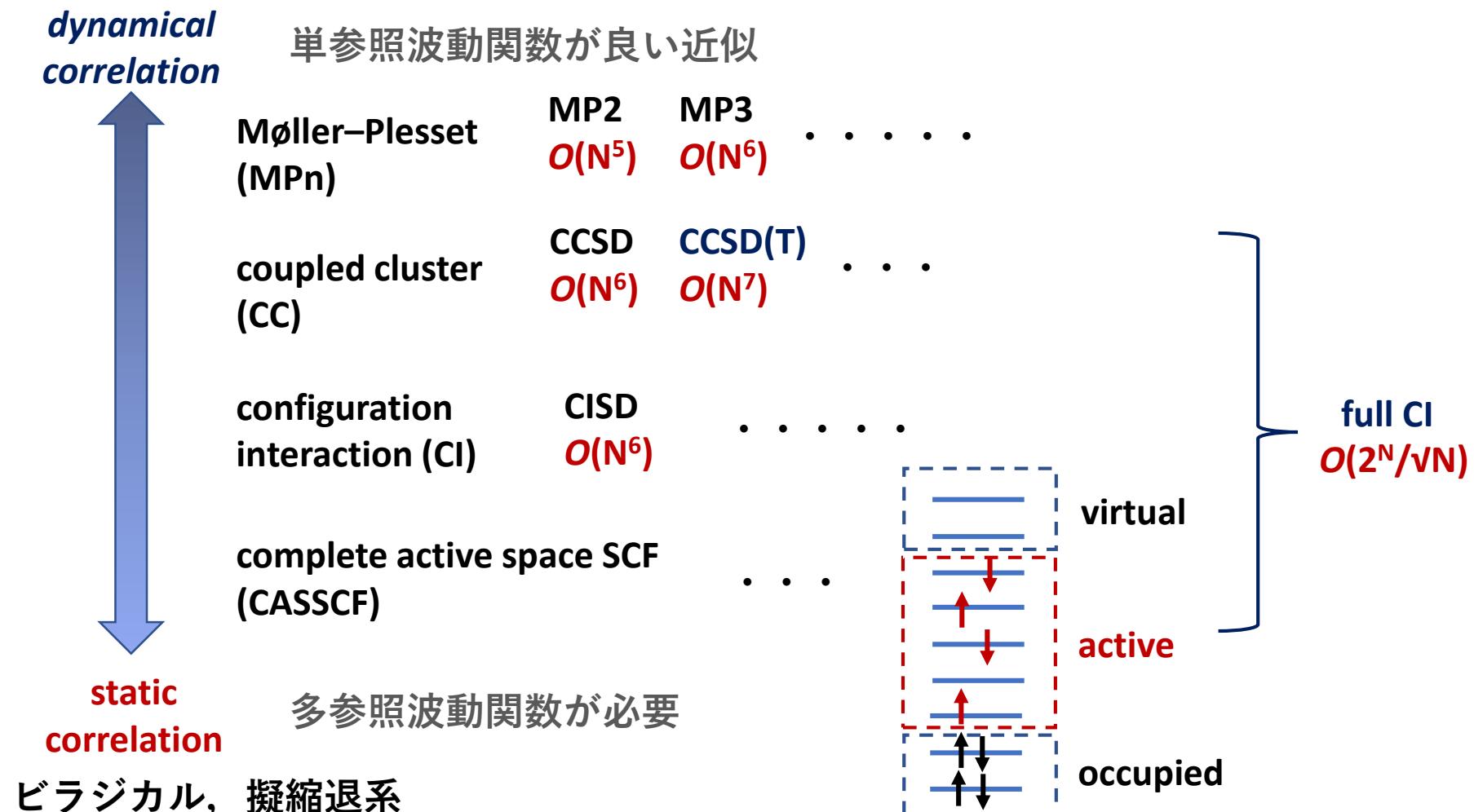
## 2. 電子相関効果と計算量

# 電子相関効果と計算量



# 電子相関効果と計算量：*post Hartree-Fock*

n電子衝突 (n=2が重要)



# FTQCとNISQの量子化学計算

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

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

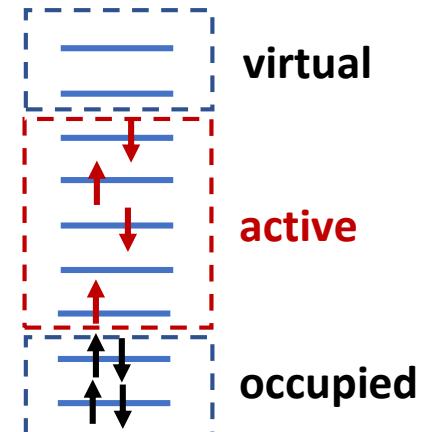
$N$ : the number of spin-orbitals

$\eta$ : 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



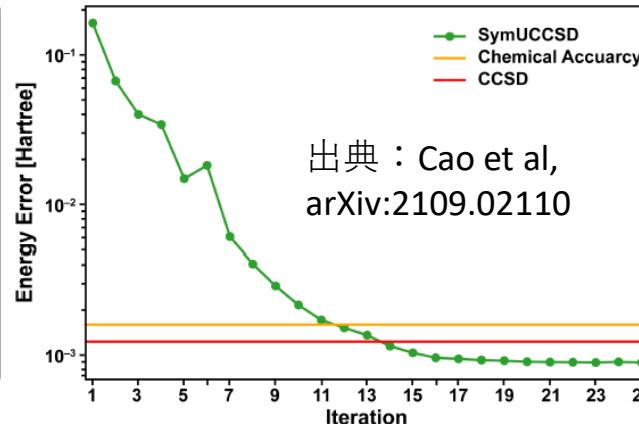
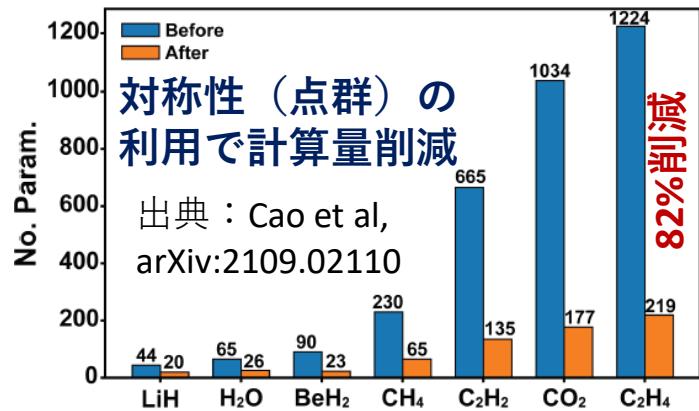
**NISQ** : VQE (variational quantum eigensolver)

- ・ **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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: the largest molecule ever simulated by VQE (28 qubits)**



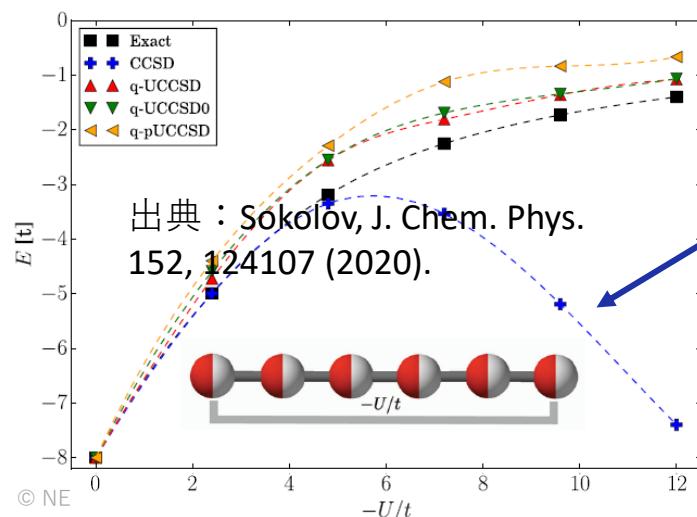
KunLun server  
with 1536 CPUs

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!

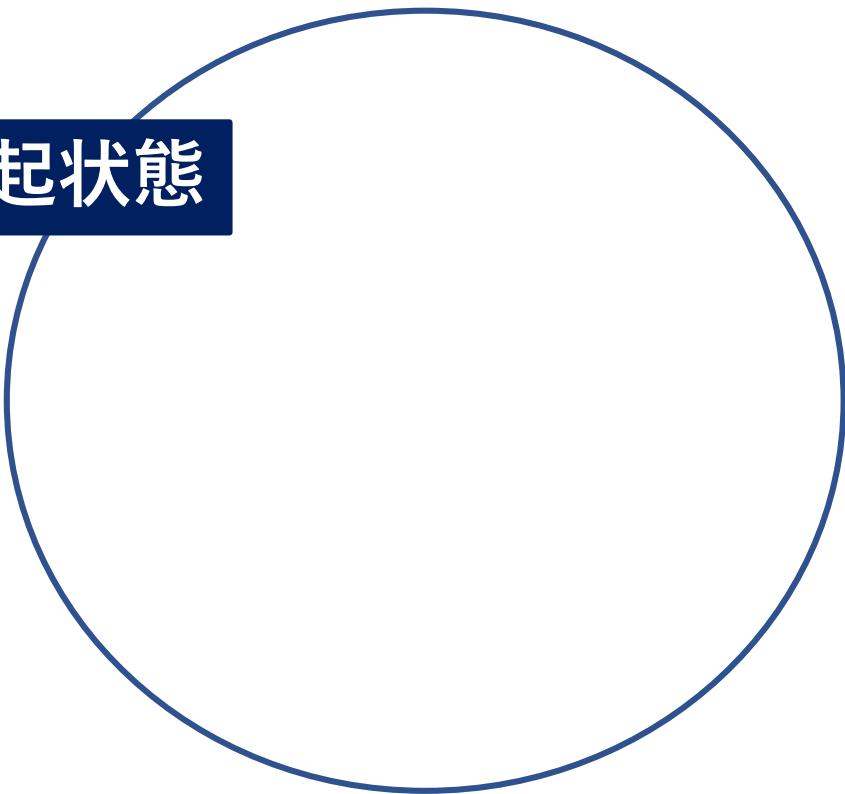
- UCCの強相関系への耐性
- 変分計算の素性の良さ

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad \text{中間規格化}$$

# 概念／対象／手法による分類

基底状態

励起状態

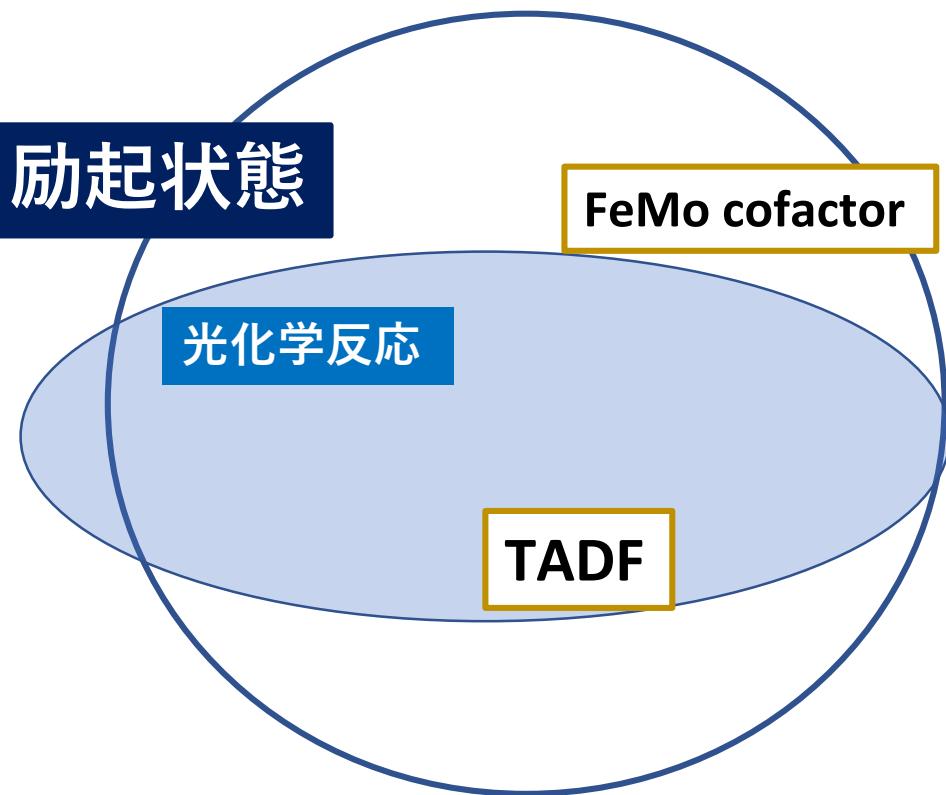


# 概念／対象／手法による分類

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

基底状態

タンパク質

单参考理論

半導体，単純金属

DFT

励起状態

光化学反応

FeMo cofactor

多参考理論

強相関  
*entangle*

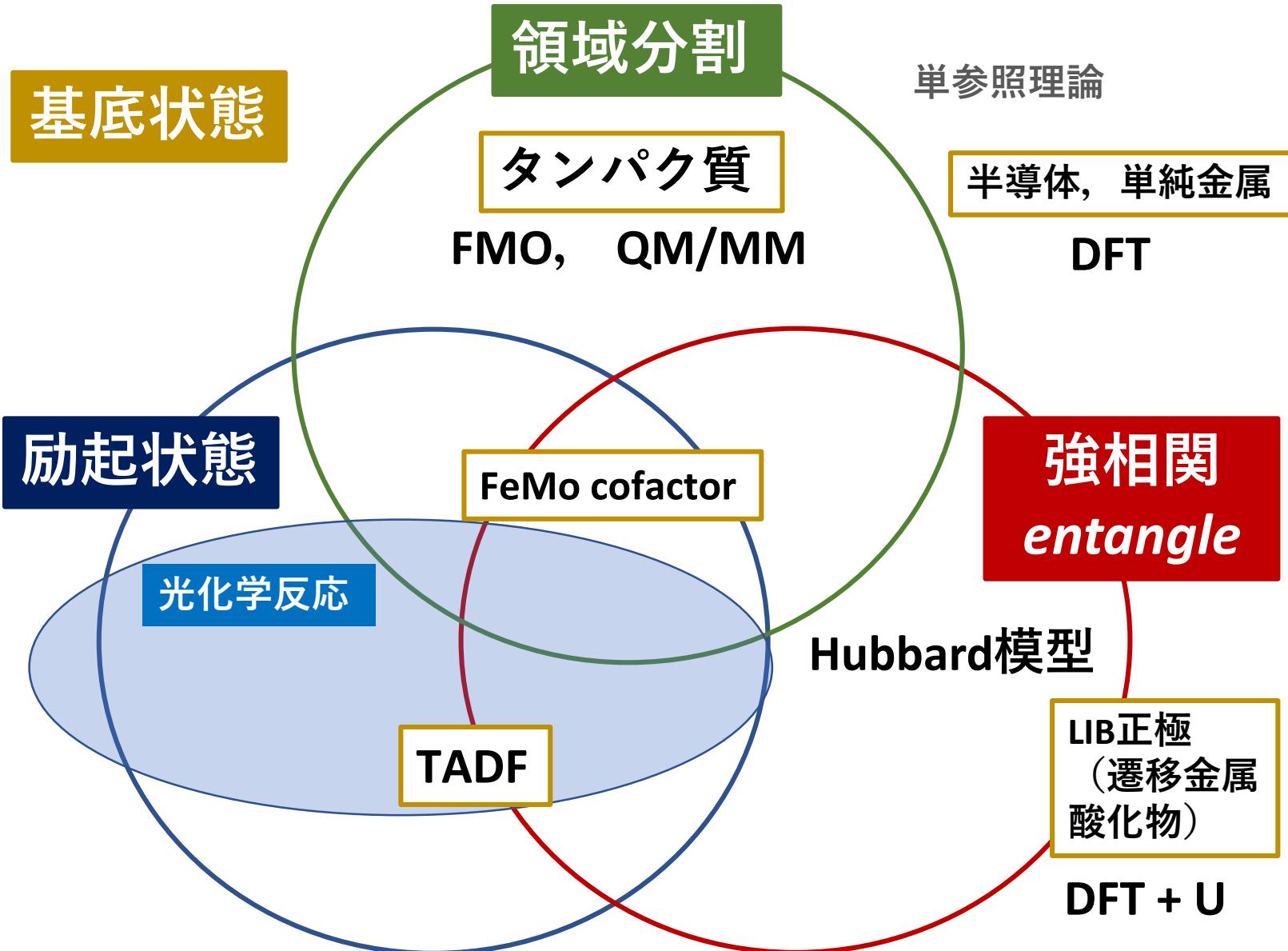
Hubbard模型

TADF

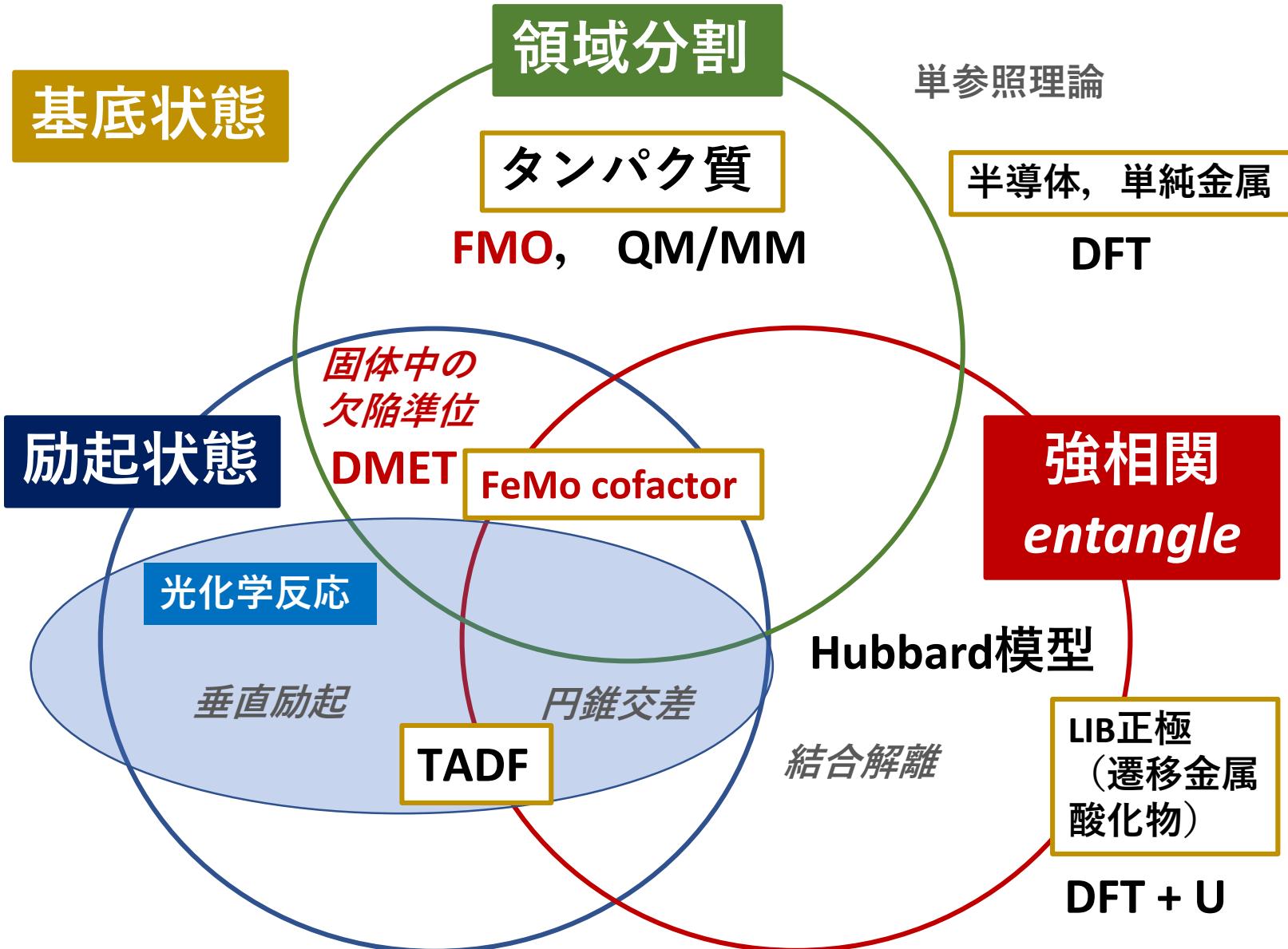
LIB正極  
(遷移金属  
酸化物)

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

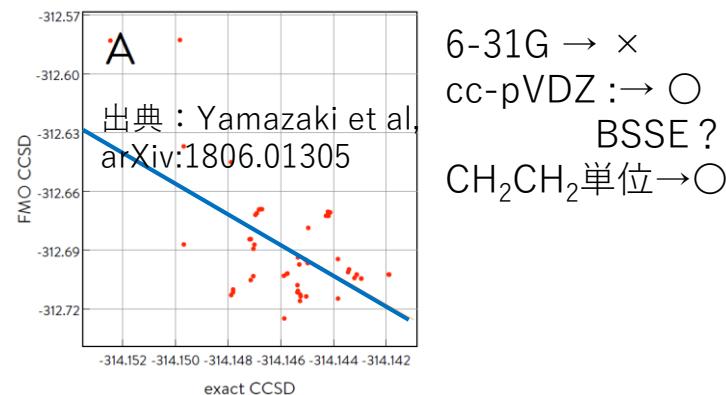
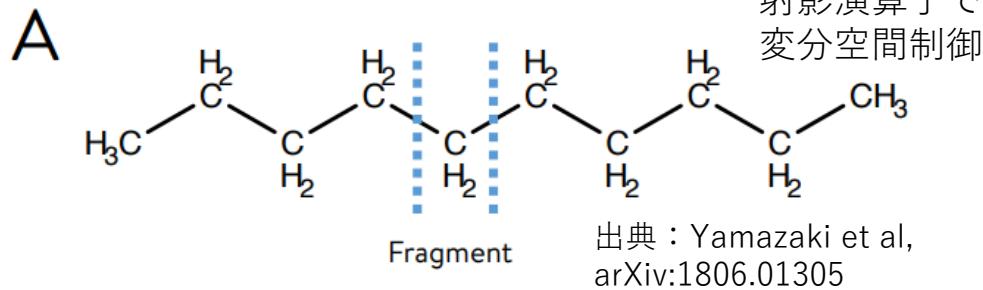
- ・分割手法の比較 (FMO/DC/DMET)
- ・ $H_{10}$ へのDMETの適用
- ・NV centerのギャップ中準位の計算

## 現在の量子化学計算

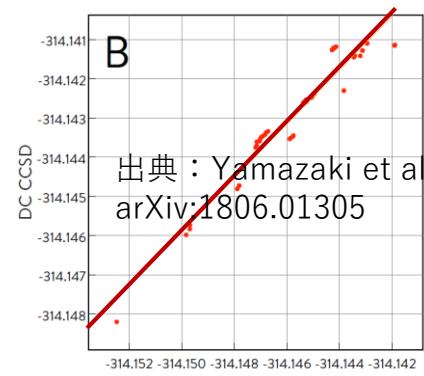
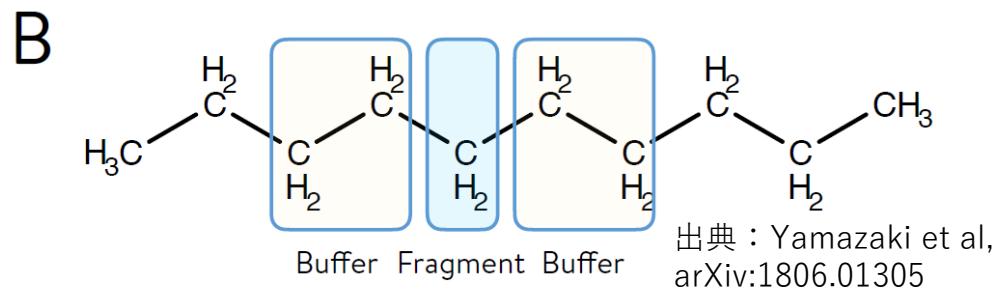
- ・ FMOによるSARS-CoV-2の計算
- ・ 多電子波動関数による P-clusterの計算

# Octane( $C_8H_{18}$ )で3種類の領域分割法を比較

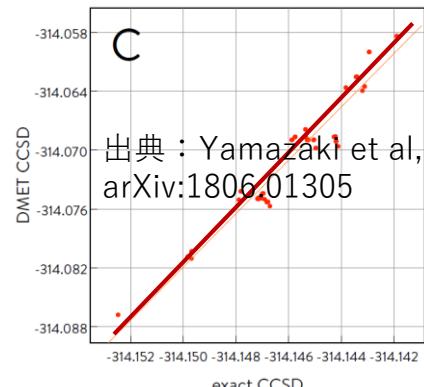
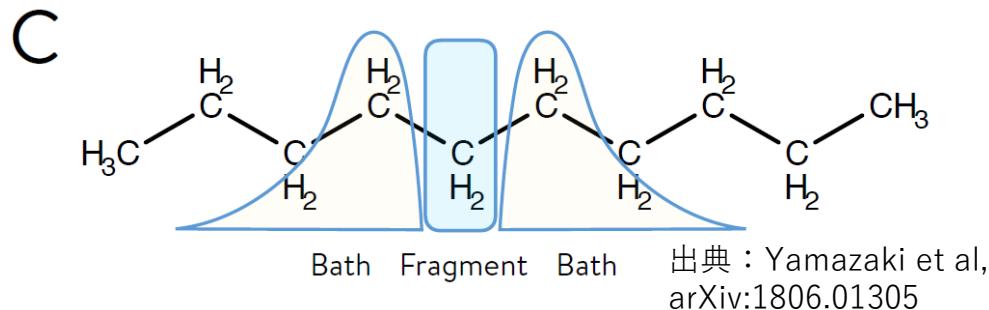
## フラグメント分子軌道法 (FMO)



## 分割統治法 (DC)



## 密度行列埋め込み法 (DMET)



# 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.

$$H^{emb,A}$$

$$= \sum_{pq}^{L^A+L^B} h_{pq} + \sum_{rs}^L [(pq|rs) - (ps|rq)] D_{rs}^{env}$$

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

HF calculation

$$\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q - \delta\mu \sum_{p \in A} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_p + \sum_{pqrs}^{L^A+L^B} (pq|rs) \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_q$$

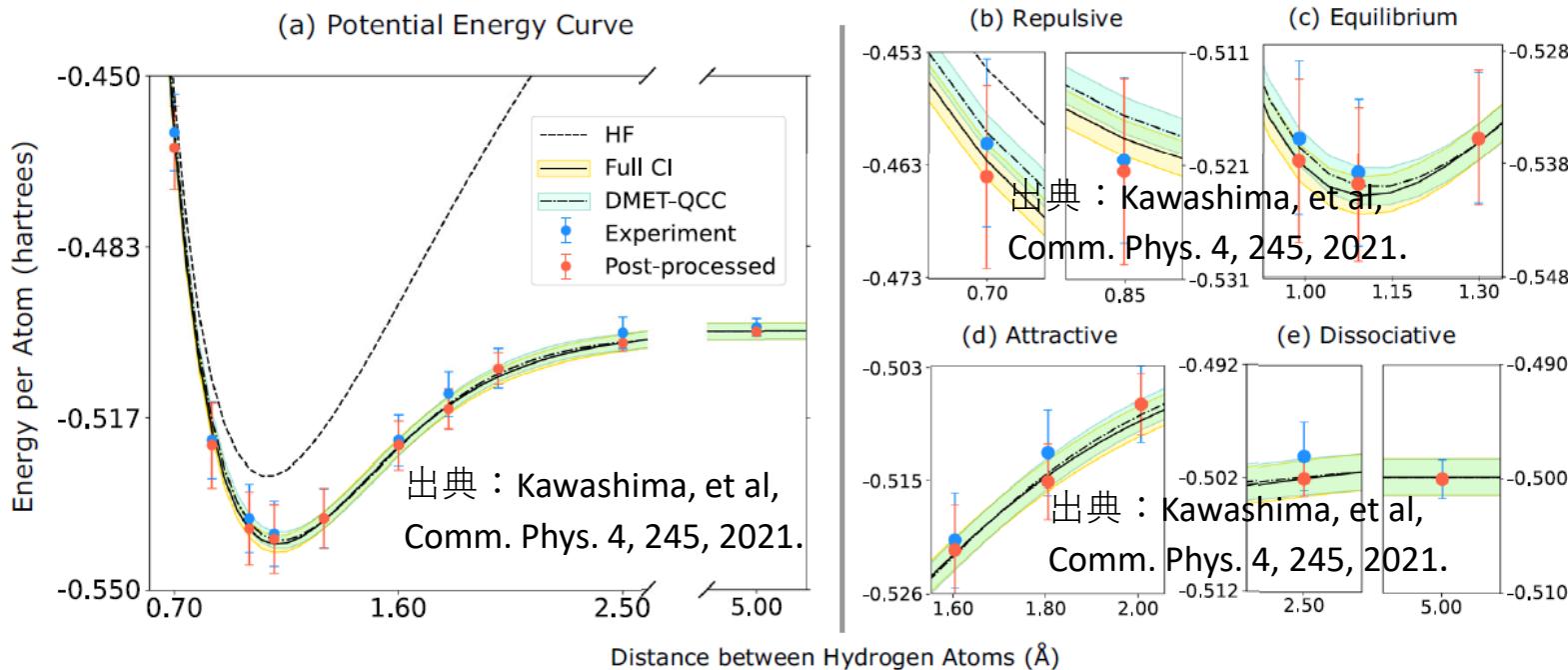
化学ポテンシャルで全系の電子数に一致させる

$$\delta\mu = \alpha \left[ \left( \sum_A N^A \right) - N^{tot} \right]$$

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

# $H_{10}(\text{ring})$ 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)

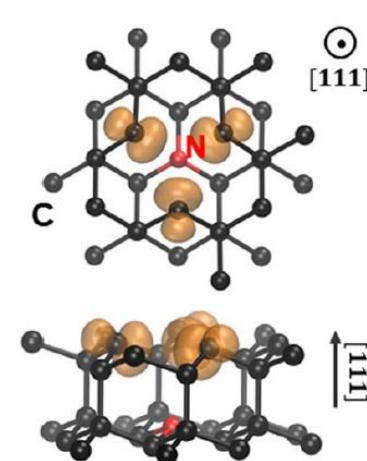
- McWeeny's purificationが成立するのは2電子系限定
- より大きな系での挙動を見たい (simulationでもよい)
- 計算上の便宜だけでなく、**分割自体に価値**を見いだせれば  
→ 機械学習で「部分」から「全体」を構成するためのデータ？

# 不純物準位の量子計算：NV(-1) center (1/2)

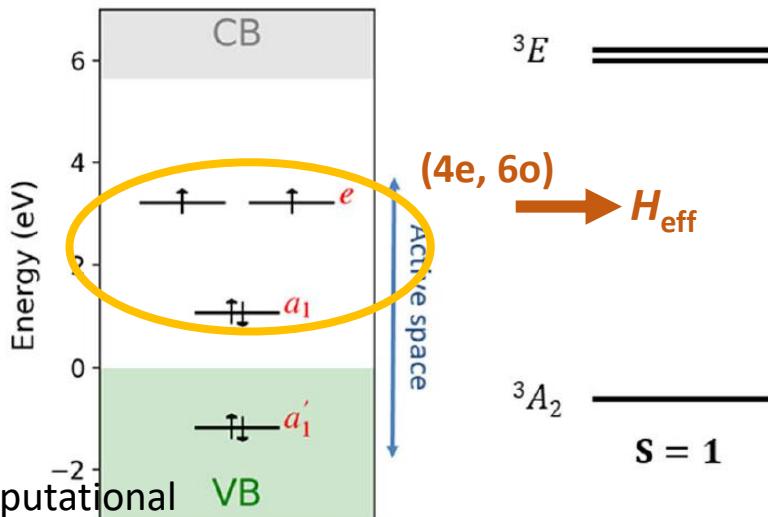
Ma et al, npj Computational Materials (2020) 6:85

## <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 ( $H_{\text{eff}}$ ) の作成
4.  $H_{\text{eff}}$ 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



$^3E$

(4e, 6o)

$H_{\text{eff}}$

$^3A_2$

S = 1

$^1A_1$

$^1E$

S = 0

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

ギャップ中に4準位

# 不純物準位の量子計算：NV(-1) center (2/2)

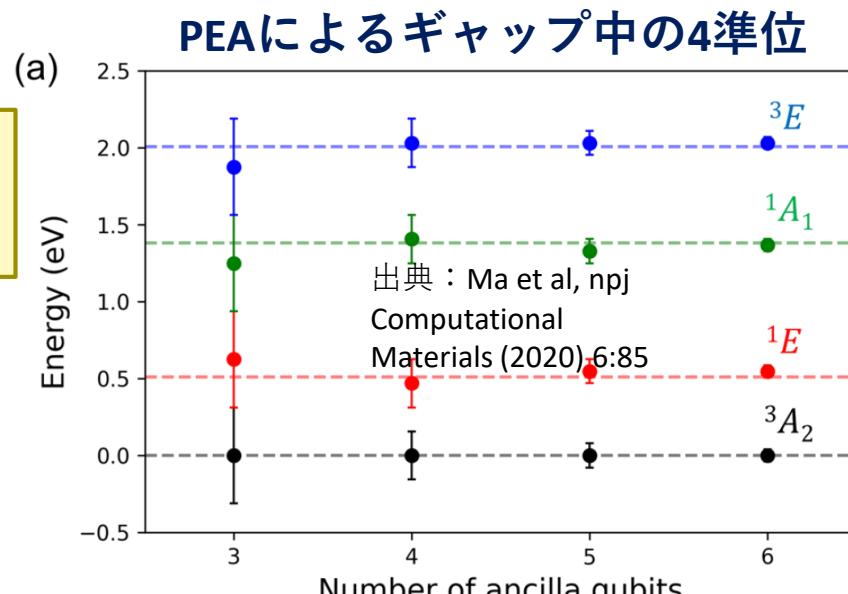
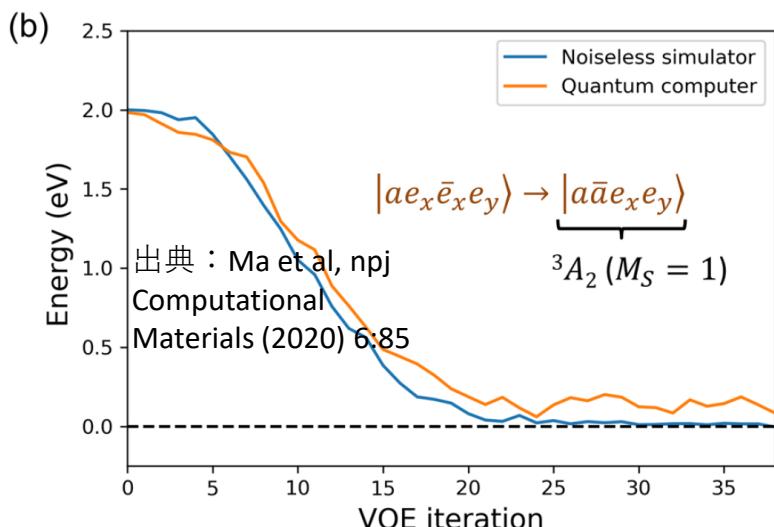
## 有効ハミルトニアン

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

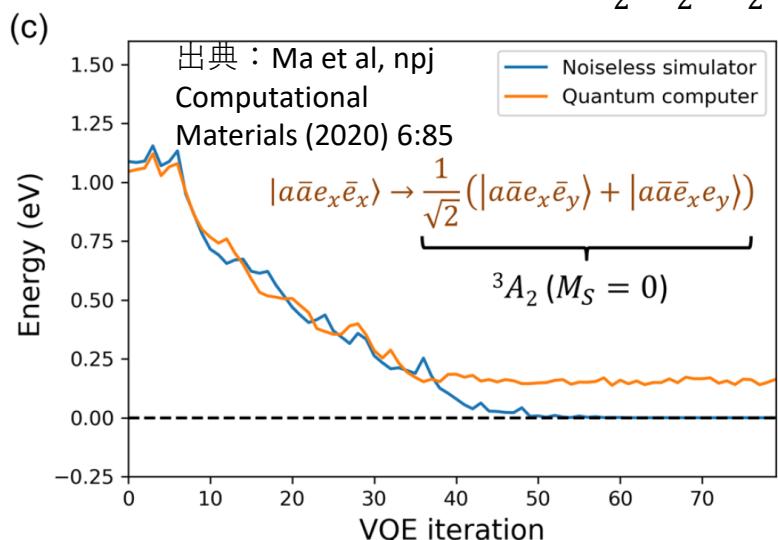
$$V^{eff} = \frac{\delta V_H}{\delta n_{scf}} + \left( \frac{\delta V_H}{\delta n_{scf}} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n_{scf}} \right) \frac{\delta n_{scr}^E}{\delta n_{bare}^A}$$

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

## VQEによる基底状態( ${}^3A_2$ )のスピン副準位



$$\phi = \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2^2} + \frac{a_3}{2^3} + \dots$$



# 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

$$H_I \Psi_I = E_I \Psi_I$$

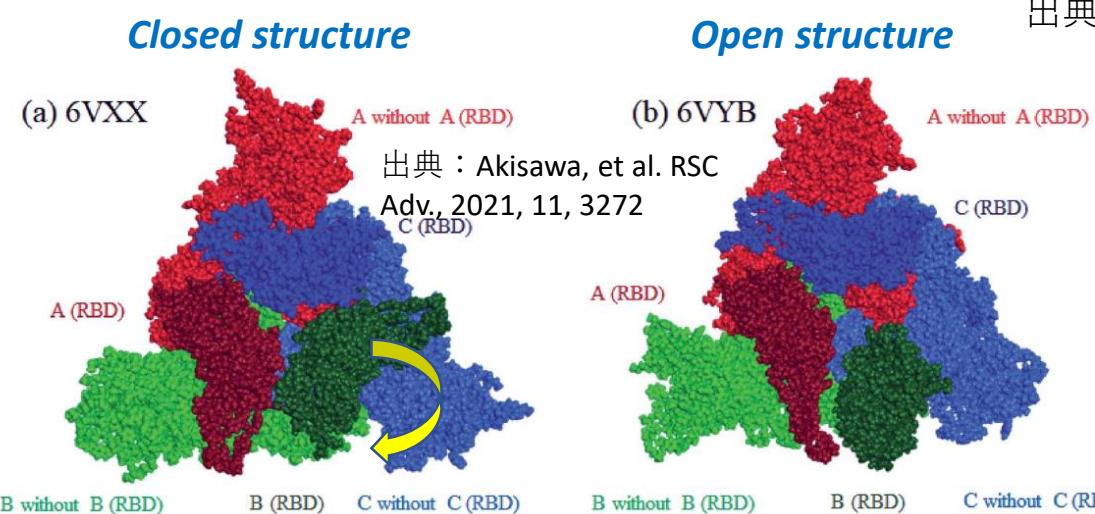
**Fragment Hamiltonian** フラグメントに分けられるのは電子のみ

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

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



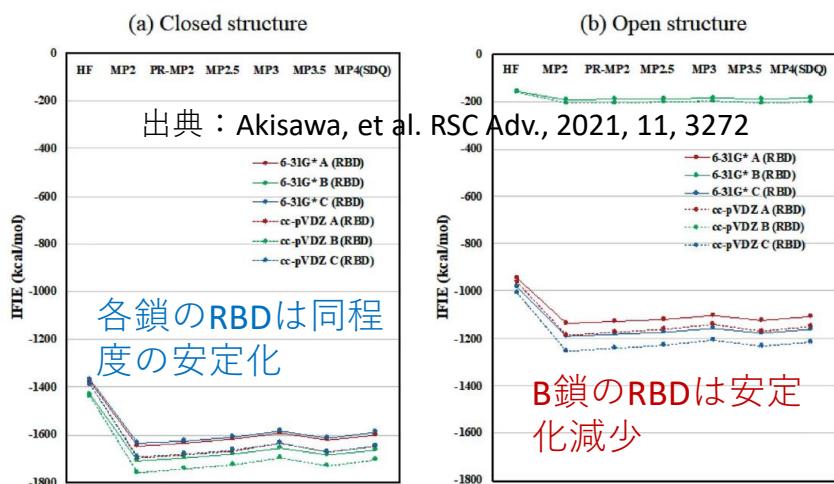
出典：Akisawa, et al. RSC Adv., 2021, 11, 3272

望月先生（立教大）らによる研究

- ・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

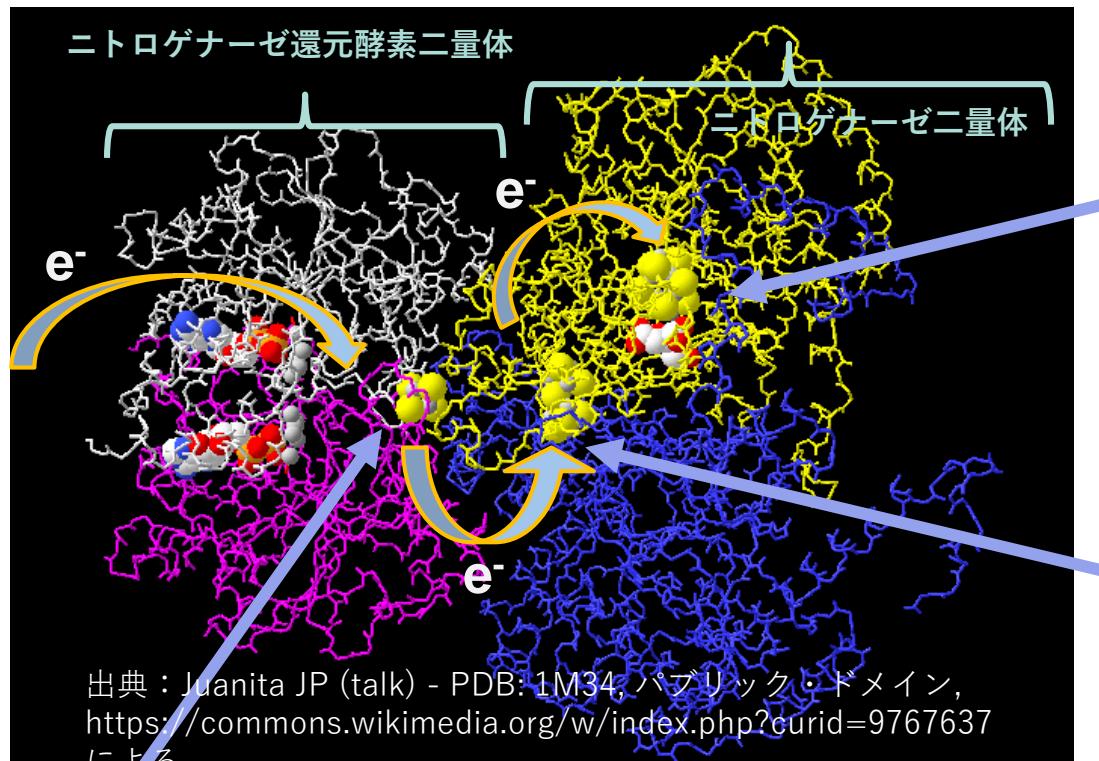
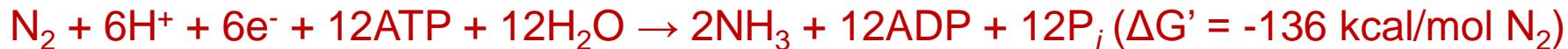


「富岳」 3072 Nodes ( $\approx 2\%$ )

- ・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  
 $\Rightarrow$  CCSD(T)相当の精度

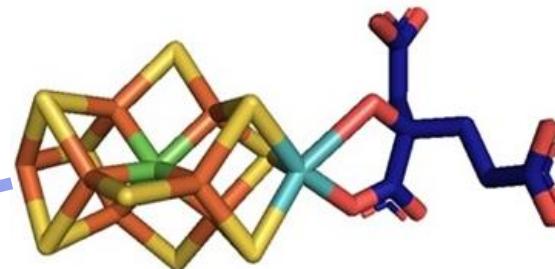
# P-clusterのmany-electron wavefunction simulation

- **Haber-Bosch process (1906)**

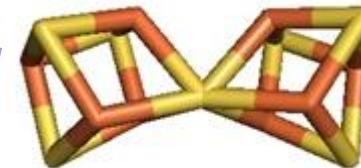


Fe-S cluster ( $\text{Fe}_4\text{S}_4$ )

Nat. Chem. 6, 927, (2014)



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



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)

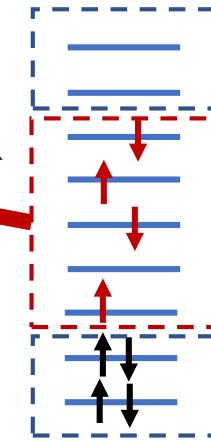
active空間でのfull-CI (CAS)

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.

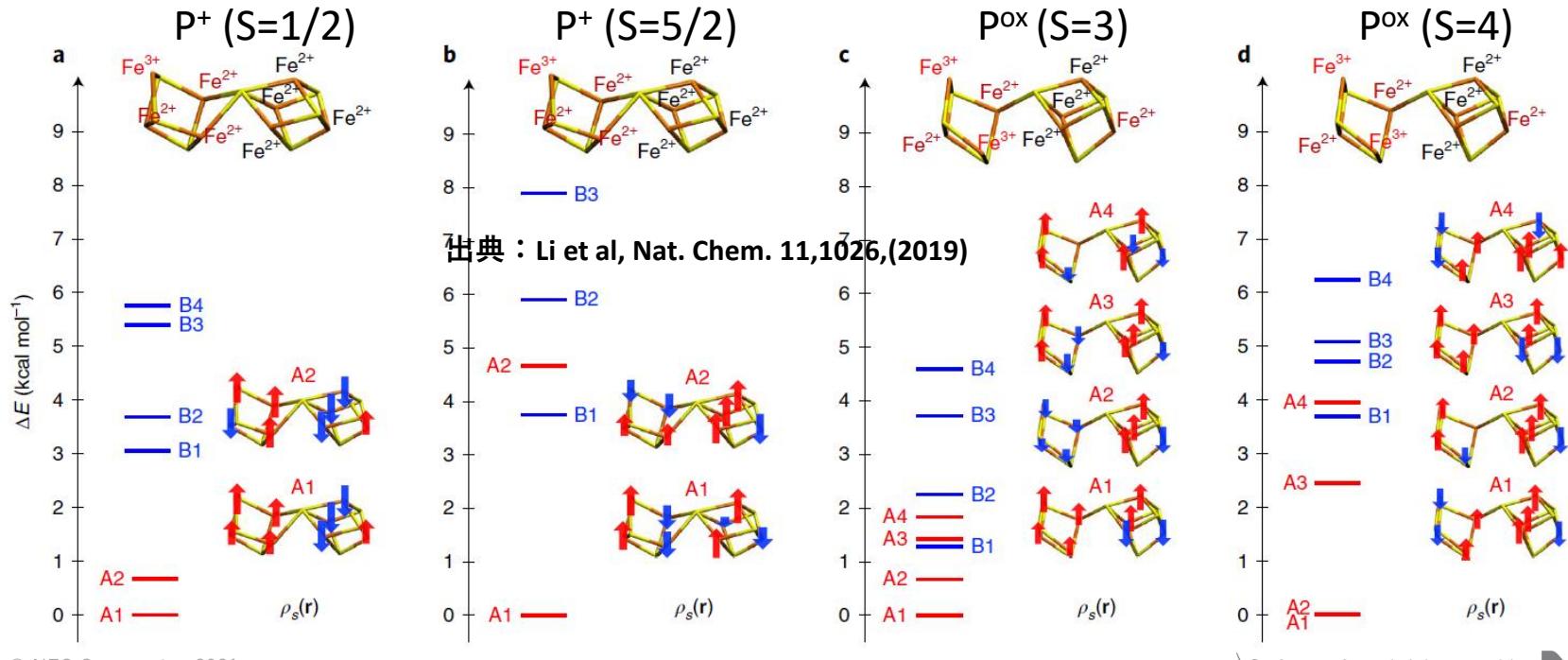
$P^+ : (117e, 75o)$     $P^{ox} : (120e, 77o)$



virtual

Active  
(Fe:3d, S:3p)

occupied



# 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

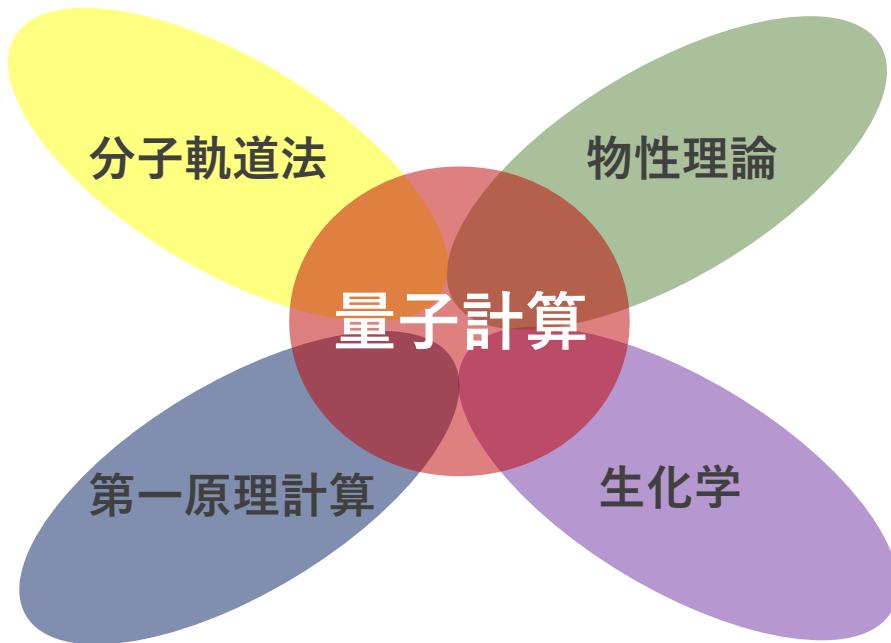
(個人的見解です！)

## 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／グループを中心として、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**