

研究終了報告書

「計算化学のフロンティアを拓く革新的複素数波動関数量子シミュレータの開発」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：水上 渉

1. 研究のねらい

ミクロの世界は、古典力学ではなく量子力学によって支配されており、Schrödinger 方程式を解くことで原子分子のミクロな振る舞いを知ることができる。この方程式を十分な精度と速度で解くことができれば、あらゆる化学現象をコンピュータ上で一切の経験的パラメータに頼ることなく再現することが可能である。

ところが、古典コンピュータを用いた量子化学計算の発展は、化学現象を記述するのに十分な精度で解くことが難しい現状のまま止まりつつある。これに対して、近年の量子情報分野の発展に伴い、量子コンピュータを用いることで量子化学計算の現状を打破できる可能性がでてきた。Variational Quantum Eigensolver (VQE) と呼ばれる量子・古典ハイブリッドアルゴリズムの出現により、古典コンピュータでは取り扱えなかった波動関数理論を量子化学計算に導入できるようになったことは、量子化学分野に一石を投じるものであった。ロングタームでは位相推定法による厳密対角化計算(化学でいう Full CI 計算)の高速化が見込まれていることもあり、量子化学計算は量子コンピュータの有望な応用先と見られている。

さて、量子化学計算における量子コンピューティングへの高い期待とは裏腹に、量子コンピューティングが既存の量子化学計算よりも実際に優れたパフォーマンスを示せるかどうかはよくわかっていない。これは、本研究開始時の2019年10月時点は勿論のこと、本報告書執筆時点でも、である。本研究では、量子化学における量子加速達成の敷居が高いのは、古典コンピュータに非常に向いた系で勝負しているからだと思え、古典コンピュータが苦手とし、より量子コンピュータが得意と考えられる分野に焦点を当てることとした。具体的には、通常の量子化学計算が、空間対称性、スピン対称性、実数対称性、という3つの数学的特徴を活かした高速化がなされていることに着目した。

本研究では、より対称性の低い問題こそが量子コンピュータが相対的に優位になる系と考え、そうした系を対象としたアルゴリズム開発により、早期の量子加速達成への道を拓くことを目指した。また、実用的な化学シミュレーションのためにはエネルギー以外の物理量、特にエネルギーの微分値が重要となってくる。そこで、量子コンピュータを用いた物性値計算法の開発も平行しておこない、実用的な化学シミュレーションへの道筋をつけることも狙った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、古典コンピュータに比べて量子コンピュータが優位性を発揮しやすいと予想される複素数波動関数があらわれる問題に焦点を当てたアルゴリズム開発をおこなった(図1)。これまで量子コンピュータを使った量子化学計算は、そのほとんどが波動関数が実数で記述できる問題をあつかってきた。それに対して本研究では、1) 電子の散逸を有限基底で

記述するための開放条件として複素数ポテンシャルを導入した系、2) 周期境界条件のかかった系、3) Schrödinger 方程式ではなく Dirac 方程式によって相対論効果を考慮した系(スピン対称性の崩れた系)、4) 強磁場化でかつ相対論効果を考慮した系の4つについて VQE を開発・実装した。

そして、一連の実装の結果から最も有望に思われた、3)の Dirac 方程式について、基底状態のエネルギー計算

に関する量子計算の優位性を調査した。このリソース推定の結果、量子化学計算においては、Dirac 方程式を解く問題においてより小さな問題で量子と古典のクロスオーバーが実現することがわかった。言い換えれば、相対論的量子化学計算においては通常の量子化学計算よりも広範な領域で量子コンピュータが役に立つ可能性がある、ということが明らかとなった。

一方で、相対論的量子化学をはじめとする複素数波動関数の持つ問題も判明した。それは単純な実数波動関数の問題よりもゲート操作が複雑になるということである。量子状態が複雑になればなるほど量子コンピュータに優位になると本研究当初は考えていたが、それは必ずしも正しくはなかった。量子コンピュータが古典コンピュータと比べてより優位になるのは「量子状態が複雑で、かつ、ゲート操作が単純な場合」という洞察が得られた。

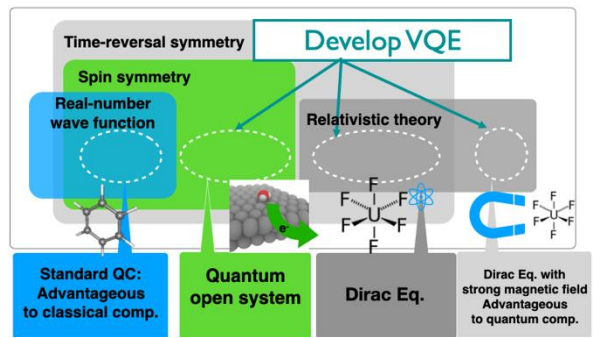


図 1 これまで量子コンピュータを用いた量子化学計算が対象としてきた領域(青色)と本研究で開発をおこなった領域(青色以外)。

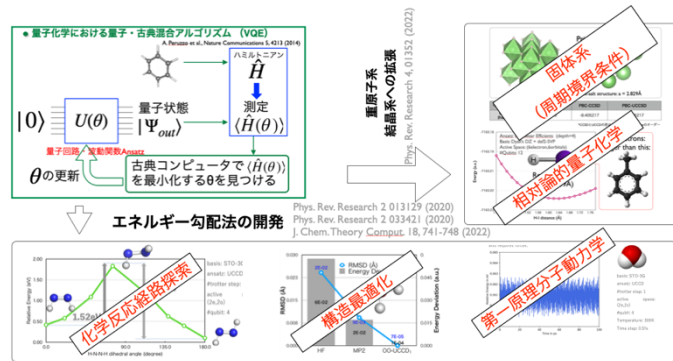


図 2 本研究による VQE の量子化学における適用範囲の拡大

(2) 詳細

研究テーマ「複素数波動関数の現れる量子化学の問題に対するアルゴリズム開発」

本研究では、概要で記述したように 1) 電子の散逸を有限基底で記述するための開放条件として複素数ポテンシャルを導入した系、2) 周期境界条件のかかった系、3) Schrödinger 方程式ではなく Dirac 方程式によって相対論効果を考慮した系(スピン対称性の崩れた系)、4) 強磁場化でかつ相対論効果を考慮した系の4つについて VQE を開発・実装した。

その結果、まず、1)についてはハミルトニアンのエルミート性が失われるため量子コンピュータに向いているとはいえ、2)については分子系と比べて多数の自由度を考慮しなくてはならないこと、がわかった。

より具体的には、1)については、複素数ポテンシャルを導入することでハミルトニアンのエルミート性が失われる。結果、通常の VQE のように変分原理によるエネルギーの最小化が行

えない。分散を最小化する方法により実装自体はおこなえたが、分散の測定にはハミルトニアン $\langle H^2 \rangle$ の期待値測定が必要になる。分子のハミルトニアンには $O(N^4)$ 個のタームが現れるため、 $\langle H^2 \rangle$ の測定には膨大なショット数が必要となり現実的ではない。

2)の周期境界条件のかかった系については、図 3 に示すように通常分子軌道の代わりに結晶運動量のかかった結晶軌道を量子ビットと一対一対応させることで計算を可能とした。加えて、この結晶系に対する VQE をベースに、量子部分空間展法(QSE)を応用することで、準粒子バンド構造の計算をおこなう方法も構築した(代表的な論文2)。本手法では、拡張 Koopmans の定理を用いて、イオン化状態と電子付加状態をバンドと対応させ、それぞれの状態を展開するのに必要な部分空間を VQE にイオン化(電子付加)演算子を作用させることで生成している。NESRCの統計によれば、古典コンピューティングにおいて VASP という周期系に対する第一原理計算ソフトが、スパコンの使用率の約 20%を占めているという報告もある。

このことが示すように産業的需要が高いバンド計算を含む周期系の第一原理計算に向けた第一歩として、結晶系への VQE の展開は意義がある。ただし、結晶軌道を用いる方法では考慮する逆格子空間の点の数に比例して必要な量子ビット数が増えてしまう。例えば、 $3 \times 3 \times 3$ の k 点を考える場合、孤立系と比してナイーブには27倍もの量子ビット数が必要となる。量子コンピュータで取り扱うべき結晶軌道の自由度を見つけるアルゴリズム開発が、今後重要になってくると考えられる。

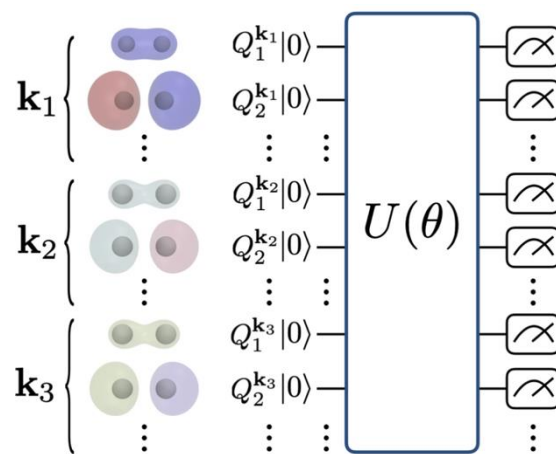


図 3 結晶軌道の量子回路へのマッピング
 k_1, k_2, k_3 はブリルアンゾーン内のサンプル点

さらに、4)については古典コンピューティング自体がまだ未成熟であり、量子コンピューティングの優位性を議論することが難しいことが判明した。そこで、3)の Dirac 方程式について量子計算の優位性を調べることにした。ただ、VQE はヒューリスティックな手法であり計算量を見積もることが難しいため、誤り耐性量子コンピュータを仮定した位相推定法に必要な計算リソースを見積もることとした。

リソース推定の結果、量子化学計算では、Dirac 方程式を解く問題において、より小さな問題で量子と古典のクロスオーバーが実現することがわかった。言い換えれば、相対論的量子化学計算においては通常量子化学計算より広範な領域で量子コンピュータが役に立つ可能性がある、ということになる。一方で、相対論的量子化学をはじめとする複素数波動関数の持つ問題も判明した。実行時間の観点から見ると量子と古典のクロスオーバーがおこる領域は相対論的量子化学計算も通常の実数波動関数を用いた量子化学計算も大差がないという結果となった。これは単純な実数波動関数の問題よりもゲート操作が複雑になるためである。例えば、複素数の導入により虚数のための回転ゲートが必要となるため、実数波動関数のときと比べてゲートの数は単純に考えて倍に増える。また、スピン対称性などの対称性が失われるということは、その分ハミルトニアンや Ansatz の疎性が失われることになり、必要なゲート

数が増大することとなる。このことを踏まえると、量子コンピュータに有利な系は、「量子状態が複雑」だけでなく、かつ、「ハミルトニアンが単純」な場合であろう、という考えに至った。

この考えが正しければ、複雑な量子状態が現れるが、より簡素な構造を持つ物性物理のスピンモデルやハバードモデルが、量子コンピュータが相対的に得意とする系ということになる。この点を確認するべく、モデル・ハミルトニアン量子優位性に関して、さきがけ領域内の吉岡氏・大久保氏・鈴木氏の3氏と共同で位相推定と古典計算の双方のコストの詳細な見積もりをおこなった。この共同研究の結果、量子化学の問題よりも早期に量子優位性が現れるのは、物性物理の問題であることが明らかとなった(arXiv:2210.14109)。

研究テーマ「量子コンピュータを用いた分子物性値計算法の開発」

VQE や位相推定法はエネルギーを計算する方法であるが、化学で興味があるのはエネルギーだけではない。化学シミュレーションに求められるのは、安定な分子構造、化学反応の経路、光に対する応答性といったものがわかることである。こうした(時間に非依存の)物性値はエネルギー微分から算出できる。エネルギー微分を求めるもっとも簡便な方法は数値微分であるが、量子化学においては数値微分が不安定であること、数値微分は大きい系にはスケールしないこと、などから解析的微分法が実用上不可決であることが広く知られている。しかしながら、本研究開始時点では、本研究者らによって VQE に対する解析的エネルギー微分法の基礎理論が確立されたばかりであり、量子コンピュータを使った量子化学計算ではできることが限られていた。そこで、実用的な化学シミュレーションへの道筋をつけるために、種々の物性値計算法の開発と実装もおこなった。

まず、解析的微分の実装は変分条件(停留条件)を使うことで簡単になることから、軌道最適化 VQE と呼ばれる、軌道と量子回路という分子の波動関数に現れる2つの変分パラメータを同時に最適化する方法を開発した。軌道最適化 VQE によりエネルギー1次微分が簡便に求まるようになり、この性質を使うことで量子アルゴリズムを使って初めて多原子分子の構造最適化を実現した(代表的な論文1)。

次に、光化学反応の追跡のためにこの軌道最適化 VQE とその微分の拡張をおこなった。先述の軌道最適化 VQE は一つの状態に対して軌道を最適化していたが、励起状態をバランスよく記述するためには複数の状態に対して軌道を最適化する必要がある(状態平均軌道最適化 VQE)。量子回路パラメータと軌道パラメータの応答項がカップルした方程式を解くことで、状態平均軌道最適化 VQE に対する解析的微分を求める方法を開発した。この開発により励起状態と基底状態それぞれにおけるフォース(原子核にかかる力)をバランスよく計算できるようになった。本手法は、光異性化反応にも応用され、量子計算として初めて円錐交差の探索に成功した(代表的な論文3)。軌道最適化 VQE を使った微分法はさらに電場に対する二階微分にも拡張され、分極率の計算も可能とした。テスト計算として分極率を使った屈折率の算出もおこない、対応する古典計算及び実験値と良好な一致が得られた(J. Chem. Theory Comput., 2023, 19, 7, 1998-2009)。

3. 今後の展開

本研究では、複素数波動関数が現れる種々の量子化学問題を対象に広く浅く方法論開発をおこなった。この成果を足がかりに各問題に踏み込んでいくことは次の研究の方向性の一

つとなる。例えば、強磁場下での計算の場合は、古典計算の **state-of-the-art** も未成熟であることから量子計算の研究と連動して古典計算も発展していくことが期待される。また、複素数対応の **Unitary Coupled Cluster(UCC)**波動関数や、時間反転対称性を考慮した **Kramers-Restricted UCC (KR-UCC)**といった各問題に対応した量子回路の実装は本研究でもおこなったものの、より高い表現能力を持ちかつコンパクトな量子回路を開発していくことも今後取り組むべき課題といえる。

さらに、この3年半あまりの間に **VQE** と位相推定法の量子化学応用において解決すべき課題が明確化されてきた。**VQE** について言えば、例えばノイズへの弱さや最適化の難しさ、過大な測定コストなどが挙げられる。研究成果には記載できなかったが、本研究を通じてノイズへの対応や測定誤差の軽減についても一定の知見や対策を見つけている (*Phys. Rev. Research*, 2023, 5, 023025; *Phys. Rev. Research*, 2022, 4, 033173; arXiv:2302.11320)。今後はこれらを発展させてより実用に耐える量子コンピュータを用いた量子化学計算の実現を目指していく予定である。

なお、本研究の成果は既に社会実装が進んでいる。**QunaSys** 社が開発しているクラウドサービス **Qamuy** に固体系の計算や解析微分の機能は実装されており、**Qamuy** のユーザーであれば誰でも本研究の成果の一部を利用できるようになっている。加えて、大阪大学を中心とする量子ソフトウェア拠点でも本研究の成果の一部を組み込んだソフトウェア **chemqulacs** の開発を進めており、その公開もおこなった。**chemqulacs** については量子ソフトウェア拠点に参画する化学企業が使用することを想定している。このように本研究の成果を活かす社会実装のための基盤は整いつつある。とはいえ、化学計算のような応用計算は既存の方法に対するメリットがなければ定着しない。そのためには今後 5 から 10 年の間に、量子コンピュータの実機の十分な発展か、実用的な脱量子アルゴリズム/量子インスパイアドアルゴリズムが出現するか、いずれかの展開が不可欠だと思われる。

4. 自己評価

本研究では、実問題における早期の量子加速達成への道筋を見つけることが大きな目的であった。その点についてはさきがけ内での共同研究によって一つの答えを出すことができた。しかし、領域会議で度々対象系として掲げてきたウラン二量体の計算と解析が本道半ばとなくなってしまった。今後の展開も考えれば、ウラン二量体のような難しい電子状態の系を量子アルゴリズムできちんと解ける段階までアルゴリズム開発を進めなければならないと考えている。本プロジェクト終了後も引き続き取り組み完遂させたい。

他方、エネルギーの解析的微分法の開発と実装をすすめ、量子コンピュータを用いた量子化学計算が高度な化学シミュレーションを実行できる段階にまで達したことは大きな進歩だったと捉えている。4 年ほど前にこの量子コンピュータの研究に着手した際は、小規模な分子のポテンシャルカーブを書くのが関の山だった。対して現在は、量子回路エミュレータで扱う自由度はわずかではあるが、**10ps** 程度の液体の水の第一原理分子動力学計算をおこなえる段階にまできている。代表的な論文1-3は、2022 年 11 月 10 日時点のデータでは、いずれも **Top10%** 論文に入っており、本研究者の手を離れて産業界での検証も試みられるなど波及効果も見え始めている。

研究費執行については、必要な計算化学ソフトウェアの購入と、専用の計算機環境を整え

ることができ、開発とベンチマークに困ることなく研究を遂行できた。また、量子コンピュータ実機を使う予算を十分に確保できたことで、量子コンピュータの実機ノイズの影響やノイズ耐性に関する研究も実施できた。また、優秀な人材の確保ができたことで、実施体制は最終年度間近に変更し、2名の補助者を雇用し研究のサポートを受けることができた

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: 16件

1. W. Mizukami, K. Mitarai, Y. O. Nakagawa, T. Yamamoto, T. Yan, and Y.-y. Ohnishi “Orbital optimized unitary coupled cluster theory for quantum computer”, Phys. Rev. Research, 2022, 2, 033421

分子の波動関数における、軌道と量子回路という2つの変分自由度を同時に最適化する軌道最適化 VQE 法を開発した。軌道最適化 VQE は全ての変分パラメータが最適化されており、化学シミュレーションで大切になる外部パラメータに対するエネルギーの1次微分を簡便に計算できるようになった。この性質を活かして、VQE で解析的にフォース(分子を構成する原子核にかかる力)を算出し、量子計算による多原子分子の構造最適化を初めて実現した。

2. N. Yoshioka, T. Sato, Y. O. Nakagawa, Y.-y. Ohnishi, and W. Mizukami, “Variational quantum simulation for periodic materials”, Phys. Rev. Research, 2022, 4, 013052

固体系や表面系といった周期系を持つ物質に対して量子計算を応用できるよう VQE を拡張した。これには量子回路の複素数波動関数への対応も含まれる。また、量子部分空間展開法(QSE)を発展させ、量子コンピュータを使って(準粒子)バンドを計算できる方法を提案した。これまで物質における量子計算は分子が中心であったが、本研究により、産業的に需要が極めて大きい固体系や表面系の第一原理計算を量子コンピュータで実施する道が拓かれた。

3. K. Omiya, Y. O. Nakagawa, S. Koh, W. Mizukami, Q. Gao, and T. Kobayashi, “Analytical Energy Gradient for State-Averaged Orbital-Optimized Variational Quantum Eigensolvers and Its Application to a Photochemical Reaction”, J. Chem. Theory Comput., 2022, 18, 741-748

軌道最適化 VQE 法の解析的微分法を発展させ、複数の量子状態の1次微分をバランスよく求める方法を開発した。これにより量子計算による光化学反応のシミュレーションが可能となった。本研究では励起状態間が交差する円錐交差という重要な点を探索することにも量子計算として初めて成功した。円錐交差はある分子が光を吸収した後に、光を放出せずに基底状態に失活するかを支配しており、その理解は光機能性物質の設計に重要であることが知られている。

(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)

主要な学会発表

1. (国際会議での招待講演) W. Mizukami, “computing time-independent molecular

properties using variational (quantum) algorithms”, Quantum Techniques in Machine Learning 2021, オンライン開催, 2021年11月12日

2. (国際会議での招待講演) W. Mizukami, “Expanding the applicability of the variational quantum eigensolver towards the practical quantum chemical calculations”, The 5th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, オンライン開催, 2022年1月13日
3. (国際会議での招待講演) W. Mizukami, “Expanding the applicability of variational quantum algorithms towards the practical quantum chemical calculations with quantum computers”, ICPAC Kota Kinabalu 2022, コタキナバル・オンラインハイブリッド開催, 2022年11月25日
4. (国際会議での招待講演) W. Mizukami, “Current status of variational quantum algorithms for chemistry and beyond”, Quantum Innovation 2022, オンライン開催, 2022年11月29日

プレスリリース

5. 「理研・東大・阪大、ニューラルネットワークの表現能力を応用し固体系の電子状態に関する第一原理計算を精密に行う手法を提唱」, 日本経済新聞, 2021年5月21日