

高精度量子化学計算のための 量子アルゴリズム開発

*Development of Quantum Algorithms for
Sophisticated Quantum Chemical Calculations*

杉崎 研司^{1,2,3}

¹慶大理工, ²慶大量子セ, ³CQuERE TCG-CREST

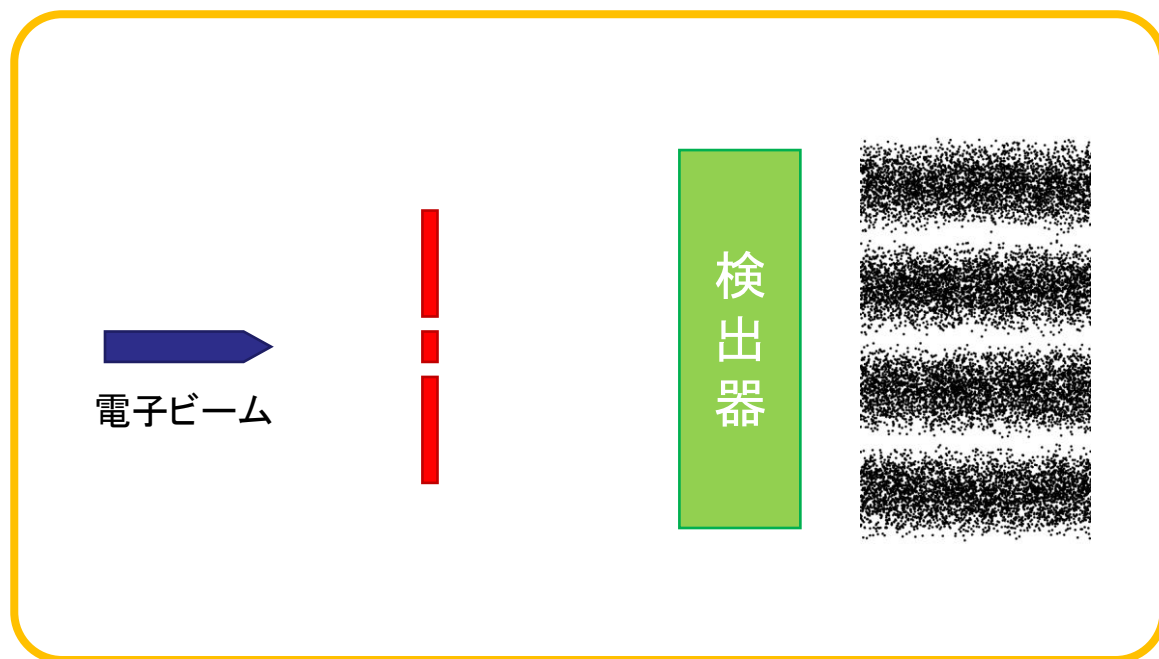
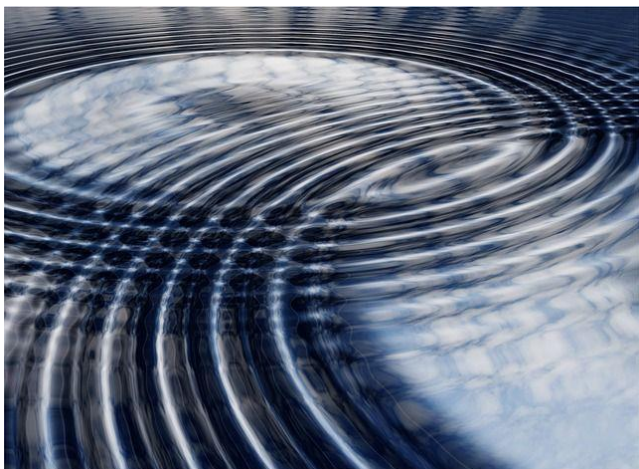


量子コンピュータとは



「量子力学原理」に従って動作するコンピュータ

- 光や電子など、非常に小さな粒子は「粒子的な性質」だけでなく「波の性質」も併せ持つ



たとえ1つの粒子であっても、「波の性質」のおかげで波がぶつかり合ったときに起こる「干渉効果」を利用することができる

量子コンピュータとは



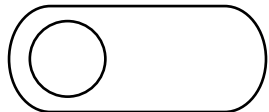
「ビット」ではなく「量子ビット」を使う

ビット: 0または1のどちらか



ON

1



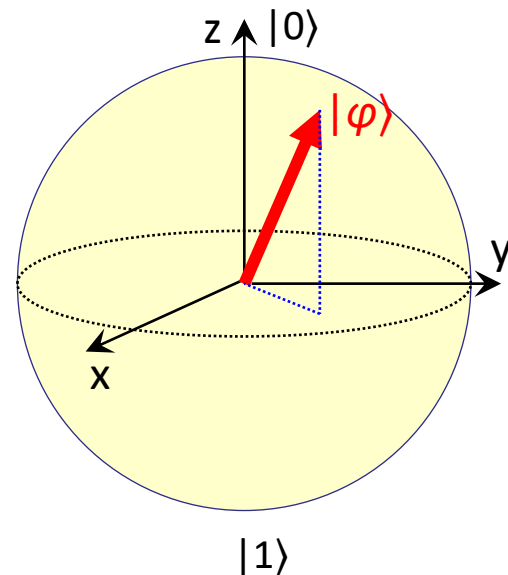
OFF

0

量子ビット: $|0\rangle$ または $|1\rangle$ だけでなく、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ の任意の重ね合わせ状態もとれる

$$|\varphi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle$$

ここで c_0, c_1 は $|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1$ である
任意の複素数



量子重ね合わせ状態



量子ビット数	任意の量子状態	計算基底の個数
1	$c_0 0\rangle + c_1 1\rangle$	2
2	$c_{00} 00\rangle + c_{01} 01\rangle + c_{10} 10\rangle + c_{11} 11\rangle$	4
3	$c_{000} 000\rangle + c_{001} 001\rangle + c_{010} 010\rangle + c_{011} 011\rangle + c_{100} 100\rangle$ $+ c_{101} 101\rangle + c_{110} 110\rangle + c_{111} 111\rangle$	8
⋮	⋮	⋮
N	$c_{00\dots 0} 00\dots 0\rangle + \dots + c_{11\dots 1} 11\dots 1\rangle$	2^N

量子重ね合わせで現れる計算基底の個数は量子ビット数に対して指数関数的に増加

量子重ね合わせ状態に対して量子ゲートを作用させると、全ての計算基底の状態に対して演算がなされる

量子ビットと量子状態の測定



$$|\varphi\rangle = 0.6|0\rangle + 0.8|1\rangle \xrightarrow{\text{測定}} \begin{cases} |\varphi\rangle = |0\rangle & (36\% \text{の確率}) \\ |\varphi\rangle = |1\rangle & (64\% \text{の確率}) \end{cases}$$

- 演算結果を読み出すために量子ビットの**測定をすると、重ね合わせ状態は破壊**され、測定で得られた状態に量子状態が収縮する
- 測定で $|0\rangle$, $|1\rangle$ が得られる確率は、測定前の量子ビットにかかる係数の二乗に比例する



- 「量子重ね合わせ」だけでは意味のある高速計算はできない
- 「干渉効果」を上手に使い、欲しい解が求まる確率を高めるようなアルゴリズムデザインが必須



なぜ化学で量子コンピュータ？

- ▶ 原子・分子・分子内の電子を扱う = 量子力学が支配するミクロな世界を扱う

化学の問題は本質的に量子コンピュータに向いている

- ▶ 問題がきちんと定義できる

ハミルトニアン(後述)は既知

小さな分子であれば数値的最適解が利用可能

- ▶ 計算対象が多種多様

分子を構成する原子数、電子数はさまざま

同じ原子組成でも分子が異なれば物性が異なる

同じ分子でも構造が異なれば物性が異なる

- ▶ 巨大計算・高精度計算に対する高い需要がある

分子合成前に正確に物性予測をしたい

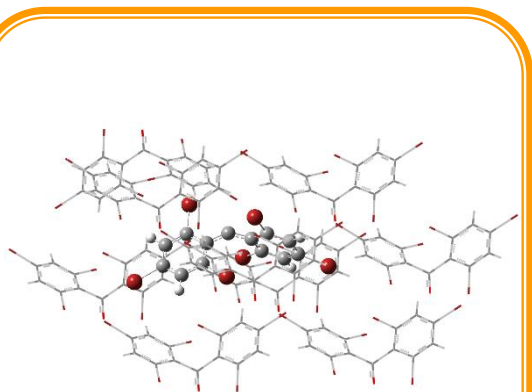
2014年の米国スパコン占有率は、化学と物質化学でおおよそ1/3を占める

量子化学計算

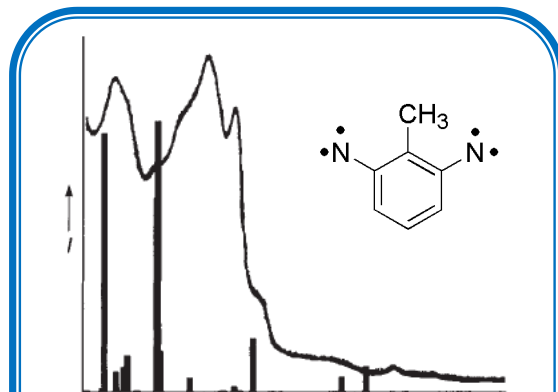


量子力学の基礎方程式であるシュレーディンガー方程式を近似的に解き、**原子・分子の電子状態を理論的に明らかにする手法**のこと

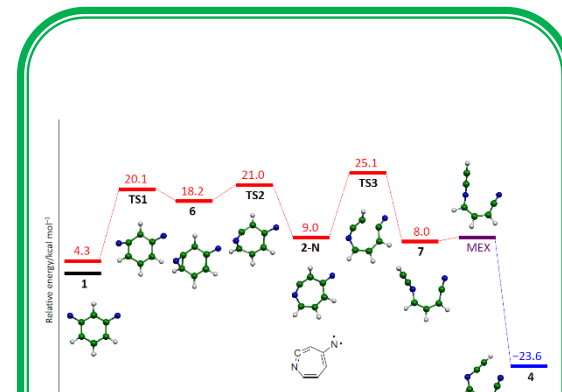
- 分子がどんな**立体構造**をしているか
- 分子がどんな**物性**を示すか(電磁波の吸収波長など)
- 分子がどんな**化学反応性**を示すか



安定構造の探索



化合物の同定



化学反応経路探索

- 合成されたことのない未知化合物
- 不安定で短寿命な反応中間体
- 化学反応の遷移構造

も計算できる

シュレーディンガー方程式



$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

- $|\Psi\rangle$ 波動関数(電子の空間分布や相対座標の情報が保存されている)
- H ハミルトニアン(電子間や電子と原子核の間に働く相互作用を記述)
- E 分子のエネルギー

波動関数にハミルトニアンを作用させると、エネルギーが得られる



「式は分かっているが、**厳密に解こうとすると複雑すぎて手に負えないものになってしまう。だから実用的な近似法を導入して解く方法を発展させる必要がある**」

P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, 123, 714.



量子化学計算の現状

◆ さまざまな「現実的な」近似法のもとで、計算は半定量的(あるいは定性的)に実験を再現することが多い

- 正確な計算ができれば「実験結果を预言するツールとなる」が、現状は「**実験結果を説明するためのツール**」

◆ 「この分子の物性を計算する」のは比較的容易。「この物性を示す分子は何か」を探すのはかなり大変

- 同じ分子でも構造が異なれば物性も異なる
- 1つの「構造式」に対して「安定な分子構造」が1つ **とは限らない**

◆ 分子が大きくなると定性的な計算すら難しくなる場合がある

- いわゆる「王道」的手法はあっても、**分子が大きすぎて王道的手法が適用できない状況**にしばしば遭遇する

量子化学計算と量子コンピュータ



量子力学系を効率的にシミュレートするには、**量子力学原理に従う量子力学系でコンピュータを作ればよい**だろう

R. P. Feynman, *Int. J. Theor. Phys.* **1982**, 21, 467.



原子・分子のシュレーディンガー方程式を数值的に解く問題は**古典コンピュータだと系のサイズに対して指数関数時間**がかかるが**量子アルゴリズムを使うと多項式時間**で計算ができる

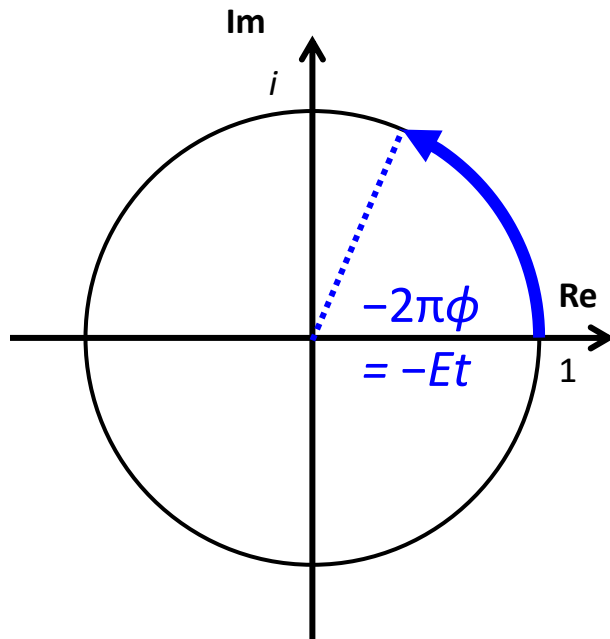
A. Aspuru-Guzik, A. D. Dutoi, P. J. Love, M. Head-Gordon,
Science **2005**, 309, 1704.



量子位相推定アルゴリズム

$$\underline{\exp(-iHt)}|\Psi\rangle = \underline{\exp(-iEt)}|\Psi\rangle = \underline{\exp(-i2\pi\phi)}|\Psi\rangle$$

波動関数の時間発展 \longrightarrow エネルギーに対応した位相シフト



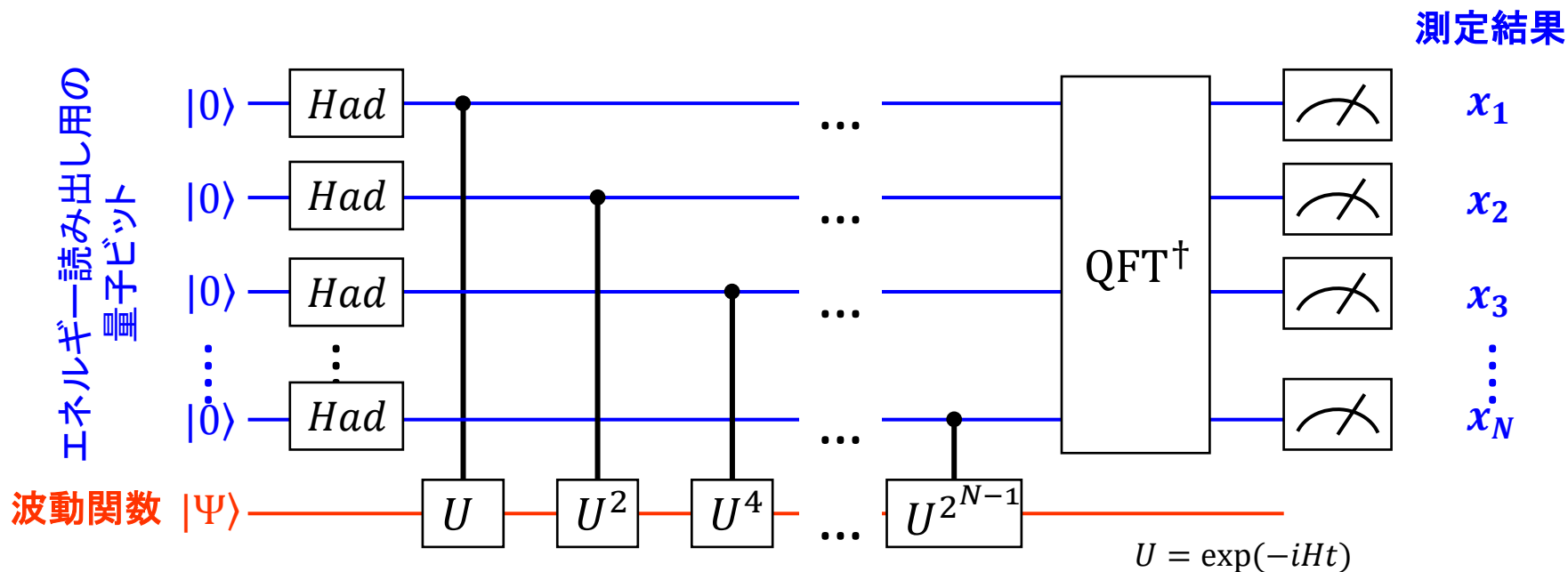
$$Et = 2\pi\phi$$

時間 t だけ波動関数を時間発展させたときに位相 ϕ がどれだけ変化したかが分かればエネルギー E が計算できる！

量子位相推定アルゴリズム



$$\exp(-iHt)|\Psi\rangle = \exp(-iEt)|\Psi\rangle = \exp(-i2\pi\phi)|\Psi\rangle$$



波動関数 $|\Psi\rangle$ を求めたいのに $|\Psi\rangle$ がインプットとして必要???

上に書いた量子回路を実行すると、

測定結果 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ は二進数表示での位相 $\phi = 0.x_1x_2x_3 \dots x_N$ に対応し、

$Et = 2\pi\phi$ という関係式からエネルギー E が求まる



量子位相推定アルゴリズム



波動関数 $|\Psi\rangle$ を求めたいのに $|\Psi\rangle$ がインプットとして必要???

量子位相推定は近似波動関数をインプットとして用いても、正しいエネルギーが得られる
ただし、**どの電子状態のエネルギー値が得られるかは確率的**で、用いた近似波動関数と
真の波動関数がどれだけ似ているかに依存する

波動関数の近似が悪いと、何度計算しても求めたい電子状態のエネルギーが得られない

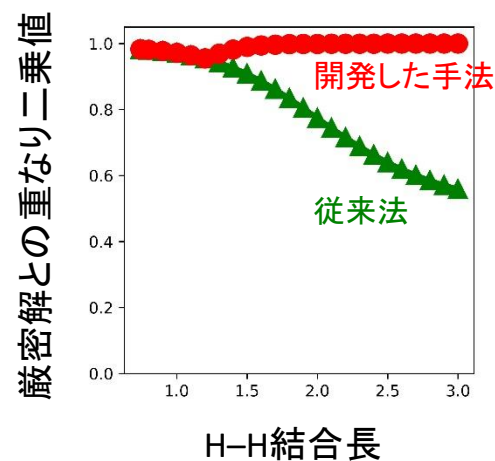
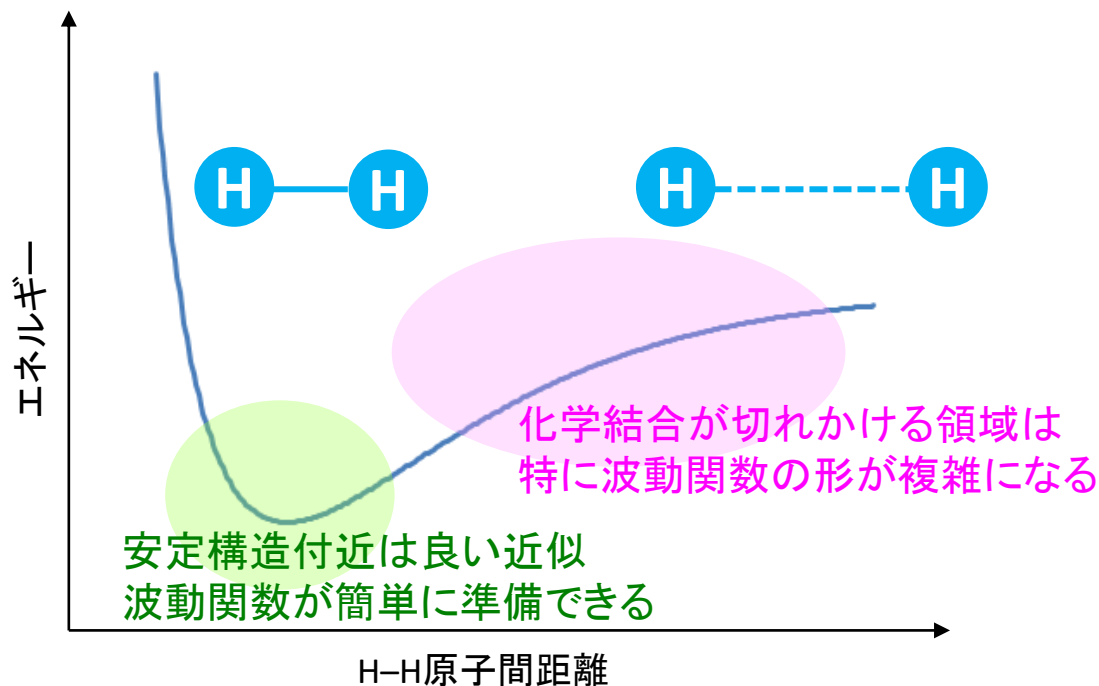
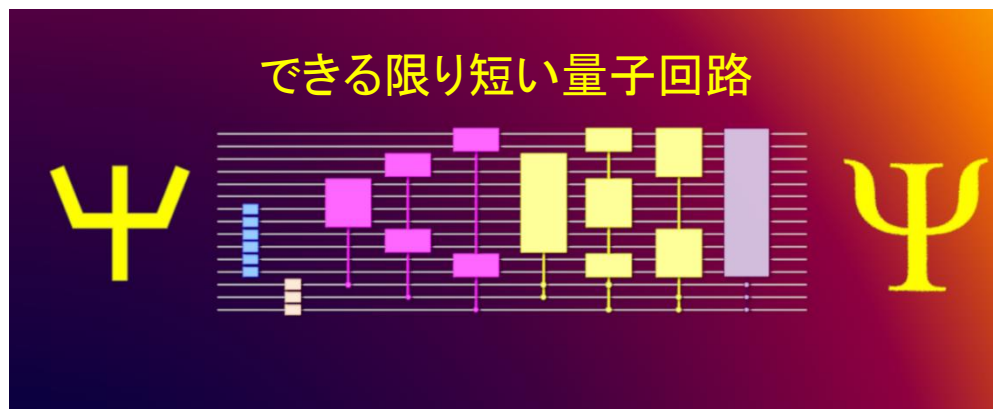


簡単に、正確な近似波動関数を作る方法の開発が非常に重要！

近似波動関数生成法



簡単な入力



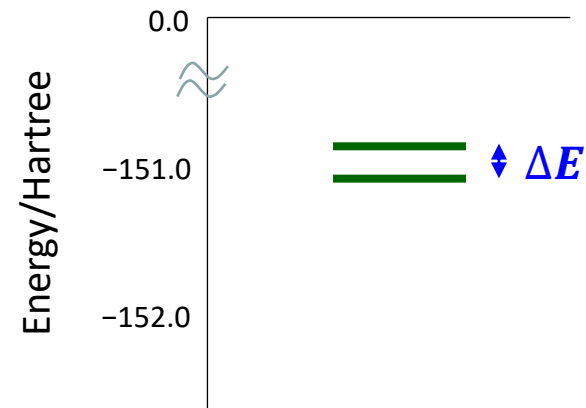
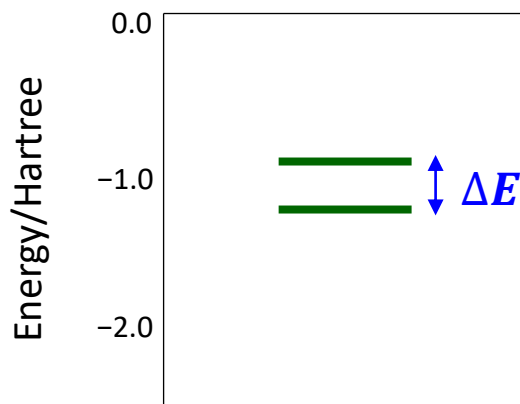
“化学結合の切れ具合”の指標である
ジラジカル因子を使って、どの結合長
でも良い近似波動関数を簡単に作る
手法を開発！



エネルギー差の直接計算

ほぼすべての化学の問題は全エネルギーではなくエネルギー差を議論する
分子が大きくなると全エネルギーの絶対値は増加するが、化学で議論したい
エネルギー差の大きさはあまり変わらない

量子コンピュータの特徴である「量子重ね合わせ状態」をうまく利用すれば
2つの電子状態間のエネルギー差の直接計算が可能となる！



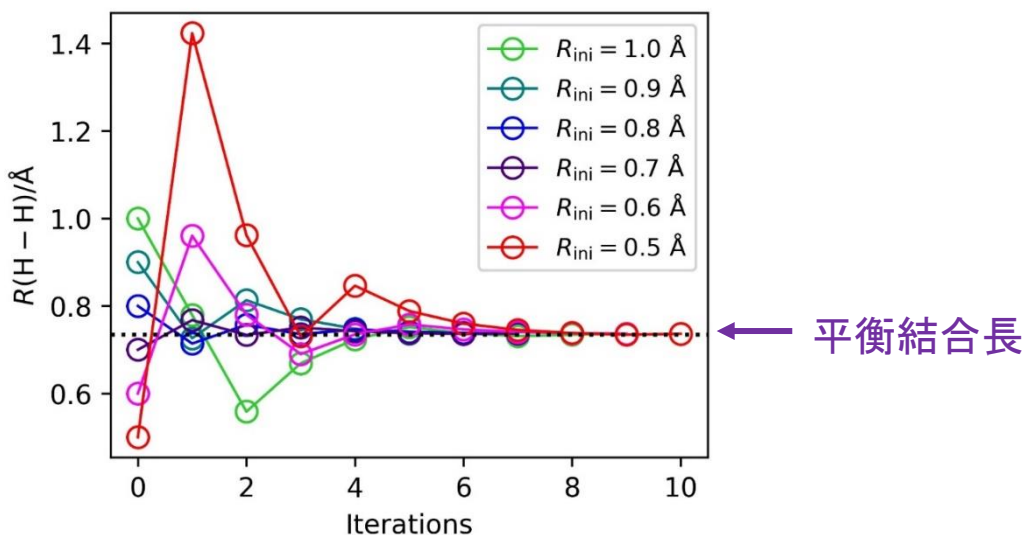


数値微分の直接計算への応用

エネルギー差の直接計算が可能になると、有限差分法による数値微分が1回で求まる

$$\frac{dE}{dR} = \frac{E\left(R + \frac{\Delta r}{2}\right) - E\left(R - \frac{\Delta r}{2}\right)}{\Delta r}$$

全エネルギーを1回も求めることなく、分子構造最適化が可能に！



科学新聞 2022年12月6日 第4面

**エネルギー微分を直接計算
分子構造最適化を実現**
大阪公立大 量子論理回路の導出成功

大阪公立大学大学院理学研究科の杉崎 研司特任講師、佐藤 雅也特任教授、大阪市立大学の工藤 誠也特任教授らの研究チームは、量子コンピュータを用いて、有限差分法による数値微分を1回の計算から直接求めるための量子論理回路を導出し、分子の厳密な立体的構造を求める分子構造最適化に成功した。以前開発した量子位相推定アルゴリズムで用いていた量子論理回路を改良することにより、数値計算のための量子論理回路の導出に成功した。

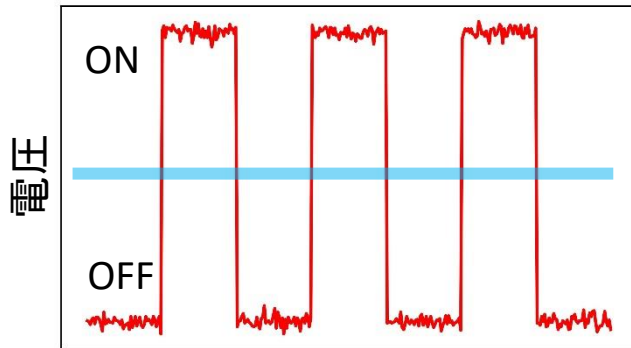
研究グループは、2019年に、個々の電子状態の全エネルギーを求めること

「同じ化学構造の下でエネルギー差を計算するアルゴリズムは容易に実装できましたが、異なる分子構造に対しては量子論理回路を巧妙に修正する必要があり、量子ゲート数を大幅に増やすことなく実装する手法開発に苦戦しました。今回は構造を変数が1つの系のエネルギー——階微分計算を実装しました。今後は変数が複数の系や高階微分への拡張を行い、実用性の高い複雑な分子の量子アルゴリズムの開発を進めたい」

エネルギー差を直接計算できる量子位相推定アルゴリズムを開発している。この量子位相推定アルゴリズムは、これまで同じ分子構造での異なる電子状態間のエネルギー差しか算出できなかった。今回、異なる分子構造でのエネルギー差の階微分計算が可能となるように、量子位相推定アルゴリズムを拡張することができた。

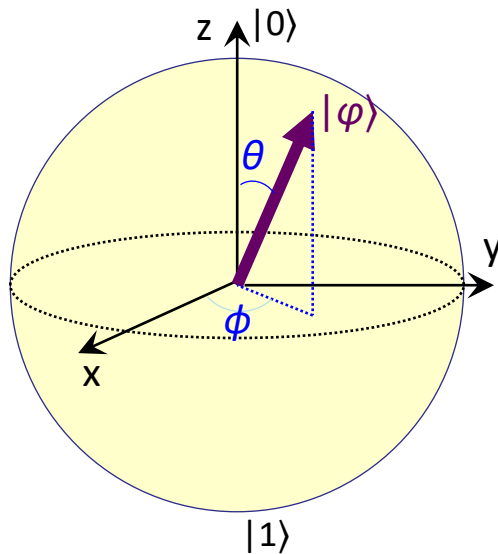
これにより、有限差分法でのエネルギー階微分が1回の計算から求められるようになった。さらに、開示したエネルギー階微分計算手法を、水素分子(H₂)、水素化リチウム(LiH)、水素化ベリリウム(BeH)、窒素分子(N₂)の分子構造最適化計算へと適用した。水素分子の分子構造最適化結果では、H-H原子間距離の初期値をそのままに変化させて計算を行った結果、どの原子間距離から計算をスタートしても0.05Å以内で、最もエネルギーが低く、安定な構造である平衡結合長へと速やかに収束することが明らかとなった。

量子ビットのエラー耐性



ビットはノイズに強い

- しきい値より電圧が高ければON、低ければOFF
- 演算を進めるたびにノイズ、エラーはリセットされる



量子ビットはノイズに弱い

- θ, ϕ が少し変わるだけで別の量子状態
- 演算を進めるたびにエラーは蓄積されていく
- 環境との相互作用で量子重ね合わせ状態が破壊される(デコヒーレンス)



量子ビットのエラー耐性

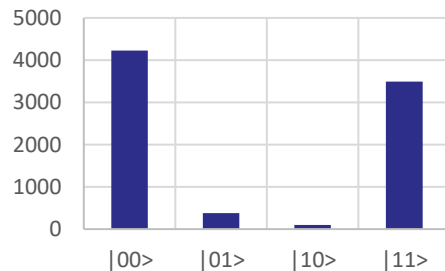
ベル状態(量子絡み合い状態の代表例)を作る量子回路

Operations: Search, H, ⊕, ⊗, ⊗, X, I, T, S, Z, T', S', P, RZ, |0>, |1>, if, √X, √X', Y, RX, RY, RXX, RZZ, U, RCCX, RC3X

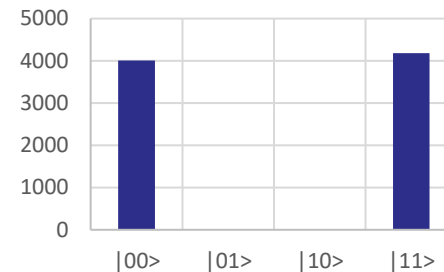
$$|00\rangle \xrightarrow{H \otimes I} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle)$$

```
1 OPENQASM 2.0;
2 include "qelib1.inc";
3
4 qreg q[2];
5 creg c[2];
6
7 h q[0];
8 cx q[0],q[1];
9 measure q[0] -> c[0];
10 measure q[1] -> c[1];
```

IBM-Q manilaでの結果



エミュレータでの結果



現状の量子コンピュータはノイズの影響が大きいため、開発した量子アルゴリズムが思った通りに動作しているか実機で検証することが難しい

→ エミュレーターを用いた数値シミュレーションが重要

量子コンピュータ研究におけるHPCの役割



◆ エミュレーターとしての役割、特に多量子ビット系

- 開発した量子アルゴリズムが理論通りに正しく動作するかの検証
- ある量子化学計算量子アルゴリズムが小さな分子で正しく動作したとして、大きな分子でも本当に正しく動作するのか？

◆ 古典的処理装置 (Classical Processing Unit) としての役割

- 量子-古典ハイブリッドアルゴリズムにおける古典計算の担い手
- 量子コンピュータは計算の一部を担い高速化を図る、今のGPGPUのような立場

◆ 古典アルゴリズムを用いた比較対象計算機としての役割

- 量子コンピュータは「古典コンピュータ」よりも高速な計算が期待されている
- 量子コンピュータが手段として選ばれるためには総当たり検索のような愚直な計算方法ではなく、最速のアルゴリズムと比較したうえで量子が勝つ必要がある



相対論的エネルギー差の直接計算

Periodic Table of the Elements

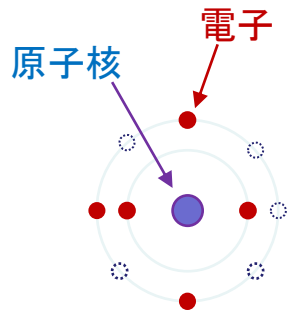
1 H Hydrogen 1.01																	2 He Helium 4.00
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.01											5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.01	7 N Nitrogen 14.01	8 O Oxygen 16.00	9 F Fluorine 19.00	10 Ne Neon 20.18
11 Na Sodium 22.99	12 Mg Magnesium 24.31											13 Al Aluminum 26.98	14 Si Silicon 28.09	15 P Phosphorus 30.97	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.95
19 K Potassium 39.10	20 Ca Calcium 40.08	21 Sc Scandium 44.96	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.94	24 Cr Chromium 51.99	25 Mn Manganese 54.94	26 Fe Iron 55.85	27 Co Cobalt 58.93	28 Ni Nickel 58.69	29 Cu Copper 63.55	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.72	32 Ge Germanium 72.63	33 As Arsenic 74.92	34 Se Selenium 78.97	35 Br Bromine 79.90	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.47	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.91	40 Zr Zirconium 91.22	41 Nb Niobium 92.91	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.91	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.20	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [208.98]	85 At Astatine 209.98	86 Rn Radon 222.02
87 Fr Francium 223.02	88 Ra Radium 226.03	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [278]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [286]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.91	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.06	71 Lu Lutetium 174.97			
89 Ac Actinium 227.03	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium 237.05	94 Pu Plutonium 244.06	95 Am Americium 243.06	96 Cm Curium 247.07	97 Bk Berkelium 247.07	98 Cf Californium 251.08	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.10	101 Md Mendelevium 258.10	102 No Nobelium 259.10	103 Lr Lawrencium [262]			

Alkali Metal Alkaline Earth Transition Metal Basic Metal Metalloid Nonmetal Halogen Noble Gas Lanthanide Actinide

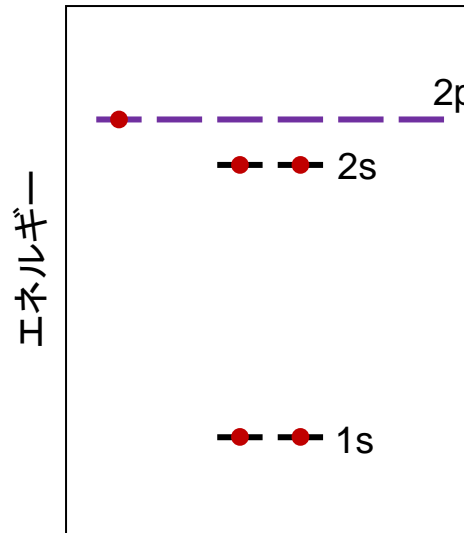
© 2017 IUPAC

周期表に登場する様々な元素の電子状態を
単一の量子アルゴリズムで網羅的かつ高精度に計算できるだろうか？

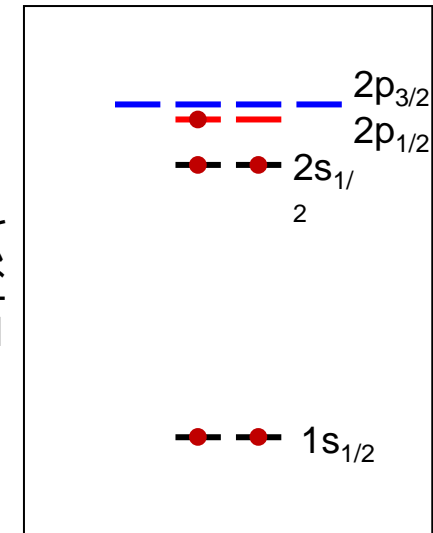
相対論的エネルギー差の直接計算



高校化学で習う
ホウ素(B, 原子番号5番)
の電子配置



非相対論での
軌道エネルギー準位の
模式図



相対論での
軌道エネルギー準位の
模式図

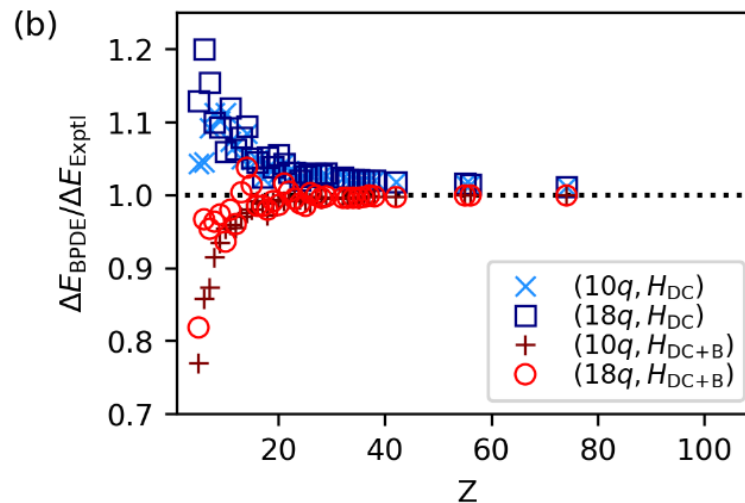
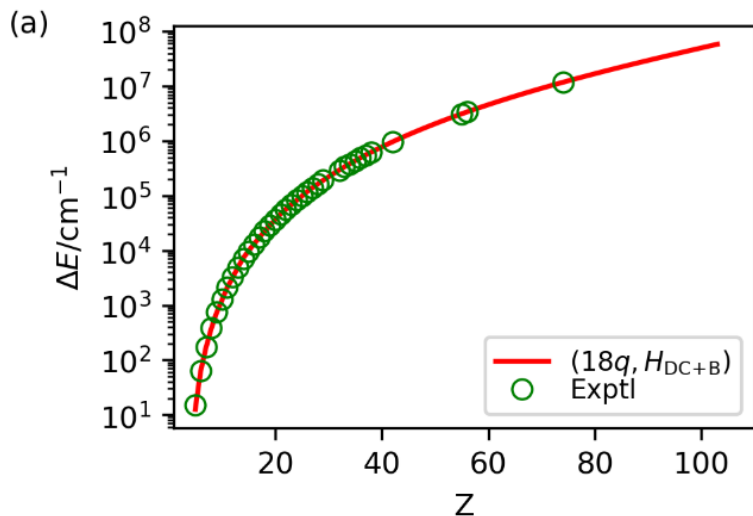
非相対論では6つの2pスピン軌道は縮退しているが、相対論のもとでは縮退が破れ、
2つの $2p_{j=1/2}$ 軌道と4つの $2p_{j=3/2}$ 軌道に分裂する。



$${}^2P_{1/2} = |(1s_{1/2})^2(2s_{1/2})^2(2p_{1/2})^1| \text{ 状態と } {}^2P_{3/2} = |(1s_{1/2})^2(2s_{1/2})^2(2p_{3/2})^1| \text{ 状態のエネルギー差}$$

= 微細構造分裂

ホウ素とホウ素様原子イオン(5電子系)の微細構造分裂



Atom	$\Delta E_{\text{BPDE}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Exptl}}/\text{cm}^{-1}$	
B (Z = 5)	12.5287 ± 0.9813	15.287	~ 70 mHartree
Ne ⁵⁺ (Z = 10)	1223.61 ± 1.60	1306.81	
Cu ²⁴⁺ (Z = 29)	190942 ± 246	191280	
Ba ⁵¹⁺ (Z = 56)	3388588 ± 39	3390000	
W ⁶⁹⁺ (Z = 74)	11800183 ± 44	11802000	~ 54 Hartree

波動関数保持に18量子ビットを用い、Dirac-Coulomb-Breitハミルトニアンを用いた計算で、BPDEアルゴリズムは実測の微細構造分裂を 605.3 cm^{-1} の平均二乗誤差で再現

GPUによる量子回路数値シミュレーションの加速



NVIDIA cuQuantumを用い、GPU上での数値シミュレーションを行った

数値シミュレーションにかかった実時間/秒

# of qubits for wave function mapping	ワークステーション ^[a]	スパコン「不老」Type IIサブシステム ^[b]	
	CPU only	CPU only	with GPU
8	628	731	177
10	2197	2267	588
16	73452	—	4830
18	387328	—	9081

^[a] CPU: Intel Xeon-Gold 6134, GPU: None

^[b] CPU: Intel Xeon-Gold 6230, GPU: NVIDIA Tesla V100

*本研究の一部は、学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点の支援(課題番号: jh220010)により、名古屋大学のスーパーコンピュータ「不老」を利用して実施



★ 量子位相推定では「良い近似波動関数」を効率的に準備することが必須

スピン対称性を満足した近似波動関数生成

K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6459–6466.

K. Sugisaki et al, *Chem. Phys. Lett.* **2019**, *737*, Supplement, 100002.

多配置波動関数生成法

K. Sugisaki et al, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 167–175.

スピン量子数計算法、スピン対称性の復元

K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 15356–15361.

K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 20990–20994.

VQE + 多参照波動関数理論

K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 8439–8452.

断熱状態生成法

K. Sugisaki et al, *Comm. Chem.* **2022**, *5*, 84.

★ ほぼ全ての化学の問題は全エネルギーではなくエネルギー差を議論

エネルギー差の直接計算法

Y. Matsuzaki, K. Sugisaki et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2021**, *60*, SBBI02.

K. Sugisaki et al, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2121–2132.

K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2880–2885.

K. Sugisaki et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 20152–20162.

K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11085–11089.

K. Sugisaki et al, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 11105–11111.

K. Sugisaki et al, arXiv:2212.02058.

謝辞



大阪公立大学

工位武治 名誉教授

佐藤和信 教授

塩見大輔 准教授

豊田和男 講師

故・中澤重顕 博士

山本 悟 博士

酒井智香子 博士(現所属:NIMS)

脇本浩幸 氏

立教大学

望月祐志 教授

名古屋大学

片桐孝洋 教授

九州大学

大島聡史 准教授

CQuERE, TCG-CREST, India

Prof. B. P. Das

Dr. V. S. Prasanna

Physical Research Lab, India

Prof. B. K. Sahoo



- ✓ 科研費 (18K03465, 21K03407)
- ✓ さきがけ量子情報処理
- ✓ 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 (jh220010)
- ✓ AOARD “Quantum properties of molecular magnets”
- ✓ AOARD “Molecular spins for quantum technologies”