

[面白いぞ量子技術]

5 量子コンピュータと量子化学計算

—量子コンピュータによって量子化学は恩恵を受けるのか?—

応
般

大西裕也

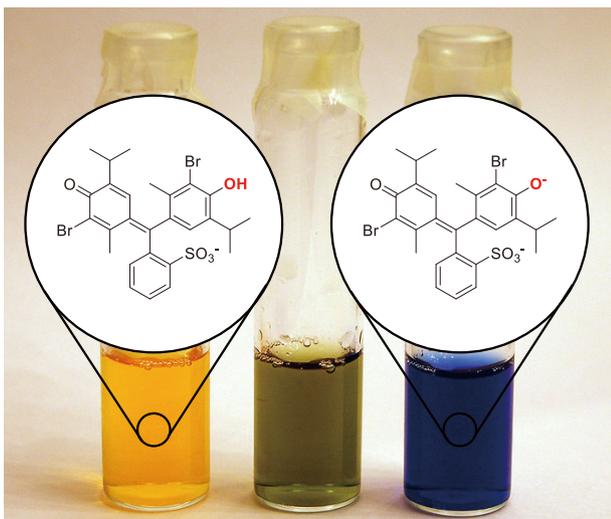
JSR (株)
RD テクノロジー・デジタル変革センター
マテリアルズ・インフォマティクス推進室

量子化学計算とは?

量子化学計算は何に使えるのか?

本稿では近い将来の量子コンピュータの活用先の1つとして有望視されている量子化学計算について、なるべく情報処理の専門家がその面白さや難しさを感じてもらえるように解説してみたいと思います。

本題に入る前に、量子化学計算が一体何に使えるのかについて簡単に触れておきます。量子化学計算は、誤解を恐れずにいえば、原子レベルの化学現象のシミュレーションの一種です。多くの方々がイメージする化学反応は、試験管の中の薬品に別の薬品を入れると色が変わるといったようなマクロな変化かと思えます。そのとき、試験管の中を分子レベルで観察すると、-1



■図-1 BTB 溶液による pH 変化の検出と BTB 分子構造の変化

のようにある分子が別の分子に変化して、元々吸っていた波長とは違う波長の光を吸うようになったという変化が起きています。反応はどうやって進むのか、どのような色に変化するのか、こういった分子レベルのミクロな現象を「シミュレーション」することができるものが量子化学計算です。量子化学計算はアカデミックのみならず製薬企業から石油産業や素材産業まで、すでに多くの場面で産業的にも活用されています。データ取得コストが実験に比べて低い場合が多く、材料の性能予測や構造提案を機械学習を用いて行うマテリアルズ・インフォマティクスと呼ばれる手法のためのデータ作成のためにも使われるようになっていきます。本稿では特に分子のための高精度量子化学計算について説明しますが、固体や表面であっても電子の分布を表現するための関数形が変わるだけで、高精度な計算結果を得ようとするときの本質的な難しさは変わりません。

高精度量子化学計算は何が大変なのか?

量子化学計算は原理的には微視的な化学現象を非常に高精度に予測することができます。それは、微視的なスケールでの化学現象の主役となる原子核と電子が従う方程式が分かっているからです。これは多くの場合 Schrödinger 方程式になります。ここでは以下の時間に依存しない Schrödinger 方程式を考えることにします。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

この式で \hat{H} は Hamiltonian と呼ばれる演算子で計算したい系を指定すると形が決まります。 Ψ と E はそれぞれその系の波動関数とエネルギーであり、これらは未知です。波動関数とは量子力学で系の状態を表す関数であり、これが分かるとその系がどのような量子力学的な性質を持っているかが分かります。ここでは Schrödinger 方程式について詳しく説明することは避けませんが、この式が固有方程式の形で表されるため、Hamiltonian を行列表示できれば、それを対角化することで固有関数と固有値としてそれぞれ波動関数とエネルギーが得られるのだということを納得してもらえればと思います。ただ、残念なことにこの方程式を「厳密に」解くためには無限の計算リソースが必要になってしまいます。通常我々が興味がある Schrödinger 方程式の中の波動関数は分子の中の電子の確率振幅なのですが、これを「厳密に」表現するために無限次元の基底を用意する必要があるのです。それでは到底解けないので、現代の量子化学では物理的な性質に基づいた関数形をした有限の基底で近似をすることが多いです。有限の基底であっても、電子同士の多体相互作用を厳密に表現するためには電子数の増大に伴って指数関数的に大きくなる行列の固有値計算すなわち対角化が必要となり、実際に興味があるようなサイズの分子や表面・固体の計算は到底できません。そこで、さらに電子同士の相互作用も近似的に表現しています。つまりよく使われる量子化学計算では、[図-2](#) に示すように (1) 電子の確率振幅を表すための基底と、(2) 電子同士の相互作用を記述するための数式という2つの点で近似を導入しているのです。ここで、量子コンピュー

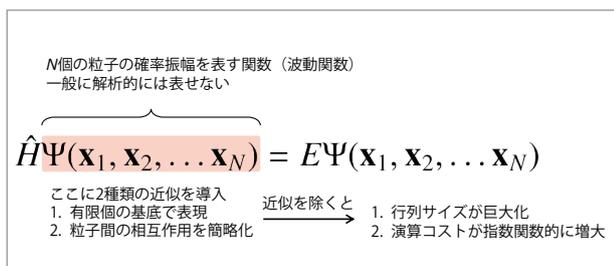
タが期待されているのは、(2) の近似を取り除きつつも計算リソースを低減できるのではないかと、という点です。この点については後の節で詳しく説明したいと思います。

実は、量子化学計算のプログラム作成はこれ以外にもいくつも大変な作業があります。量子コンピュータという本題からは少し外れますが、従来のノイマン型コンピュータ（以降古典コンピュータ）で量子化学者が取り組んできた計算上の苦勞と工夫をいくつか紹介したいと思います。

古典コンピュータでの量子化学計算の現状は？

量子化学計算の発展は HPC (High Performance Computing) 抜きには語れません。開発者たちはその時代の最先端のコンピュータをいかにして活用し、これまではできなかった計算を行うかということに腐心してきました。量子化学者たちの工夫の例としてまず、Obara-Saika のアルゴリズムを紹介します。

量子化学計算で比較的計算コストが高いステップに電子間反発積分というものがあります。古典的な見方に従えば、同じ負の電荷を持った電子と電子は距離の逆数に比例した位置エネルギーを持つことになりませんが、古典力学のように電子の位置を決めてエネルギーを計算することはできないので、確率振幅の積を全空間で積分することでこれを求めます。これが、電子間反発積分と呼ばれるゆえんです。前節で、電子の確率振幅は物理的な性質に基づいた関数で表現すると述べましたが、多くの量子化学計算では原子に中心を置いた複数のガウス型関数でこれを表現します。この積分を効率よく計算することは量子化学計算のパフォーマンスを向上させるために今でも重要なテーマです。プログラム上の困難を端的に言うと、工夫をせずに実装するとループ長の短いループが多段になってしまうキャッシュミスヒットが頻発することです。特に Obara-Saika の方法が考案された 1980 年台後半は Cray-2 や NEC SX-2 といったベクトル型のコンピュータが高い性能を発揮していた時代であり、これに対応する必要があったわけです。Obara と Saika はこの間



■ 図-2 Schrödinger 方程式と実際に解くために導入している近似の概要

題を解決するために数式上で前処理をする順番を工夫することで、ループ長が長くなるようなアルゴリズムを考案しました。その後ベクトル型コンピュータは主流でなくなるわけですが、現在再び SIMD 幅が大きなスカラ型コンピュータが主流になっていることで Obara-Saika の手法は依然として重要な手法となっています。

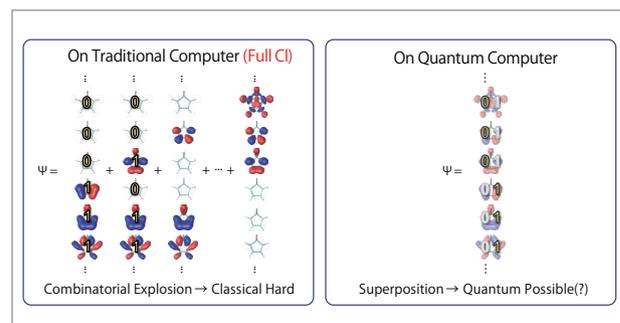
もう1つの例は並列コンピュータへの対応です。高精度な量子化学計算では非常に大きな行列（テンソル）の積を何度も計算することがあります。大きな分子では行列（テンソル）のサイズは数 TB を軽く超えることもあります。これをメモリにのせたまま計算できれば大きな分子の高精度計算が現実的な時間で可能となるため、開発者たちは巨大な行列積を複数のノードのメモリに分散させて計算する方法を開発してきました。米国の Pacific North National Laboratory では主に量子化学計算ソフトウェア向けに Global Arrays という区分化大域アドレス空間を活用したツールが 1996 年から開発されています。Global Arrays を用いることで、複数ノードにまたがったメモリ空間をプログラム上はあたかも 1 つの巨大な空間として取り扱うことができ、複数の巨大な配列をその都度 MPI で分散させるというようなことをしなくても済みます。これは計算したい分子によってサイズが異なる巨大な配列に対応しなければならないソフトウェアを書く上で、とても便利なツールでした。また分散されたテンソルの積を効率よいスケジューリングで実行するために Cyclops Tensor Framework というツールも 2011 年から開発されています。この Cyclops Tensor Framework は元々は高精度量子化学計算プログラムのために開発されたものですが、一般的な巨大なテンソル積に活用できるため、量子コンピュータのシミュレーションに必要なリソース推定にも活用されています。

ほかにも GPGPU のための混合精度演算であるとかガウス基底ではなく wavelet を用いる手法が提案されるなど、常に新しいハードウェアに適したアルゴリズムと実装が試みられており、依然としてパフォーマンスの向上が続いています。

量子コンピュータと量子化学計算

量子コンピュータに期待されていることは？

前章で触れたように量子コンピュータを用いると古典コンピュータではできなかったような量子化学計算が可能になると期待されています。なぜそれが可能かということを模式的に示したものが図-3 になります。現在主流の量子化学計算手法では、図の左のように 1 つの分子軌道に電子が 1 つ入っているという近似をします。ここで分子軌道は 1 つの電子の確率振幅を近似的に表現したものと考えてください。分子中のすべての電子の確率振幅（全電子波動関数）は、これら一電子分子軌道を要素とする Slater 行列式で表現されます。一電子分子軌道は、Fock 演算子と呼ばれる 1 つの電子の運動エネルギーと位置エネルギーを表現した演算子を用いた固有方程式の固有関数となるように反復計算を用いて決めます。したがってそれぞれの分子軌道は固有値を持つことになり、Hartree-Fock 法と呼ばれる近似手法では、エネルギーの小さいものから順に電子に占有されているものとします。ここで、なぜ図中で電子に占有されていない軌道が存在するのか疑問を抱いたでしょう。これは、この分子軌道をつくるためにさらに原子軌道と呼ばれる各原子に中心を置くガウス型関数を使い、その線形結合で分子軌道を作るからです。分子中の電子は複雑な分布をしているため、その分布（確率振幅）を表現するためには電子数よりも多くの原子軌道を必要とします。電子数よりも非常に多くの直交した原子軌道の線形結合で分子軌道を作るた



■図-3 古典コンピュータと量子コンピュータでの波動関数の表現方法の違い

め Hartree-Fock 法では電子が入っていない「空(から)の」分子軌道もできてしまいます。この空の分子軌道が高精度計算では計算コストの急速な増大を招きます。なぜならば Hartree-Fock で導入されている近似を取り除くために、図の左側に書いてあるように占有軌道から空の軌道に電子が移った「励起した」電子配置をすべて考えて全電子波動関数を表現する必要があるからです。

ここで計算に必要なリソースがどれくらい増えるか見ておきます。電子が入っていることを占有 (Occupied) と呼ぶので、その数を N_0 と書き、非占有 (Unoccupied) 軌道の数を N_U と書くこととします。高精度計算では $N_U > 10N_0$ くらいが必要となります。水分子を例にします。電子数が 10 なので $N_0=10$, $N_U=100$ として考えてみます。1つの電子配置のときは、その場合の数は 1通りです。占有軌道の1つの電子が空軌道に移動した(一電子が励起した)配置は、 ${}_{10}C_1 \times {}_{100}C_1=1,000$ 通りになり、それぞれの配置の重みを保存したければ要素数 1000 の一次元配列を用意すればよいので、倍精度実数で保存しても 8KB です。ところが五電子励起では ${}_{10}C_5 \times {}_{100}C_5=18,972,455,040$ 通りで 152TB が必要となってしまいます。思い出してもらいたいのは、これはたかだか 10 個の電子しか持っていない水分子の計算で各配置の重みを保存するためだけに必要な容量だということです。我々はもっと大きな分子の対角化をしたいので、これがいかに絶望的なタスクかということが分かるかと思います。もちろん、古典コンピュータ向けの高精度計算アルゴリズムは、この問題を回避するように、より少ない軌道数やより少ない電子励起の効果の取り込みで精度が出せるようにうまい近似が導入されており、水分子よりもかなり大きな分子の計算ができるわけですが、それでもやはり要求される計算リソースは分子サイズが大きくなるにつれて膨大になっていきます。

このような組合せ爆発がなぜ起こってしまったかという、本来は占有か非占有か分からない軌道を古典コンピュータで表現するために無理やり占有 (1) か非占有 (0) に区別し、その場合の数をすべて考えるというこ

とをしたためです。では量子コンピュータではこれがどうなる(と期待されるか)というのが、図-3の右側です。占有を 1、非占有を 0 と表現したとき、量子ビットは 1 でもあり 0 でもある状態をとることができるので、軌道の数だけの量子ビットがあれば、すべての場合を表現できることになり、古典コンピュータ上で起こった組合せ爆発を避けることができます。

量子コンピュータでの量子化学計算の方法は?

旧来の量子化学計算を一部置き換える目的で盛んに研究されているアプローチは大きく 2 つが挙げられます。1 つは量子位相推定 (Quantum Phase Estimation, QPE) で、もう 1 つは変分的量子固有値解法 (Variational Quantum Eigensolver, VQE) です。後者に関しては訳語が定まっていないため、以降では広く使われている VQE という略称を使います。量子位相推定は量子加速が得られることが証明されているアルゴリズムですが、VQE に量子優位性があるかどうかはまだ知られていません。図-4 に示したようにしばしば、量子位相推定は誤り訂正付きの汎用型量子コンピュータ (Fault Tolerant Quantum Computer, FTQC) 向けで、VQE は近い将来のノイズがある中規模の量子 (Noisy Intermediate-Scale Quantum, NISQ) デバイス NISQ 向けと説明されます。量子位相推定には量子逆フーリエ変換が必要となるため多くのゲート操作が必要で、また倍精度実数程度の桁数を表現するために多くの量子ビットも必要となるため、FTQC が必要であることに間違いはありませんが、VQE が NISQ 向けかという、近年のさまざまな実験や必要リソース推



■図-4 量子コンピュータでの量子化学計算に関するアプローチ

定を見る限りは個人的には NISQ で古典コンピュータを超えるような計算は難しいのではないかと考えています。なぜそう考えているかについては次節で述べたいと思います。

NISQ での難しさは？

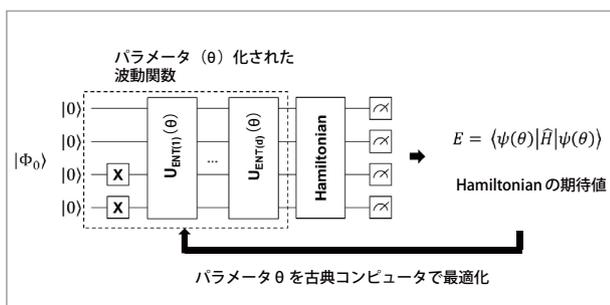
本節では NISQ での量子化学計算特有の難しさについて考えてみます。NISQ での問題は、やはり量子状態の寿命が限られるため置けるゲートの数に限界があるということです。

古典コンピュータでの高精度計算で組合せ爆発が起こるほど大量の電子配置を考えないといけないということは、複数の配置がそれなりの重みを持っているということを意味します。したがって、量子コンピュータ上でそれらの配置に相当する厳密な全電子波動関数を作成するためにも、図-5 の UENT で表されている部分でかなり複雑なエンタングルメント状態を作り出す必要があります。そのようなエンタングルメント状態を作り出す方法として、現在 2 つの方向性が模索されています。1 つは Unitary Coupled-Cluster 法に代表される物理的な要請に基づく手法です。この方法の利点は、本来波動関数が満たすべき性質を数式の段階で考慮できている点ですが、計算上の弱点として、これを用いると数原子分子であっても数万個もの CNOT ゲートが必要になってしまうという点が挙げられます。もう 1 つの方法として、量子回路上でエンタングルメントを適当に作る方法があり、Hardware Efficient Ansatz や Heuristic Ansatz と呼ばれています。この方法だとゲート数は少なくなるのですが、まだまだ発展途上の

手法であり、よい初期値が分からなかったり、パラメータ空間での地形が分からなかったりしてパラメータの最適化が困難になるという問題があります。ここに、パラメータ化された量子回路で表される全電子波動関数が物理的要請に従わなくてはならない、という量子化学(量子力学)特有の問題があらわれてきます。物理的な要請を満たしながらも少ないゲート数で表現できる方法の確立が望まれます。

情報処理の観点からの問題解決方法として、物理に基づいたエンタングルメントの手法でのゲート数をコンパイラによって削減するという研究も行われており、英国の Cambridge Quantum Computing は tket というフレームワークの開発を行っています。また、ゲート操作ではなくパルスを用いて相関波動関数を作成する ctrl-VQE という手法なども提案されており、今後も制御レベルからミドルウェア、ソフトウェア、アルゴリズムとすべての分野での発展が期待されます。

もう 1 つ大きな問題として、少ないゲート数であってもノイズによって測定結果が正しい分布にならないというものが挙げられます。量子化学計算で行いたいことの 1 つに複数の反応のエネルギーを算出し比較するというものがありますが、意味のある比較を行うにはかなりの精度が要求されます。たとえば、競合する 2 つの化学反応 (1) $A + B \rightarrow C$ と (2) $A + B \rightarrow D$ が考えられる場面で、生成物の比を計算で予測したいとしましょう。このとき、要求される計算精度は (1) の反応と (2) の反応のエネルギー変化の「差」で 1 kcal/mol のオーダーです。量子コンピュータによる計算結果のばらつき(エラーバー)がこのオーダーを超えてしまうくらい大きくなってしまえば、計算の意味がなくなってしまいます。このエラーバーを十分に小さくするためには測定を最低でも 10^6 回程度実行する必要がありますが、測定ノイズによって正しい期待値の分布が得られないとさらに膨大な数の測定が必要になってしまいます。特に 2020 年現在のようなクラウド型の量子計算機では一実験あたりの測定回数の上限が決められていることもあり、大きな分子で正しい期待値の



■ 図-5 VQEのスキーム

分布を求めるタスクはきわめて困難であると言えるでしょう。この量子化学計算に対するノイズ問題に対して、ミドルウェアの観点からはマシン固有のノイズを検知し、エラーの少ない量子ビットを使うようなコンパイラを作るという研究があり、この方向は今後も重要な技術になると考えられます。アルゴリズムとしてはエラー緩和や状態復元といった手法がすでに検討されており、一定の成果を見せています。

本節で述べたことは NISQ での難しさの一部分です。ほかにも深刻な問題として、パラメータ空間がほぼ平面でコスト関数の最適化が困難になる不毛な台地 (Barren plateau) 問題などは量子古典ハイブリッドアルゴリズム共通の問題として精力的に研究されています。このように VQE を用いて古典コンピュータではできないような分子の高精度計算を行う、というのはきわめて難しい問題なのではないかと筆者は考えています。仮に上記のような問題が解決されたのであれば、それはもはや NISQ ではなく FTQC に匹敵する性能のデバイスではないかと思われま

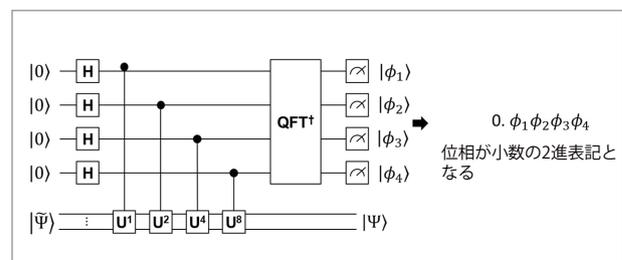
す。ただし、筆者は VQE そのものが無価値であると考えているわけではありません。このことと関係する FTQC であっても難しいことを次節で述べたいと思います。

FTQC でも難しいことは?

FTQC で有望視されているアルゴリズムは量子位相推定です。前々節でも述べたようにこれは FTQC を必要とするわけですが、FTQC ができれば古典コンピュータではできなかった計算がすぐにできるかという点が残念ながらそうではありません。量子位相推定は、ある試行関数を図-6の U^1 から U^8 など で表されるゲートを作用させ時間発展させることで、Hamiltonian の固有値を取り出す手法です。したがって、ある試行関数が真の固有状態とはじめからある程度の重なりを持っている必要があります。ところが、我々があえて量子コンピュータを使って解きたいような問題では真の固有状態がどんな形をしているか分かりません。もしそれ

が分かるような問題であれば、それはエンタングルメントが少ないような計算対象なので、伝統的な量子化学計算を古典コンピュータで実行しても満足のいく結果が得られます。したがって FTQC でも難しい量子化学固有の問題として、十分に良い試行関数を作ることが挙げられます。この点に関してすでに多くの研究者が取り組んでいます。筆者は VQE によって作られるパラメータ化された波動関数が量子位相推定のための試行関数として使えるのではないかと考えています。VQE によってエネルギーが厳密に求められなかったとしても、試行関数としては伝統的な量子化学計算から得られるものよりも、ずっと量子コンピュータに適したものになるのではないかと期待しています。この点に関して、精度を保ちつつ回路を圧縮する問題などは情報処理の観点からも面白いのではないかと思います。

量子化学に限らず FTQC を用いて古典コンピュータではできないような計算をしようと思ったときに、ソフトウェア実装上で問題になるだろうと思われることが1つあります。それは古典コンピュータのメモリに載らないサイズの配列ができたときにどう対処するか、という問題です。現在の計算スキームでは、VQE であっても量子位相推定であっても試行関数や Hamiltonian を作成する際には古典コンピュータを使っており、量子コンピュータで必要になる配列はすべて古典コンピュータのメモリに一度に保存しています。今後量子ビット数が順調に増えた場合には、これらが古典コンピュータの記憶装置にのらない可能性があり現在のような実装では対応できません。実際の量子コンピュータでの計算ではこれを一度に保持しておく必要はなく、図-7で示すように必要に応じて古



■図-6 量子位相推定のスキーム

典コンピュータで一定のまとまりで計算し、量子コンピュータへ順次流し込んでいけばよいはずですが、かなり面倒な実装が必要になってくると想像されます。

量子コンピュータを古典コンピュータでは扱えないような巨大なヒルベルト空間を表現する機械として使いたいときには、それらの間で情報をエンコード/デコードするところをうまく実装する必要があると思われます。このあたりはプログラムの部品をモジュール化していき、やりとりを標準化することができて OpenMP でのディレクティブのように指示行を挿入するだけで解決できる問題なのか、それとも古典コンピュータと量子コンピュータで演算を行う部分を、ハードウェアのスペックに応じて、それぞれにどのタイミングでどのように振り分けるかを MPI のように陽に記述したプログラムを書くことになるのかは筆者には判断できかねますが、ぜひコミュニティで良い方法を見つけていただきたいと思っています。

量子コンピュータで量子化学は恩恵を受けるのか？

ここまで読まれた方は、量子コンピュータで量子化学計算は結局のところ大した恩恵を受けないのではないか、と感じられたかもしれません。この点に関して、

近似計算 @古典コンピュータ  高精度計算@NISQ? = VQE
高精度計算@FTQC = 量子位相推定

古典メモリに乗り切らない場合、古典→量子の一方ではなく量子の処理に合わせて古典から逐次供給するようなプログラムにする必要あり

■図-7 古典-量子の真にハイブリッドなプログラムに求められるスキーム

筆者は長期では楽観的な立場です。そもそも量子コンピュータでの量子化学計算が難しく見える理由は、古典コンピュータのために考えられた伝統的な量子化学計算のスキームを無理やりあてはめようとしている部分があるからではないかと感じています。1つの分子軌道に電子が入っているか入っていないかという考え方は古典コンピュータとは非常に相性が良い考え方であり、普段量子性をあまり感じないスケールに住む人間にとっても自然な考え方のように思われますし、実際に簡単な分子では成功を収めています。一方で、強相関係といわれる計算対象では、そのような見方が破綻することが分かっており、量子化学と物性物理の両方の分野が融合しながら新しい計算手法が開発されていっています。ここに量子コンピュータという量子力学を再現する情報処理装置が加わることで、決定論的ではなく、真に量子論的にミクロな自然現象を観察することができるようになるようにパラダイム自体が変革されるのではないかと楽観視しています。この点で量子化学は量子コンピュータの恩恵を大きく受けるだろうと考えています。そのような時代にあっては、ソフトウェア開発者も決定論的ではなく、確率論的に動作するプログラムを当たり前のようにデバッグしているでしょう。そのような未来が数十年のうちに到来することを願って本稿を終わりにしたいと思います。

(2020年12月29日受付)

■大西裕也 Yuuya_Oonishi@jsr.co.jp

JSR (株) RD テクノロジー・デジタル変革センター マテリアルズ・インフォマティクス推進室 次長、博士(工学)。専門は量子化学計算。現在は、MI 推進の管理業務の傍ら量子コンピュータ関連の業務にも従事。