

研究終了報告書

「人工ニューラルネットワーク理論に基づく第一原理量子多体シミュレータの開発」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：柳井 毅

1. 研究のねらい

第一原理に基づく計算物質科学の手法は、近年、高精度・高速化という点で大きな進展を遂げ、物質の構造や反応性、物性の解析に応用され、分光実験の解釈を与えるなど、強力な手法として広く用いられている。一方で、光機能を有する材料分子の電子励起や金属錯体の触媒反応性などの重要な研究対象に応用する場合、計算精度を確保するために、電子波動関数の量子多体計算を行うという手続きが不可欠である。その計算は極めて高い理論的複雑さを有することが知られる。申請者は、これまで、第一原理電子状態計算の手法を基盤として、量子多体計算の高速処理法である密度行列繰り込み群(DMRG)を組み入れる計算法の開発を行い、第一原理量子多体計算の高精度化および高速化に成功してきた。しかしながら、DMRG法は、相関サイトが一次的に相互作用するモデルに立脚していることに起因する適用限界が知られ、一般的なケースにも対応できる量子多体計算法の開発が求められている。

一方、計算機の飛躍的な進歩を背景に、機械学習や人工知能のアルゴリズム開発や応用が近年盛んに研究されている。この流れを受けて、理論物質科学では、機械学習・人工知能の先端技術を取り入れる開発が近年活発に進められている。物質設計のハイスループットスクリーニングへの応用などが注目されるが、それとは別のトレンドとして、ごく最近注目を集めているのは、上述の量子多体計算の膨大な情報処理に対して、人工ニューラルネットワーク(ANN)に基づく機械学習のアルゴリズムを利用する研究が挙げられる。本研究の狙いは、ANNに基づく量子多体理論のごく最近の進展に着目し、ANNによる波動関数表現を組み入れた高速な第一原理量子化学計算法の開発を通じて、データ科学と計算物質科学の技術的融合に資するマテリアルインフォマティクスの基盤技術を創出することにある。そして、同手法を量子多体シミュレータとして実装し、既存の量子多体計算法の適応範囲を超えて、より多様な分子系に対して高精度量子多体計算を実現できる実践的な第一原理電子状態計算法の確立を目指す。本研究で目指す高速・高精度計算法は、この点に対してボトムアップ的な支援を与える技術に対応する。また、本開発では、機械学習の先端技術である深層学習の数理を取り入れることを試み、その数理的な適用性や機構を解析することにより得られる知見は機械学習分野へ有益なフィードバックになると思われる。

2. 研究成果

(1) 概要

最近開発を行ったボルツマンマシンの確率分布モデルを利用する量子多体計算法(Yang et al., J. Chem. Theory Compute. 2020, 16, 3513-3529)を発表した。ボルツマンマシン(BM)は、機械学習のニューラルネットとして古くから研究されている確率分布モデルであり、制限ボルツマンマシン(RBM)は歴史的には深層学習の開発舞台となった数理モデルとして知られる。近年、RBMを強相関物理モデルの量子多体計算に適用する研究が行われている(Carleo et

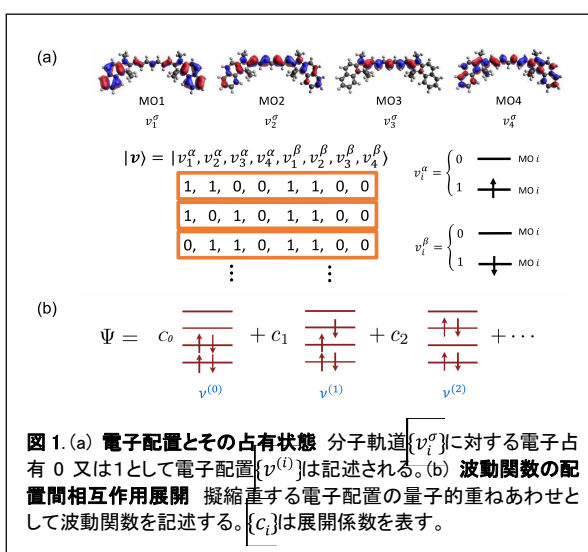
al., Science 2017, 355, 602–606 など)。波動関数における電子配置の重ね合わせの分布を、機械学習の手法を用いオートエンコーダとしての RBM に学習させるアプローチである。我々はこの手法を量子化学計算へと展開する実装を発表した。以下概略を記す。我々の手法では、完全活性電子配置相互作用空間(CAS-CI)を張る各電子配置におけるスピン軌道の電子占有の情報を記述子とする(図1)。第一原理的に与えられる分子ハミルトニアンのみから、波動関数の分布をニューラルネットとして学習させる。学習は変分原理に基づいたもので、事前の学習データを露わに必要しない強化学習のスキームに沿う。また重要な拡張として我々は、RBMのニューラルネットの代替として、隠れ層を有しない高次BMを導入することを提唱した(図2)。高次BMのエネルギー関数は concave と知られ、そうでない RBM 比めた数値的な安定性を我々は主張している。RBM 同様、展開次元を拡張することで厳密表現に収敛することが保証される。この新しいタイプのBMの導入なども含めて、メトロポリスサンプリングを利用した分子系の波動関数計算の第一原理的機械学習ソルバーのパイロット実装を達成した。本手法の性能評価の紹介として、バイオイメージング分子として知られるインドシアニングリーン(ICG)分子の CAS-CI レベルの全電子エネルギーの計算例を示す。図3で示すように、計算で ICG の活性分子軌道6個を用い、それらの軌道に占有する6電子系の量子多体構造を RBM および2次、3次のBMモデルに修得させることを実証した。計算では、平均場近似に沿う正準軌道(CMO)のほかに、人為的に電子相関を増強する局在軌道(LMO)を利用した。図3のグラフが示すように、隠れ層 40 ノードの RBM を用いて、CMO および LMO において 0.1 kcal/mol 以下の精度で厳密解を再現した。一方で、局所解を与える数値的不安定性も確認された。本研究で新たに導入された3次 BM は RBM と同程度の精度を与えることが示された。また、数値的安定性の面でも優勢が実証された。

(2) 詳細

研究テーマ「ニューラルネットワークを用いた第一原理量子多体アルゴリズムの開発」

制限ボルツマンマシンに基づくニューラルネットワークの構造を多電子波動関数の表現に応用するための基礎開発を行った。

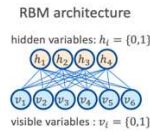
分子軌道の占有表現基底分子軌道の占有表現基底で展開するスキームに基づく(図1)。最適な重みを実数パラメータで表現する定式化を導入し、実数微分が可能となるスキームを採用した。波動関数は電子配置の重ね合わせとして表す。重ね合わせ係数 $\{c_\nu\}$ は、下式のように位相も含めた定式化を行う。位相の学習もボルツマンマシンに基づくニューラルネットワークにより学習させる。従って、ニューラルネットワークを二つもったモデルとなる。



▶ Real-parameterized RBM that can consider phases

$$C_v = e^{\frac{i}{2} \log \psi(v|\tau)} \sqrt{\frac{1}{Z(\theta)}} \psi(v|\theta)$$

phase amplitude



☒ $\psi(v|\theta), \psi(v|\tau)$: RBM distributions

☒ θ, τ : RBM params, which are **real-valued**.

新しく導入した定式化に基づき、最適化計算に必要な微分表式を導出した。微分の表式が、機械学習の確率モデルの回帰条件と興味深い類似点を確認できた。

▶ Gradients

$$\because E = \sum_v P(v) \cdot E_{\square}^{\text{loc}}(v)$$

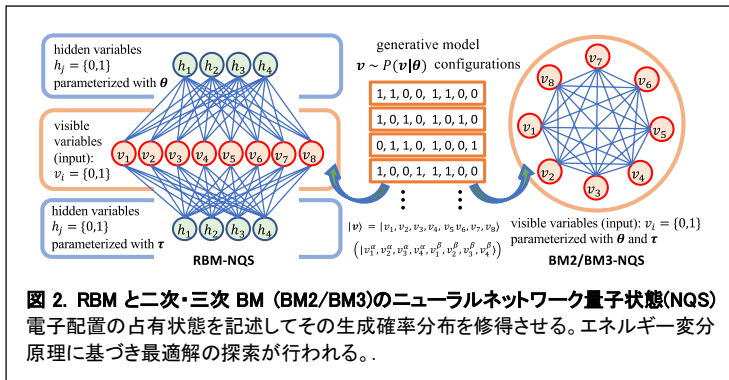
$$\text{amplitude } \frac{\partial}{\partial \theta} E = \sum_v P(v) \cdot \text{Re} \left[E_{\square}^{\text{loc}*}(v) (O^\theta(v) - \langle O^\theta \rangle) \right]$$

data model

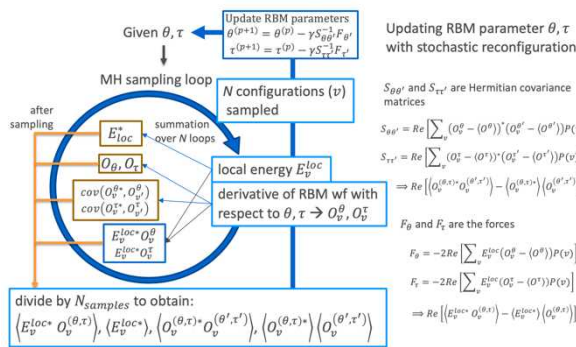
$$\text{phase } \frac{\partial}{\partial \tau} E = \sum_v P(v) \cdot \text{Re} \left[E_{\square}^{\text{loc}*}(v) (O^\tau(v) - \langle O^\tau \rangle) \right]$$

data model

上式が示すように、エネルギーおよび微分は、ボルツマンマシンの確率分布によるサンプリング求積として評価することができる。これに対して、本研究ではMetropolis-Hastingに基づくモンテカルロ法を用いた実装をおこなった。モンテカルロ積分は容易に並列化することが可能がある。プログラムは、スレッドおよびMPI並列法によるハイブリッド並列化法に基づく実装を達成した。計算時間は、1コア計算で301秒要する計算が、16コア利用で21秒へと効率良く高速化できることを示した。モンテカルロ積分では、局所エネルギーの計算に要するコスト削減が求められる。ハミルトニアンは二体相互作用が限定されている点を利用し、直接演算法の取り入れを考慮した定式化を行った。この計算ではレキシカル数列を用いたアドレス計算法により高速な計算を達成できることを確認した。モンテカルロベースの実装を単純な分子系のテスト計算を行い、厳密解に収束することを確認できた。



ハイブリッド並列化法に基づく実装を達成した。計算時間は、1コア計算で301秒要する計算が、16コア利用で21秒へと効率良く高速化できることを示した。モンテカルロ積分では、局所エネルギーの計算に要するコスト削減が求められる。ハミルトニアンは二体相互作用が限定されている点を利用し、直接演算法の取り入れを考慮した定式化を行った。この計算ではレキシカル数列を用いたアドレス計算法により高速な計算を達成できることを確認した。モンテカルロベースの実装を単純な分子系のテスト計算を行い、厳密解に収束することを確認できた。



Updating RBM parameter θ, τ with stochastic reconfiguration

$S_{\theta\theta}$ and $S_{\tau\tau}$ are Hermitian covariance matrices

$$S_{\theta\theta} = \text{Re} \left[\sum_v (O_{\theta}^v - \langle O_{\theta} \rangle)^* (O_{\theta}^v - \langle O_{\theta} \rangle) P(v) \right]$$

$$S_{\tau\tau} = \text{Re} \left[\sum_v (O_{\tau}^v - \langle O_{\tau} \rangle)^* (O_{\tau}^v - \langle O_{\tau} \rangle) P(v) \right]$$

$$\Rightarrow \text{Re} \left[\langle O_{\theta}^{(\theta, \tau)*} O_{\theta}^{(\theta, \tau)} \rangle - \langle O_{\theta}^{(\theta, \tau)} \rangle \langle O_{\theta}^{(\theta, \tau)*} \rangle \right]$$

F_{θ} and F_{τ} are the forces

$$F_{\theta} = -2 \text{Re} \left[\sum_v E_{loc}^{loc} (O_{\theta}^v - \langle O_{\theta} \rangle) P(v) \right]$$

$$F_{\tau} = -2 \text{Re} \left[\sum_v E_{loc}^{loc} (O_{\tau}^v - \langle O_{\tau} \rangle) P(v) \right]$$

$$\Rightarrow \text{Re} \left[\langle E_{loc}^{loc} O_{\theta}^{(\theta, \tau)} \rangle - \langle E_{loc}^{loc} \rangle \langle O_{\theta}^{(\theta, \tau)} \rangle \right]$$

# threads	wall time (sec)
1	301
4	79
8	42
16	21

$N = 3,500,000$ samples H2/STO-3G

制限ボルツマンマシンに代わる新しい学習モデルとして、隠れ層なしの二体および三体のボルツマンマシン(RBM2 と RBM3)を導入することに成功した(図2)。本手法をパイオイメージン



グ分子の基底状態計算に応用し、制限ボルツマンマシンおよび隠れ層なしのボルツマンマシンの精度を検証し、高精度な波動関数モデルであることを示す事ができた。

バイオイメージング分子 ICG の CAS-CI レベルの全電子エネルギーの計算例を示す(図3)。計算で ICG の活性分子軌道6個を用い、それらの軌道に占有する6電子系の量子多体構造を RBM および2次、3次のBMモデルに修得させることを実証した。計算では、平均場近似に沿う正準軌道(CMO)のほかに、人為的に電子相関を増強する局在軌道(LMO)を利用した。図3のグラフが示すように、隠れ層 40 ノードの RBM を用いて、CMO および LMO において 0.1 kcal/mol 以下の精度で厳密解を再現した。一方で、局所解を与える数値的不安定性も確認された。本研究で新たに導入された3次 BM は RBM と同程度の精度を与えることが示された。

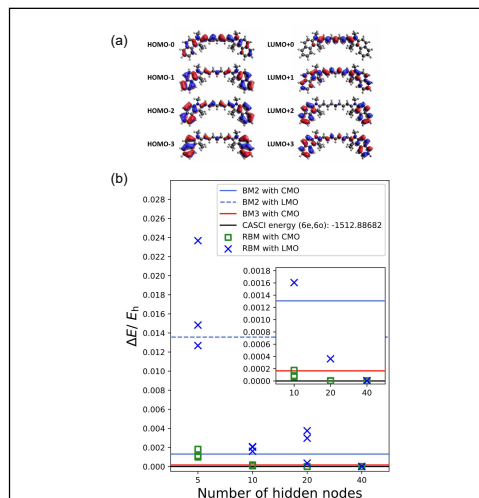


図 3. (a) インドシアニグリーン(ICG)分子の分子軌道 CAS-CI 波動関数の決定計算に用いられた分子軌道。(b) BM 法によって求められた CAS-CI エネルギーの誤差の絶対値(原子単位) 厳密計算との誤差から BM 法の精度を示したもの。RBM に用いた隠れ層ノードの数に対してエネルギー誤差が示されている。BM2/BM3 法は隠れ層を有しない。

3. 今後の展開

化学の電子系の量子多体計算に機械学習・人工知能の数理モデルを用いるための基礎的なアルゴリズムとソルバー実装により、着想の妥当性は検証されたものの、実装の更なる高度化が必要である。機械学習の真の発展は高速演算器(GPGPU)などのエンジニアリングに依るところが大きく、本手法もハードウェアを駆使する高度な実装の研究が今後の展開として必要である。

また、励起状態を可能とする展開も考えられる。変分法に基づいた理論であるという原理を押さえ、様々な既存の励起状態法の技術を取り入れることが可能と思われる。

本手法は、分子軌道の最適化までは実施できていない。現実的な計算をする上では、軌道最適化を行うための手法開発の研究への展開は避けて通れない。そのためには、密度行列計算のアルゴリズムを新たに開発していく必要があると考えられる。

さらには、CAS 計算には、動的電子相関による補正取り込むことが重要である。ANN 計算で求められた波動関数を非摂動参照波動関数として、二次摂動による CASPT2 波動関数理論をと組み合わせることが広く用いられているアプローチである。この計算では、量子多体の複雑さは、縮約密度行列計算のみに収約され、その他の電子相関の評価は多項式コストで実施することができる。また、CASPT2 の実装は広く利用できるため、縮約密度の演算アルゴリズムを達成することにより化学的精度を狙える方法論として高度化することが考えられる展開である。

4. 自己評価

機械学習で用いられてきた制限ボルツマンマシンに基づくニューラルネットワークを物質科

学の波動関数計算に用いる基礎的な手法開発を達成することができた。また、領域研究を発端として、情報科学の専門家との連携し、ボルツマンマシンに関する機械学習数理の専門的な知見を取り入れ、新しい派生法を含める興味深い開発へと発展させることができた。二次、三次のボルツマンマシンを取り入れるという新しい視点での手法をいれることにより研究論文の質は格段に向上し、手法の幅も広がったと考えられる。研究では重要な概念を示すことができたと思うが、ソルバーとしてはモンテカルサンプリングに起因する計算コストが高いままであり、適用性の向上には更なる努力が必要であると思う。このコストは大量なデータを処理する機械学習には避けては通れないプロセスではあるが、現状 GPGPU などの高度な計算機技術により対処する方向性が今後の展開の一つとして考えられるが、その開発にまで至らなかったのは反省点である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:12件

1. P.-J. Yang, M. Sugiyama, K. Tsuda, and T. Yanai, "Artificial Neural Networks Applied as Molecular Wave Function Solvers," J. Chem. Theory Comput. 16 (6), 3513–3529 (2020).

ニューラルネットワークのモデルとして知られるボルツマンマシンを、量子化学計算で求められる分子系の電子波動関数の数理モデルとして利用する研究を行った。機械学習を用いて、このボルツマンマシンのニューラルネットワークをトレーニングして、波動関数の形を学習する。学習では、エネルギー最小化による最適化が行われ、最良の波動関数が決定される。

2. M. Saitow and T. Yanai, "A multireference coupled-electron pair approximation combined with complete-active space perturbation theory in local pair-natural orbital framework" J. Chem. Phys. 152, 114111 (2020).

高精度量子化学計算では、電子の相互作用を正確に記述するための電子相関計算が必要となる。高いレベルの電子相関を効率良く算出することが精度保証のキーとなる。本研究は、電子相関をより効率良く大規模系へ応用可能な波動関数理論 MR-CEPT2 法を開発した。本手法は、電子相関の高次項を電子対近似理論から取り込むと同時に、効率性を取り入れるために、電子相関の局所性を活用する対自然軌道打ち切り法を組み合わせた。本手法の効率性や有効性を化学系に応用し、実証した。

3. X.-G. Xiong, A. Sugiura, and T. Yanai, "Projector Augmented Wave Method with Gauss-Type Atomic Orbital Basis: Implementation of the Generalized Gradient Approximation and Mesh Grid Quadrature," J. Chem. Theory Comput. 16, 8, 4883–4898 (2020).

投影増強波法と呼ばれる擬ポテンシャル法を量子化学計算に組み込む新しい計算法の開発を進めている。投影増強波法を用いることで、計算の主要を価電子軌道の決定に向けることができるだけでなく、その価電子軌道の記述が数値的に滑らかとなるため、その効率性が格段に向上する。本研究では、当該手法の計算プログラムへの実装を示し、高い適応性を証明した。

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- T. Yanai, Mumbai, India (Dec. 15–17, 2017); The 8th Asia–Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry; “Advanced Multireference Electronic Structure Theory with ab initio Density Matrix Renormalization Group”
- T. Yanai, Toulouse, France (Jun. 13–15, 2018); ICQC 2018 Satellite Meeting, Theoretical Studies of Magnetic Systems: Methodological Developments and Applications; “DMRG–based Multistate Multireference Perturbation Theory.”
- T. Yanai, Telluride, CO, USA (June 10–14, 2019); New Frontiers in Electron Correlation, “Recent progresses in XMS–CASPT2 based studies and others”
- T. Yanai, Zoom, MPIPKS Dresden (March 8 – 11, 2021); Tensor product methods for strongly correlated molecular systems, “Molecular multireference wave functions with DMRG and related methods”

受賞

- 第 15 回日本学術振興会賞 (2018)