

研究終了報告書

「量子化学計算の高効率量子アルゴリズムの開発」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：杉崎 研司

1. 研究のねらい

量子化学計算は量子コンピュータの近い将来の計算ターゲットとして有望視されており、非常に多くの実験的・理論的研究が進められている。その一方で、伝統的な古典コンピュータ上の量子化学計算は50年以上の歴史があり、平均場近似であるハートリー・フォック波動関数が基底状態の良い近似となるような簡単な電子構造を持つ分子系の高精度量子化学計算手法はすでにほぼ確立されている。このような現状をふまえたとき、量子コンピュータを用いた量子化学計算を実際の化学研究開発において有用なものにするには、高精度量子化学計算に頼らなければ解明できないような複雑な電子状態を持つ分子系、あるいは確立された計算手法が計算コストの観点から適用できないような巨大分子系を効率的に取り扱うことができる手法の開発が必要不可欠である。本研究では特に、基底状態のエネルギー的近傍に多数の励起状態が存在するような擬縮退系(強相関係)に注目し、擬縮退系の量子化学計算を効率的に実行するための新規量子アルゴリズムの開発を進める。このような研究を通して、量子コンピュータを実際の化学研究開発へと役立てられるような理論枠組みの創製を目指す。

上述した目的に対する具体的な研究テーマとして、ハートリー・フォック波動関数が良い近似とならない擬縮退系における良い近似波動関数生成手法の確立、エネルギー固有値読み出しに用いられる量子位相推定アルゴリズムの改良研究を行う。特に、2022年現在利用可能なノイズの影響の大きな量子デバイス上でも動作するNISQアルゴリズムではなく、将来開発されるであろう誤り耐性量子計算機上で動作し、実用問題で古典アルゴリズムからの指数加速が達成できるような量子アルゴリズム開発に取り組む。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、基底状態のエネルギー的近傍に多数の励起状態が存在し、平均場近似であるハートリー・フォック(HF)波動関数が良い近似とならないような擬縮退系(強相関係)に注目し、擬縮退系の量子化学計算を効率的に行えるような新規量子アルゴリズム開発に取り組んだ。擬縮退系の代表例として、電子対を作らない不對電子が分子内に複数存在する多電子スピン系が挙げられる。多電子スピン系では、電子スピン量子数 S が異なる電子状態が基底状態近傍に多数存在する。化学反応性や分子物性は電子スピン量子数に依存するため、正しいスピン量子数について計算を進めることが非常に重要となる。そこで、研究テーマ A として、**任意の波動関数からスピン汚染を除去する新手法の開発**を行った。その成果として、望まないスピン量子数を持つ波動関数成分を効率的に取り除くことができる確率的スピン汚染除去法を開発した。

また、量子化学計算に関わるほぼ全ての化学の問題で、最終的に議論されるのは全エネルギー

ギーそのものではなく、エネルギー差である。また、分子の全エネルギーは分子サイズや分子に含まれる原子種に依存して大きく変化するが、化学で議論されるエネルギー差は分子サイズにあまり依存しないという特徴がある。これらのことから、全エネルギーを求めることなく、エネルギー差を直接計算できる量子アルゴリズムを開発できれば、量子コンピュータの化学応用においてブレークスルーとなりうる。そこで研究テーマ B として、**エネルギー差の直接計算が可能な量子アルゴリズム開発**を行った。その成果として、電子スピン S^2 演算子をペナルティ関数として導入し、スピン量子数が異なる電子状態間のエネルギー差を求めることができる新規量子アルゴリズム BxB と、より一般的なエネルギー差の直接計算量子アルゴリズムである量子位相差推定アルゴリズムを開発した。

これら量子位相推定に基づく量子化学計算手法は、測定による量子状態の射影を利用してエネルギー固有値を求めるため、求めたい電子状態の良い近似波動関数を入力として用いる必要がある。そこで、研究テーマ C では、断熱量子アルゴリズムを用いて電子相関の効果を含む波動関数を生成する手法である**断熱状態生成法の最適計算条件探索**を行った。

(2) 詳細

研究テーマ A 「任意の波動関数からスピン汚染を除去する新手法の開発」

化学反応性などの分子物性は電子スピン量子数 S に依存するため、量子化学計算では望んでいるスピン量子数について正しく計算を行うことが重要である。量子コンピュータによる量子化学計算では、望まないスピン量子数を持つ波動関数成分の混入(スピン汚染)は、量子ビットのデコヒーレンスやノイズだけでなく、波動関数の時間発展などの量子回路を Trotter 分解を用いて構築したときの Trotter 分解のエラーによっても引き起こされる。これは、たとえ量子誤り訂正符号を実装した誤り耐性量子計算機が実現したとしても、スピン汚染が本質的に避けられないことを意味している。そのため、正しいスピン状態について計算が行われたかどうかを確認するためのスピン量子数決定手法、およびスピン汚染除去手法の開発が必要となる。

波動関数はハミルトニアン H と電子スピン S^2 演算子の同時固有関数であり、 S^2 演算子の固有値は $S(S + 1)$ と既知である。これと量子位相推定を組み合わせると、望んでいるスピン量子数の波動関数を入力として用いたときには測定で必ず $|0\rangle$ 状態が得られ、主なスピン汚染源であるスピン量子数が 1 だけ大きな波動関数を入力として用いたときには測定で必ず $|1\rangle$ 状態が得られるような量子回路を構築することができる(K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 20990–20994.)。この量子回路を実行し、測定により $|0\rangle$ 状態が得られればスピン量子数が 1 だけ大きな波動関数成分を取り除くことができる。確率的スピン射影法と命名した本手法は従来の量子化学計算で用いられるスピン消滅演算子を用いた手法よりもスピン汚染除去能力が高いことも理論的に示した。

研究テーマ B 「エネルギー差の直接計算が可能な量子アルゴリズム開発」

一般に量子化学計算では全エネルギーを求めるが、化学の問題で最終的な議論で重要となるのは全エネルギーではなくエネルギー差である。このことから、量子コンピュータでエネルギー差を直接計算できれば実用上非常に有用と考えられる。

量子コンピュータは量子重ね合わせ状態を計算資源として利用することができる。この特徴

を活用し、基底状態と励起状態の波動関数の量子重ね合わせ状態を利用することで、基底状態と励起状態の間のエネルギー差を直接計算できる 2 種類の量子アルゴリズムを開発した。

まず、スピン量子数が異なる電子状態間のエネルギー差を直接求めることができるアルゴリズムである **Bayesian exchange coupling parameter calculator using Broken-symmetry wave functions (BxB)**を開発した(K. Sugisaki et al, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2121–2132.). BxB アルゴリズムでは、スピン量子数が異なる電子状態はスピン演算子 \mathbf{S}^2 の固有値が異なるという性質を利用し、 \mathbf{S}^2 演算子をペナルティ関数として含むシフトしたハミルトニアン $H' = H + j\mathbf{S}^2$ を用いる。そして、シフトしたハミルトニアン H' のもとで、異なるスピン量子数を持つ波動関数が同じエネルギー固有値を持つような j をベイズ推定を用いて探索する。研究テーマ A で述べたように、 \mathbf{S}^2 演算子の固有値は既知であるので、スピン量子数が異なる波動関数が同じエネルギー固有値を持つ j が見つければ、 \mathbf{S}^2 演算子の固有値と j からエネルギー差を算出することができる。また、求めた j 値は多電子スピン系の電子構造解析で用いられるハイゼンベルグハミルトニアン $H = \sum_{j>i} (-2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j)$ に登場する交換相互作用パラメータ J と一致する。BxB アルゴリズムは当初、ハイゼンベルグハミルトニアンとの一対一対応が可能で一重項–三重項エネルギーギャップなどの計算にのみ適用したが、その後、ハイゼンベルグハミルトニアンとの対応関係がない、分子の垂直イオン化エネルギーの直接計算へも適用した(K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2880–2885.).

次に、より一般的なエネルギー差直接計算量子アルゴリズムとして、量子位相差推定を提案した(K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 20152–20162.). 全エネルギー計算に用いられる量子位相推定では、制御–時間発展演算を用いて時間発展前後の波動関数の位相差を読み出すことでエネルギー E を読み出している。一方、量子位相差推定では、基底状態と励起状態の波動関数の量子重ね合わせ状態に対して時間発展演算を行い、時間発展後の基底状態と励起状態の波動関数の位相差を読み出すことでエネルギー差 ΔE を求める。

また、量子位相差推定アルゴリズムにおいて、計算対象の電子状態の波動関数と真空状態(電子が 0 個の状態)の量子重ね合わせ状態を用いると全エネルギー計算が可能となることも明らかにした(K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11085–11089.). 量子位相差推定に基づく全エネルギー計算は、量子位相推定で必須であった制御–時間発展演算が不要となり、より実装しやすい量子アルゴリズムとなっている。

さらに、異なる分子構造におけるエネルギー差の直接計算が可能となるように量子位相差推定アルゴリズムを拡張し、有限差分法によるエネルギー数値微分および分子構造最適化問題へと適用した(K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 11105–11111.). 量子コンピュータを使うと有限差分法による微分が 1 回の計算で実行可能なことは先行研究で報告されていたが(S. P. Jordan, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 050501.), 本研究成果は量子位相推定を用いた量子化学計算において、有限差分法によるエネルギー数値微分計算の具体的な量子論理回路を初めて示したものである。

量子位相差推定アルゴリズムのさらなる発展として、相対論的量子化学計算へと応用し、ホウ素原子(B)およびその等電子原子イオン(C^+ , N^{2+} , ..., Lr^{98+})の微細構造分裂の直接計算も実行した(K. Sugisaki et al, arXiv:2212.02058.). 本研究は量子コンピュータによる量子化学計算を、周期表をほぼ網羅する 99 種類の元素の原子イオンへと適用し、微細構造分裂の実験値

が報告されている原子イオンについて、実験値からのずれの平均値 605 cm^{-1} という高精度計算を達成したものであり、このような網羅的な計算は他に類を見ないものである。

研究テーマ C 「断熱状態生成法の最適計算条件探索」

量子位相推定に基づく量子化学計算では測定による量子状態の射影を利用して電子状態を求めているため、どの電子状態が得られるかは確率的であり、計算に用いた近似波動関数と真の波動関数との重なりに依存する。よって、近似精度の高い波動関数を効率的に準備する手法の開発が必須といえる。

断熱量子計算の原理を用いて電子相関を考慮した波動関数を生成する断熱状態生成法 (ASP 法) は、量子位相推定に基づく量子化学計算が提案された論文 (A. Aspuru-Guzik et al, *Science* **2005**, *309*, 1704.) でも言及されているが、分子系への適用例は非常に少なく、どのような計算条件を用いれば良い近似波動関数が得られるかという知見が全くない状態であった。特に ASP 法は量子状態の測定を一切行わないため、正しく計算が進んでいるかをアルゴリズム実行途中に確認することができない。ASP 法で外部設定可能な計算条件としては、①出発波動関数の種類、②断熱時間発展の時間長さ、③スケジューリング関数の関数形などが挙げられる。これらを HF 計算で得られる情報のみから決定する手法を開発した (K. Sugisaki et al, *Comm. Chem.* **2022**, *5*, 84.)。

3. 今後の展開

本研究で開発を進めた量子アルゴリズムは量子回路が非常に長く、NISQ デバイスと呼ばれる現状の量子デバイスでは意味のある結果を得ることは難しい。そのため、量子誤り訂正符号を実装し、誤り耐性量子計算が可能なデバイスが登場するまでは実機上での本格的な実証実験は困難と予想される。

量子位相差推定アルゴリズムに関しては小さな分子、あるいはハイゼンベルグハミルトニアンなどのモデル系における実証実験を計画している。量子位相差推定は特に、古典コンピュータではエネルギー差計算に 2 回の全エネルギー計算が必要となるところを、1 回の計算で求めることを可能にした量子アルゴリズムであり、古典アルゴリズムからの優位性が主張しやすいため、今後 1~2 年程度の近い将来に NISQ デバイスでの実証実験が報告されると予想している。

今後の量子化学計算量子アルゴリズム開発に関しても、さきがけ研究成果をふまえた様々な展開が考えられる。その一例として、さきがけ研究で開発した量子位相差推定アルゴリズムによるエネルギー差計算法のさらなる発展が挙げられる。さきがけ研究ではベイズ推定に基づく量子位相差推定アルゴリズムを提案したが、ベイズ推定に基づく実装ではエネルギー計算値の精度が用いる近似波動関数に依存してしまう。この問題は、より一般的な N 個の補助量子ビットを用いる手法に位相差推定を拡張することで回避可能である。また、一部さきがけ研究で進めた波動関数の時間発展のための量子回路の削減法と組み合わせることで、計算コスト削減も見込まれる。量子位相推定あるいは量子位相差推定アルゴリズムと ASP 法の連結も重要課題として挙げられる。これらについてはさきがけ研究期間終了後も継続して研究を進める予定である。これら、誤り耐性量子計算機向けの量子化学計算量子アルゴリズム開発を進めることで、量子コンピュータを実際の化学研究に使うための具体的な道筋を示し、社会実装に繋げてい

く。

4. 自己評価

研究開始当初の計画では ASP 法の計算条件検討と、HF 波動関数が求まらなかった場合の量子コンピュータでの量子化学計算手法開発として VQE によるアプローチを検討することを課題として挙げていたが、後者は Google 社の研究グループが実機による実証実験も含めて成果を発表したために保留とし、代わりに量子位相推定アルゴリズムの改良を新たに計画に加えた。

ASP 法の計算条件検討については 2022 年に成果論文を *Communications Chemistry* 誌に発表し、当初の目的の大部分は達成できたと考えている。一方で、当初の研究計画では、ASP 法の量子回路に様々なノイズモデルを導入し、ノイズの影響を見積ることも挙げていたが、そのような数値シミュレーションの実行までは至っていない。ただしこれは、ASP 法は計算コストの観点から量子誤り耐性計算機向けの量子アルゴリズムであることが明白で、ノイズモデルの導入は不要と判断したためであり、計画通りに研究が進捗しなかったことが原因ではない。

量子位相推定アルゴリズムの改良に関しては、エネルギー差の直接計算のための新規手法として BxB および量子位相差推定という 2 つの量子アルゴリズム開発に成功したほか、量子位相差推定アルゴリズムによる全エネルギー計算手法およびエネルギー数値微分計算手法の開発など、計画当初は予想していなかった新たな展開も示すことができた。また、研究途中で保留となった VQE による量子化学計算についても、開発途中であった VQE-UCCSD 数値シミュレーションプログラムを改良し、量子コンピュータによる多参照量子化学計算手法を開発した。その成果は 2022 年に *Physical Chemistry Chemical Physics* 誌に発表した(K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 8439–8452.)。

さがけ研究で得た研究成果は、ほぼ全ての学術論文でオープンアクセス化とプレスリリースを行った。その結果、インターネットメディアであるマイナビニューで研究成果を 3 回紹介されたほか、BxB アルゴリズム開発については 2021 年 2 月 17 日の化学工業日報第 3 面に、量子位相差推定アルゴリズムによるエネルギー数値微分直接計算に関しては 2022 年 12 月 16 日の科学新聞第 4 面に掲載されるなど、研究成果の社会への発信でも効果があったと考える。

研究費執行に関しては、当初、国際会議・国内学会での研究成果発表のための旅費として計上していた研究費の多くが、コロナ禍による会議の中止や延期、オンライン開催への移行などの影響を受け、予定通りの執行ができなかった。その一部は計算サーバの追加購入や既存計算サーバへの GPU の導入に流用した。

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: 11件

1. Kenji Sugisaki, Chikako Sakai, Kazuo Toyota, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji

Takui, “**Bayesian phase difference estimation: a general quantum algorithm for the direct calculation of energy gaps**”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2021**, *23*, 20152–20162.

これまで開発されてきた量子化学計算量子アルゴリズムのほぼ全ては全エネルギー計算を行うものであったが、量子化学計算に関わる化学のほぼ全ての問題は最終的に全エネルギーではなくエネルギー差を議論する。量子コンピュータは量子重ね合わせ状態を計算資源として利用できることに注目し、エネルギー差を求めたい2つの電子状態の波動関数の量子重ね合わせ状態を活用することで、全エネルギー計算を行うことなくエネルギー差を直接計算できる量子位相差推定アルゴリズムを開発した。

2. Kenji Sugisaki, Kazuo Toyota, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui, “**Adiabatic state preparation of correlated wave functions with nonlinear scheduling functions and broken-symmetry wave functions**”, *Communications Chemistry*, **2022**, *5*, 84.

波動関数の断熱的時間発展に基づき、電子相関を含まない平均場近似の波動関数から電子相関を考慮した波動関数を生成することができる断熱状態生成法(ASP法)は、アルゴリズムに量子状態の測定が含まれず、量子回路を1回実行するだけでよいという利点があるが、分子への適用例は非常に少なく、どのような計算条件を用いればよいかの知見がない状態であった。そこで本研究ではASP法の具体的な計算条件を検討し、平均場近似であるHF計算のみから出発波動関数、時間発展長さ、スケジュール関数などの計算条件を決定する手法を提案した。

3. Kenji Sugisaki, Kazuo Toyota, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui, “**Quantum algorithm for numerical energy gradient calculations at the full configuration interaction level of theory**”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2022**, *13*, 11105–11111.

エネルギーの核座標微分は分子構造最適化に必須であるほか、様々な分子物性はエネルギーの微分値として求めることができるため、エネルギーの微分計算手法開発は重要である。量子位相差推定では測定による量子状態の射影を用いるため解析微分計算ができず、数値微分に頼らざるを得ない。本研究では量子位相差推定アルゴリズムを、異なる分子構造でのエネルギー差の直接計算が可能となるように拡張を行い、有限差分法によるエネルギーの核座標微分を1回の演算で実行可能にした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0件(特許公開前のもも含む)

(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)

- (受賞) 2019年度 電子スピンスイエンズ学会奨励賞 研究題目:「高スピン開殻系の磁気的性質の量子化学計算手法及び量子コンピュータ量子アルゴリズムの開発」
- (著作物)「量子コンピュータによる量子化学計算入門」 杉崎研司 著、講談社、2020年12月
- (学会発表) Kenji Sugisaki, “Toward spin symmetry-adapted quantum chemical calculations on quantum computers”, *Fundamental Science & Quantum Technologies using*

Atomic Systems (FSQT2020), 招待講演, 2020年9月30日, オンライン開催

- (学会発表) Kenji Sugisaki, “Quantum chemical calculation and quantum phase estimation”, Summer School on Quantum Information and Quantum Technology 2021 (QIQT-2021), 招待講演, 2021年7月7日, インド・コルカタとオンラインのハイブリッド開催
- (学会発表) Kenji Sugisaki, Kazuo Toyota, Kazunobu Sato, Daisuke Shiomi, Takeji Takui, “Towards quantum chemical calculations of strongly correlated systems on quantum computers”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021), 招待講演, 2021年12月19日, オンライン開催