

FTQCアルゴリズムを用いた 分子の高精度量子化学計算に向けて

杉崎研司^{1,2,3}

¹ 阪市大院理, ² JSTさきがけ, ³ CQuERE, TCG CREST



自己紹介

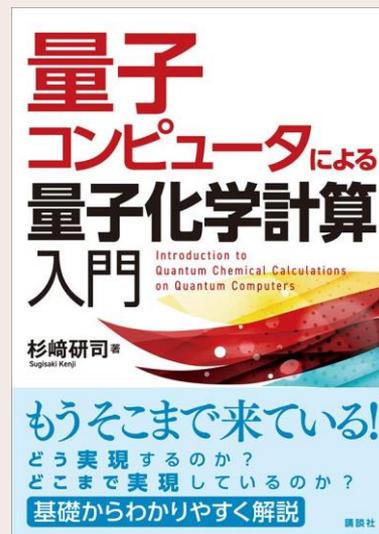
Kenji Sugisaki

Special Appointment Lecturer, Osaka City University
&
JST PRESTO (Concurrent)
&
Visiting Associate Professor, CQuERE, TCG CREST, India

Office: D219, Science Bld. Osaka City Univ. (Sugimoto campus)

[Molecular Physical Chemistry Lab \(Sato Group\)](#)
[Department of Chemistry and Molecular Materials Science,](#)
[Graduate School of Science,](#)
[Osaka City University](#)

- Visiting Associate Professor, Centre for Quantum Engineering, Research and Education (CQuERE), TCG Centres for Research and Education in Science and Technology (TCG CREST), India (2020 Nov.–2021 Dec.)
- JST PRESTO (2019 Oct.–2023 Mar.)
- Special Appointment Lecturer, Osaka City University (2016–current)
- Special Appointment Assistant Professor, Osaka City University (2013–2016)
- Visiting Postdoctoral Researcher, Harvard University (2011 Feb.–2011 Apr.)
- Postdoctoral Researcher, Osaka City University (2008–2013)
- Research Associate, Osaka City University (2006–2008)
- DSci, Osaka City University (2006)
- MSc, Osaka City University (2004)
- BSc, Osaka City University (2003)



研究背景

電子スピン科学

電子スピン科学 (磁気共鳴)

- ESR (電子スピン共鳴)
- ENDOR (電子-核二重共鳴)
- ELDOR (電子-電子二重共鳴)

量子化学計算

- スピンハミルトニアンパラメータ

量子化学計算

量子
コンピューティング

量子コンピューティング (実験&理論)

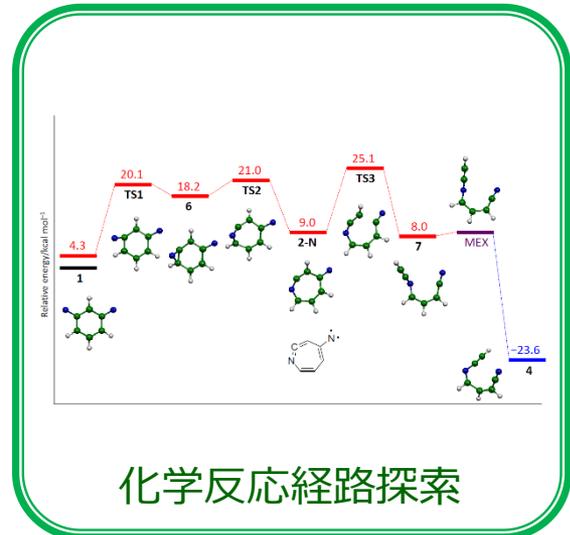
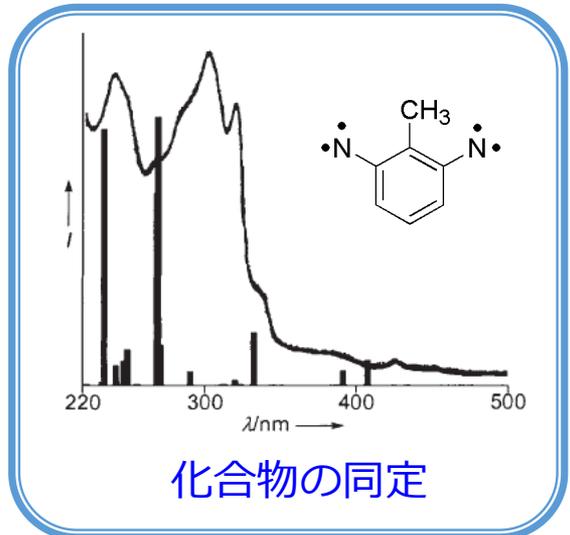
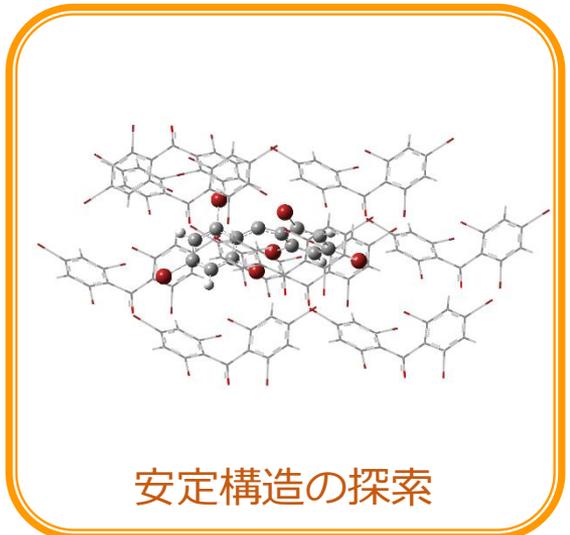
- 分子スピン量子コンピュータ
- スピン操作、NMR-paradigm ESR
- 断熱量子計算アルゴリズム
- **量子コンピュータによる量子化学計算**



量子化学計算とは

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



- 合成されたことのない未知化合物
- 不安定で単離できない反応中間体
- 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（分子内の原子の座標が決まれば形が決まる）
 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

不正確な波動関数をシュレーディンガー方程式に代入したときは等号が成立しない

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi'\rangle$$

シュレーディンガー方程式

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

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



*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that **the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble**. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, ...*

「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.

様々な近似を導入した結果、量子化学計算は現状「実験結果を解釈するためのツール」という地位に甘んじている

実験結果と整合する計算結果だけが論文化されている場合も多い

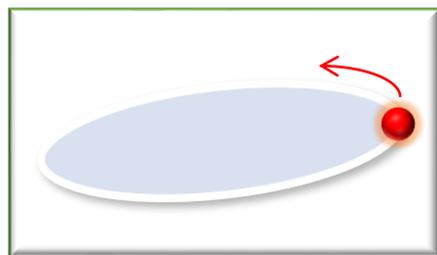
量子化学計算がなぜ大変か

ハミルトニアン：

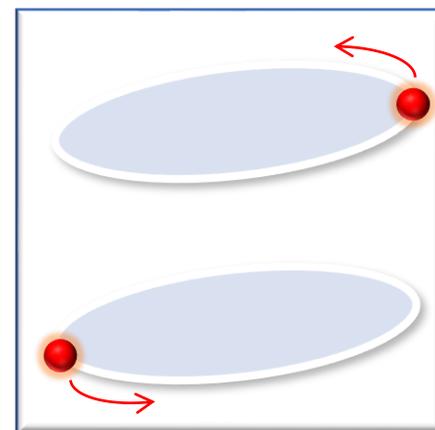
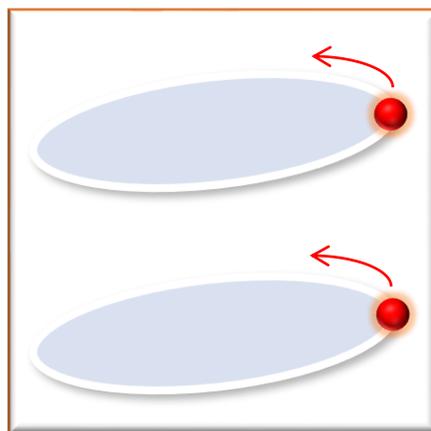
$$H = \underbrace{-\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{電子の運動エネルギー}} - \underbrace{\sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|}}_{\text{電子と原子核の間の相互作用}} + \underbrace{\sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{電子間相互作用}}$$

電子は衝突を避けるように相関して運動する

ある電子がどこに居るかは、他の電子がどこに居るかに依存する



一粒子の運動

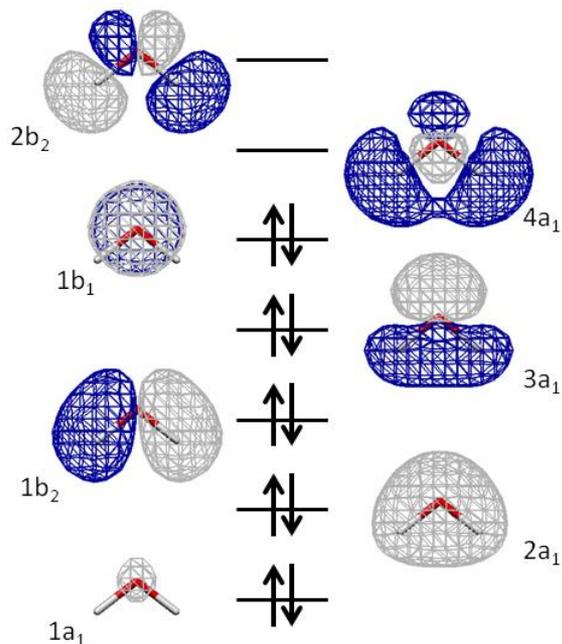


相関した二粒子の異なる運動

Hartree-Fock法

全ての電子が相関しながら運動するモデルをいきなり解くのは無理！

N 電子系の問題を解くのに、まずは $(N - 1)$ 個の電子がつくる電子雲のなかを運動する1個の電子の問題を解こう！



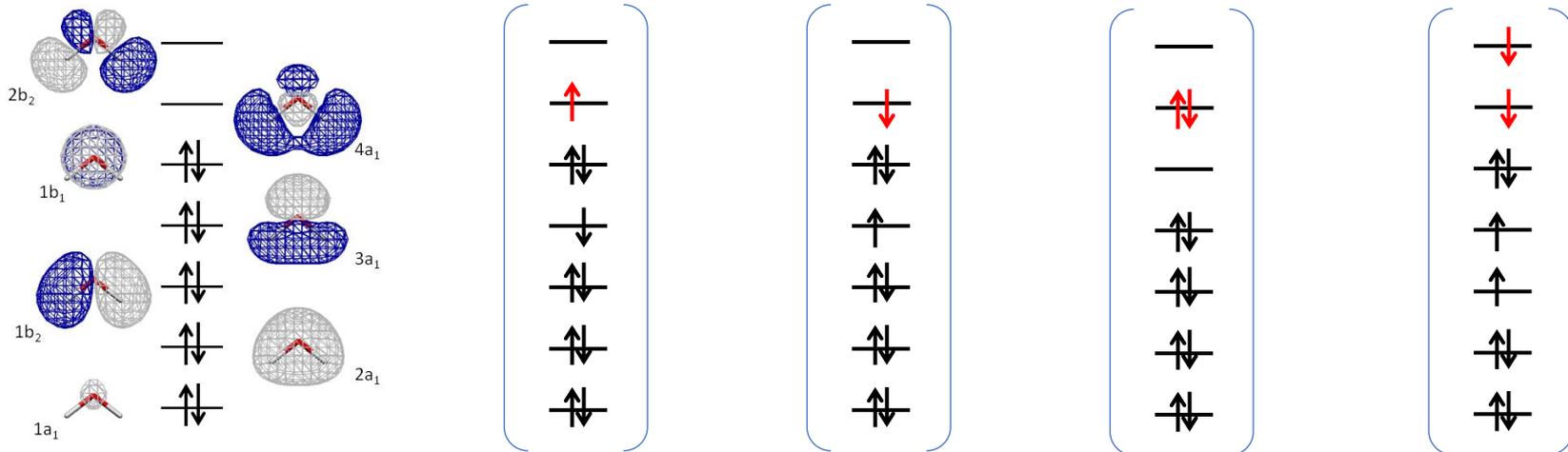
- 一つの電子の波動関数を**分子軌道**として定義
- 分子軌道を**基底関数**と呼ばれる関数で展開
- エネルギー期待値が最小となるように軌道の形を最適化
- 方程式に矛盾がなくなるまで繰り返し計算

Hartree-Fock法は全エネルギーのおよそ99%を再現する

電子相関を取り込む

本当は電子は相関しながら運動するが、Hartree-Fock法では電子相関が考慮されていない

電子相関を取り込むためには、波動関数を複数の電子配置で近似する



$$|\Psi_{\text{HF}}\rangle = |2222200\rangle$$

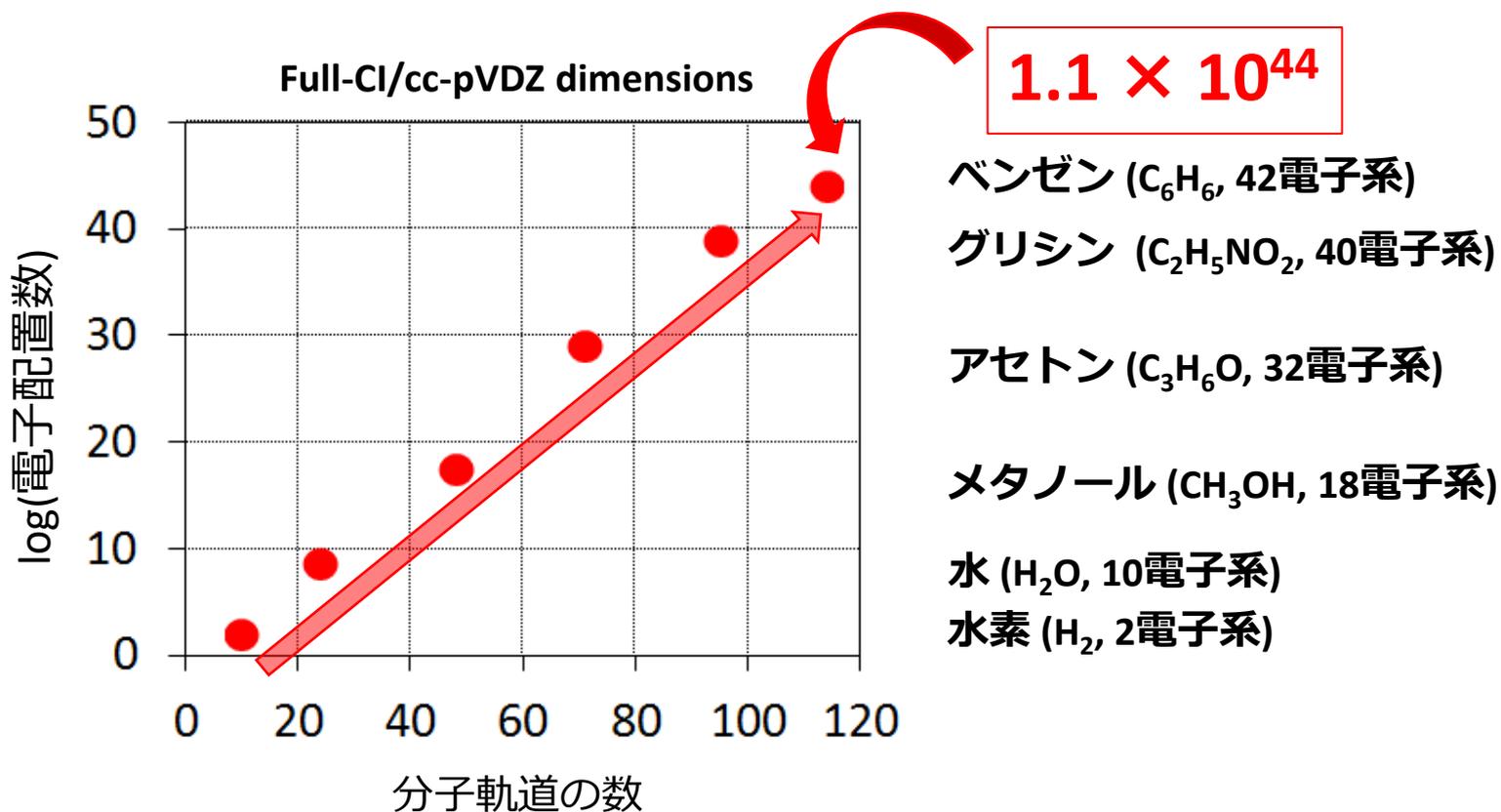
$$|\Psi\rangle = c_0|2222200\rangle + c_1|222d2u0\rangle + c_2|222u2d0\rangle + c_3|2222020\rangle + c_4|22uu2dd\rangle + \dots$$

Hartree-Fock電子配置にかかる係数 c_0 は他の電子配置にかかる係数と比べて非常に大きいことが多い

Full-CI法

全ての可能な電子配置を考慮すれば数値的最適解が得られる

可能な電子配置の数は電子数と基底関数の数に対して**指数関数的に増加**する
計算時間も指数関数的に増加する



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full-CIエネルギーを求める問題は**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、**量子コンピュータ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.



量子位相推定とVQE

量子コンピュータによる量子化学計算は大別すると2種類ある

手法	量子位相推定 (Quantum phase estimation; QPE)	変分量子固有ソルバー (Variational quantum eigensolver; VQE)
分類	FTQCアルゴリズム Fault-tolerant quantum computing; 誤り耐性量子計算機が実現しないと 不可能	NISQアルゴリズム Noisy intermediate-scale quantum; 現存の量子コンピュータでも 実行可能（な場合がある）

今日のメインテーマの**FTQCアルゴリズム**は当分の間実機では使えない

Q: なぜFTQCアルゴリズムを研究するのか？なぜVQEを使わないのか？

**A1: FTQC実機が登場してからアプリケーションを探すのは遅すぎる
理論先行でFTQCの恩恵を示したい**

**A2: VQEはサイエンスとして非常に面白いが、よほどのブレークスルーがない限り
計算時間で古典コンピュータに勝つのは非常に厳しいように思うから**

VQEについて (1)

VQEが古典コンピュータに勝つには、

- 1) 量子アルゴリズムが計算量スケーリングで優位なことを示したうえで
- 2) 実際の問題で量子コンピュータが速いことを示さないといけない

【VQE】

量子コンピュータで波動関数生成とエネルギー計算
 古典コンピュータで変分パラメータの最適化



実用上は**近似波動関数**と**エネルギー期待値**を得る手法
 変分的最適解を得るにはおそらく指数的なコストが必要

そもそも、**近似波動関数計算は古典コンピュータでも多項式**で実行可能

CCSD法: $O(N^6)$, CCSDT法: $O(N^7)$

VQEが計算量スケーリングで古典に勝つには $O(N^6)$ 程度におさめないと難しそう

波動関数生成	$O(N^2) \sim O(N^3)$ (UCCSDの場合)
エネルギー期待値計算	$O(N^3)$
パラメータの変分最適化	パラメータ数と同程度?

量子位相推定について

量子位相推定が古典コンピュータに勝つには、

- 1) 量子アルゴリズムが計算量スケールで優位なことを示したうえで
- 2) 実際の問題で量子コンピュータが速いことを示さないといけない

【量子位相推定】

量子コンピュータ上で波動関数の時間発展をシミュレートし、時間発展で生じる位相差を量子逆フーリエ変換で読み出すことでエネルギー固有値と固有関数を得る方法。

↪ 古典コンピュータでは**計算コストが指数的に増加**

波動関数の時間発展は量子コンピュータ上で**多項式の計算コスト**で計算できる
量子逆フーリエ変換も**多項式の計算コスト**で実行できる



量子位相推定を用いることで、**分子サイズに対する計算コストスケールが指数関数的に改善できることが理論的に保証**されている

VQEについて (2)

ほぼ全ての化学の問題は**全エネルギーとは桁違いに小さなエネルギー差**を議論する

分子が大きくなると全エネルギーは大きくなるのに、議論したいエネルギー差の大きさはあまり変化しない、むしろ小さくなることもある

エネルギー計算誤差を1 kcal/mol程度にするには、全エネルギーに対する許容誤差は

分子	全エネルギー/Hartree	許容誤差
水素 H ₂	-1.174	0.13%
酸素 O ₂	-151 ^[a]	0.001%
フラーレン C ₆₀	-2294 ^[a]	0.00007%

[a] HF/6-31G*エネルギーの1.01倍で推定

エネルギー計算値の桁を二進数で1つ多く決定する（エネルギー計算誤差を半分にする）ためには

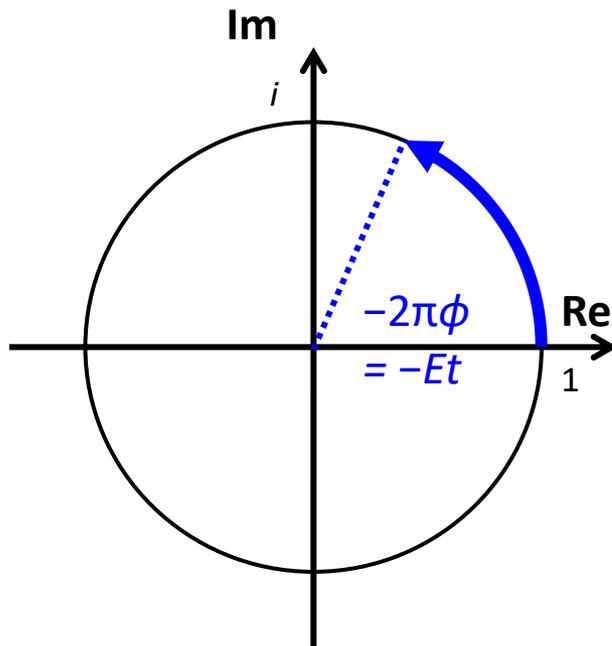
QPEでは計算量2倍
VQEでは計算量4倍



量子位相推定のしくみ

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

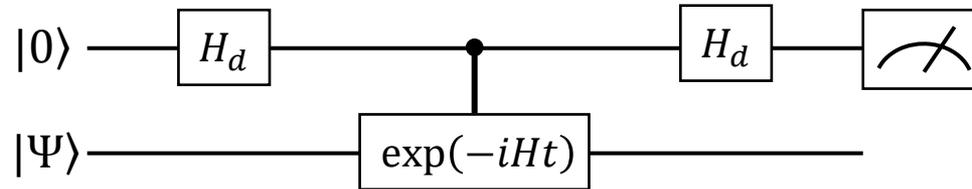
波動関数の時間発展 \longrightarrow エネルギーに対応した位相シフト



$$Et = 2\pi\phi$$

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！

量子位相推定のしくみ



$$|0\rangle \otimes |\Psi\rangle \xrightarrow{H \otimes I} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi\rangle + |1\rangle \otimes |\Psi\rangle)$$

$$\xrightarrow{c-U} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi\rangle + |1\rangle \otimes e^{-iEt} |\Psi\rangle)$$

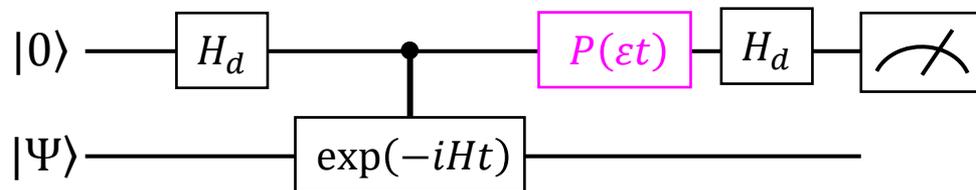
時間発展前の位相 時間発展後の位相

$$\xrightarrow{H \otimes I} \left(\frac{1 + e^{-iEt}}{2} |0\rangle + \frac{1 - e^{-iEt}}{2} |1\rangle \right) \otimes |\Psi\rangle$$

一番上の量子ビットを測定したときに0と1のどちらが得られるかという確率がエネルギー E に依存して変化する



ベイズ推定による量子位相推定のしくみ



$$P(\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{pmatrix}$$

$$|0\rangle \otimes |\Psi\rangle \xrightarrow{H \otimes I} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi\rangle + |1\rangle \otimes |\Psi\rangle)$$

$$\xrightarrow{c-U} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi\rangle + |1\rangle \otimes e^{-iEt} |\Psi\rangle)$$

時間発展前の位相 時間発展後の位相

$$\xrightarrow{P(\epsilon t)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\Psi\rangle + |1\rangle \otimes e^{-i(E-\epsilon)t} |\Psi\rangle)$$

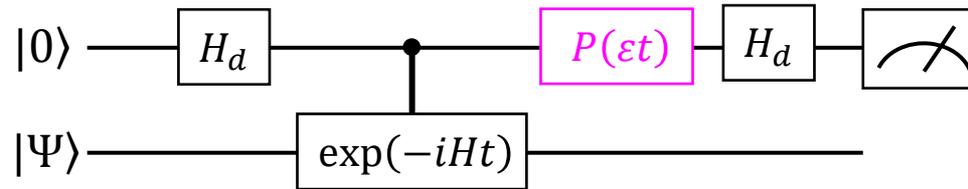
$$\xrightarrow{H \otimes I} \left(\frac{1 + e^{-i(E-\epsilon)t}}{2} |0\rangle + \frac{1 - e^{-i(E-\epsilon)t}}{2} |1\rangle \right) \otimes |\Psi\rangle$$

$E = \epsilon$ ならば測定で必ず $|0\rangle$ 状態が得られる

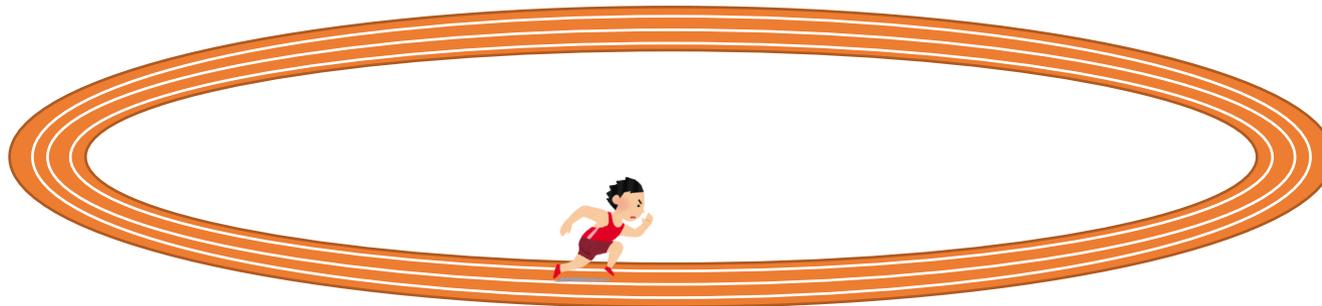
$|0\rangle$ 状態が得られる確率が最大化となるように ϵ を最適化



量子位相推定のしくみ



量子位相推定はある選手の走る速さを正確に決定する問題に似ている



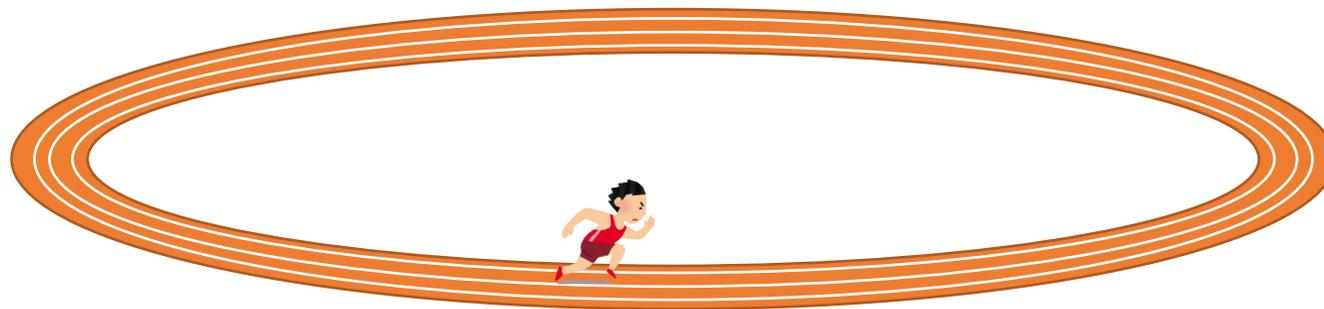
- 円形のトラックで周囲の景色は全く同じ
- スタート地点の目印もなし



- 1) 初期推測を立てる (例えば5-10 m/s)
- 2) スタート地点に「分身」を作る
- 3) 1秒走って5 m戻り、「分身」にどれだけ近いかを調べる
- 4) 同様の操作を、戻る距離を6, 7, 8, 9, 10 mと変える
- 5) 7-8 m/sの間にありそうだ!
- 6) 5秒走って35, 36, 37, 38, 39, 40 m戻って「分身」にどれだけ近いかを調べる

量子位相推定のしくみ

量子位相推定はある選手の走る速さを正確に決定する問題に似ている



量子化学計算で扱う問題は、秒速7.0000 mで走れる人と秒速7.0001 mで走れる人のどちらが速いかを決める問題のようなもの

それぞれの走るスピードを正確に決めるのではなく、2人同時に走ってもらってどっちがどれだけ速いか決めるほうが楽では？

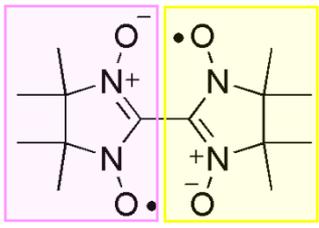
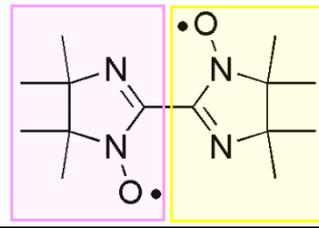
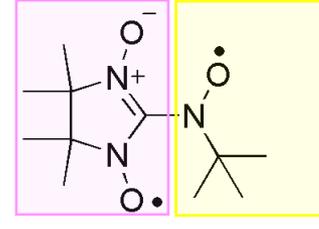
量子化学計算で、全エネルギーではなくエネルギー差を直接計算できないか？

スピン状態間のエネルギー差の直接計算

磁性材料では、**非常に小さなエネルギー差を正確に求める問題**が頻繁に登場する



高スピン三重項(上)と
低スピン一重項(下)、
どちらが安定？

ビラジカル分子	$\Delta E_{S-T}/\text{kcal mol}^{-1}$
	-0.89
	-0.55
	+1.56

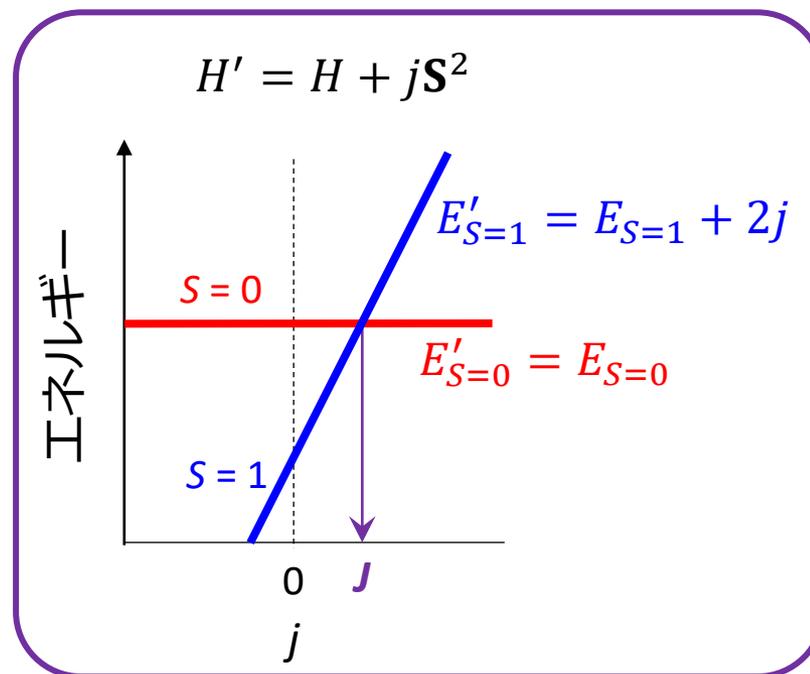
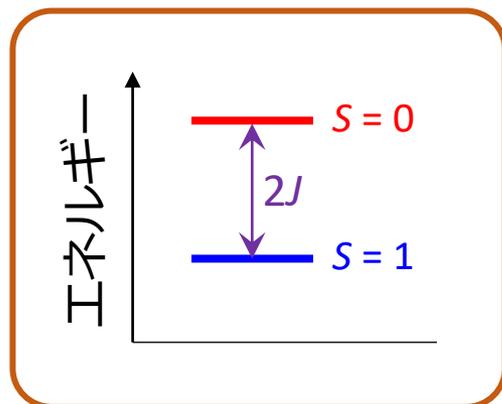
スピン状態間のエネルギー差計算には、**最低でも1 kcal/molの精度**が求められる
モノによっては1 cal/molの精度が必要なこともある



スピン状態間のエネルギー差の直接計算

ハイゼンベルグハミルトニアン

$$H = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$



スピン状態間のエネルギー差 $2J$ を求める問題（左図）は、シフトしたハミルトニアン H' のもとで、2つのスピン状態が同じエネルギーを持つような j を求める問題（右図）に書き換えることができる

J を求める問題は、高スピン状態と低スピン状態の重ね合わせ状態にある波動関数が H' の固有関数となる問題と同じ！

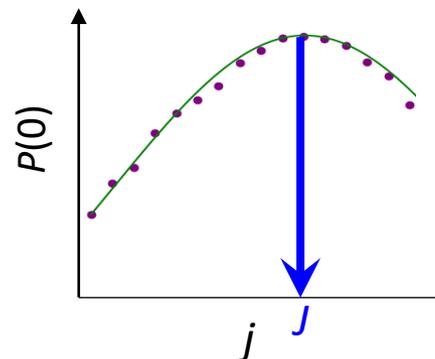
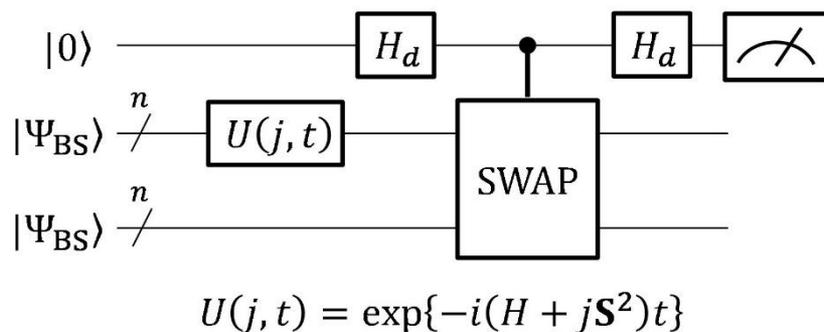
スピン状態間のエネルギー差の直接計算

- 1) 高スピン状態と低スピン状態の重ね合わせは簡単に準備できる
(Broken-symmetry波動関数として有名)

$$|\Psi_{BS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Psi_{HS}\rangle + |\Psi_{LS}\rangle) = |22 \dots 2\alpha\beta 00 \dots 0\rangle$$

- 2) $|\Psi_{BS}\rangle$ が H' の固有関数なら、 H' のもとで時間発展しても位相が変化するだけ。
固有関数から外れれば時間発展によって波動関数の形が変わる

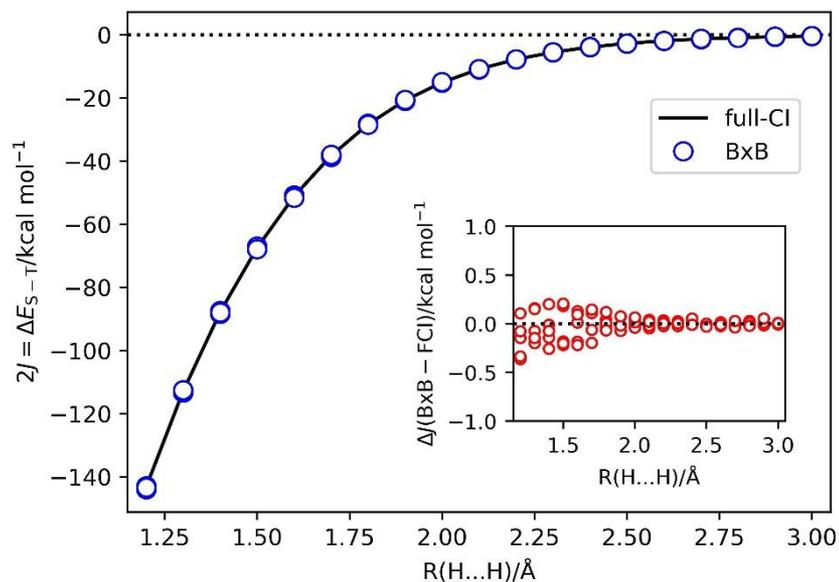
→ 時間発展前後で波動関数の形がどれだけ変わったかを見積もればよい！



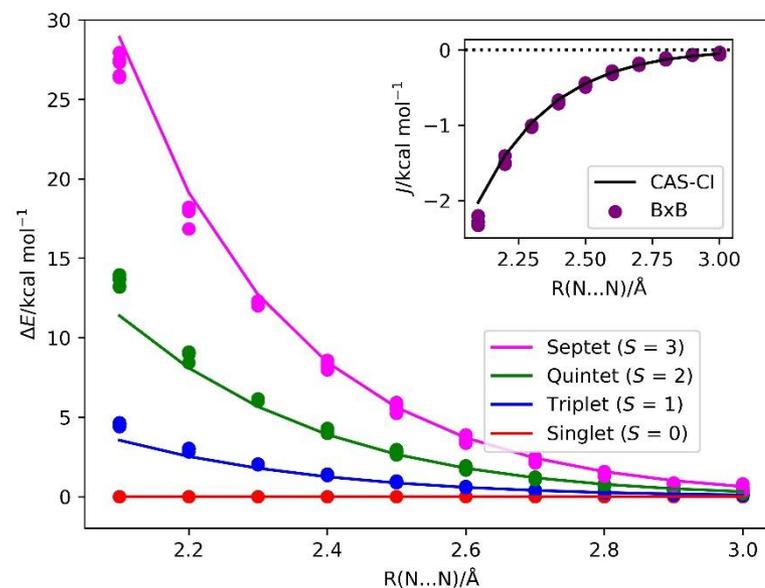
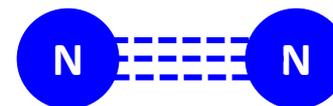
左図の量子サーキットを j を変えながら実行すると、測定により $|0\rangle$ 状態が得られる確率 $P(0)$ は $j = J$ のときに最大となる → **ベイズ推定により j を最適化**

スピン状態間のエネルギー差の直接計算

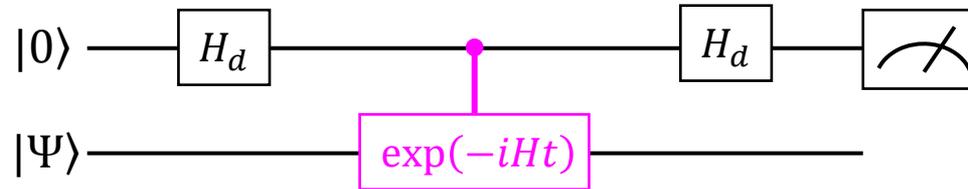
適用例1：水素分子の結合解離



適用例2：窒素分子の三重結合解離



量子「位相差」推定

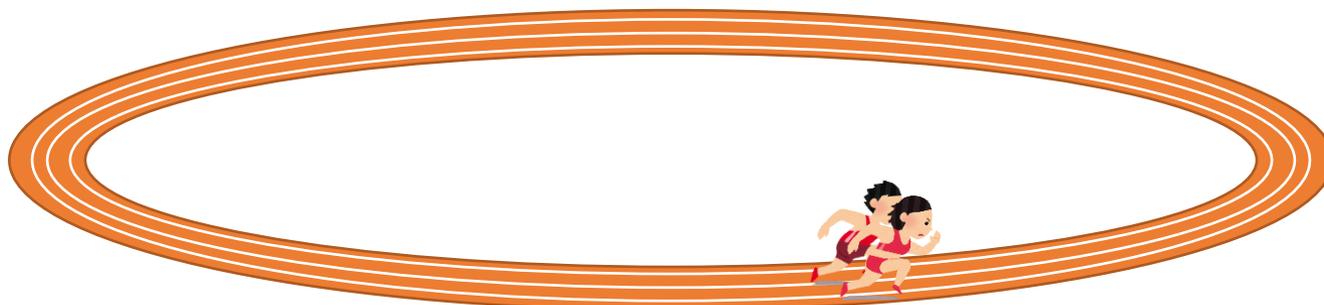


Controlled-時間発展は実装しにくいというえ、量子ゲート操作の並列実行に向かない
 “Controlled-”を削除できないか？

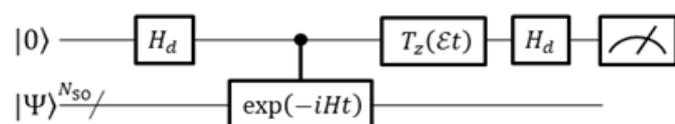
そもそもControlled-時間発展が必要なのは、**時間発展前と時間発展後の位相差**を知りたいから

エネルギー差を求めたい2つの電子状態の量子重ね合わせを準備して、時間発展後の2つの電子状態の位相差を見るならばControlled-時間発展が不要になる！

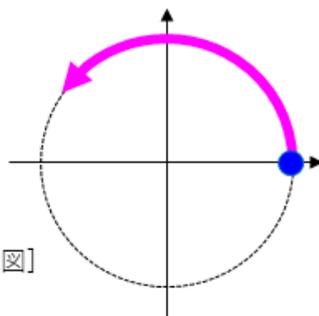
量子「位相差」推定



【量子位相推定】

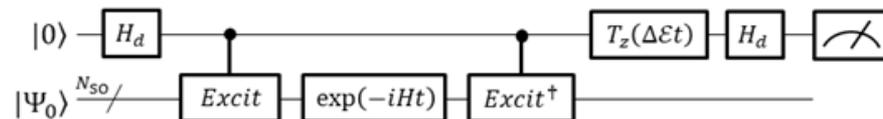


$|0\rangle|\Psi\rangle$ と $\exp(-iEt)|1\rangle|\Psi\rangle$ の位相差からエネルギー E の読み出す

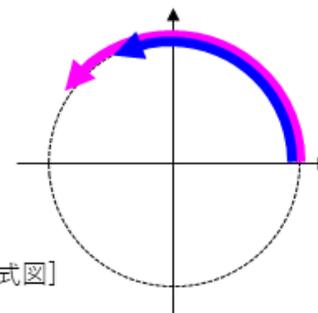


[位相変化の模式図]

【量子位相差推定】



$\exp(-iE_0t)|0\rangle|\Psi_0\rangle$ と $\exp(-iE_1t)|1\rangle|\Psi_1\rangle$ の位相差からエネルギー差 $E_1 - E_0$ の読み出す



[位相変化の模式図]

量子「位相差」推定



PCCP

PAPER

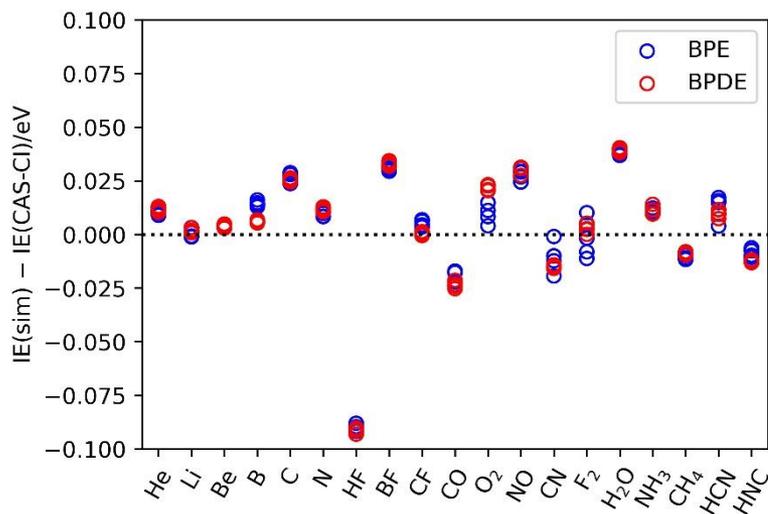

 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, 23, 20152

Bayesian phase difference estimation: a general quantum algorithm for the direct calculation of energy gaps†

 Kenji Sugisaki,¹ Chikako Sakai,² Kazuo Toyota,³ Kazunobu Sato,⁴
Daisuke Shiomi⁵ and Takeji Takui⁶

励起エネルギー

イオン化エネルギー

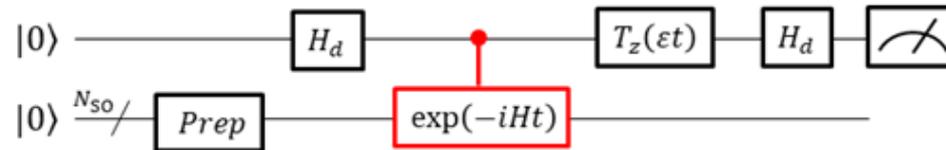


Molecule	Excited state	Excitation energy/eV			
		BPE	BPDE	CAS-Cl	Exptl.
CF ₂	1 ¹ B ₁	6.200	6.199	6.143	4.615
	1 ³ B ₁	3.060	3.062	2.999	2.458
CCl ₂	1 ¹ B ₁	3.188	3.186	3.191	2.139
	1 ³ B ₁	1.354	1.362	1.360	0.9(2)
CBr ₂	1 ¹ B ₁	2.745	2.747	2.755	1.871
	1 ³ B ₁	1.205	1.208	1.219	n.a.
SiF ₂	1 ¹ B ₁	6.622	6.622	6.643	5.469
	1 ³ B ₁	3.639	3.651	3.663	3.262
SiCl ₂	1 ¹ B ₁	4.689	4.686	4.689	3.721
	1 ³ B ₁	2.640	2.638	2.639	2.349
HCHO	1 ¹ A ₂	5.292	5.297	5.359	4.1
	1 ¹ B ₁	10.467	10.466	10.525	8.6-9.0
	2 ¹ A ₁	11.586	11.603	11.692	10.7

量子「位相差」推定で全エネルギー計算

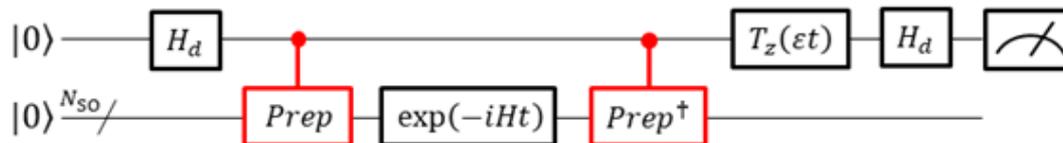
【量子位相推定による全エネルギー計算】

- ☆ 一番上の量子ビットは、時間発展するかしないかを制御
- ☆ $|0\rangle|\Psi\rangle$ と $|1\rangle|\Psi\rangle$ の量子重ね合わせ状態を作り、 $|1\rangle|\Psi\rangle$ だけ時間発展させ、時間発展前後の位相差からエネルギー E を読み出す



【量子位相差推定による全エネルギー計算】

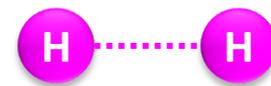
- ☆ 一番上の量子ビットは、波動関数を生成するかしないかを制御
- ☆ 電子が0個(真空状態)の波動関数 $|0\rangle|\text{vac}\rangle$ と求めたい状態の波動関数 $|1\rangle|\Psi\rangle$ の重ね合わせを作り、時間発展後の位相差からエネルギー E を読み出す



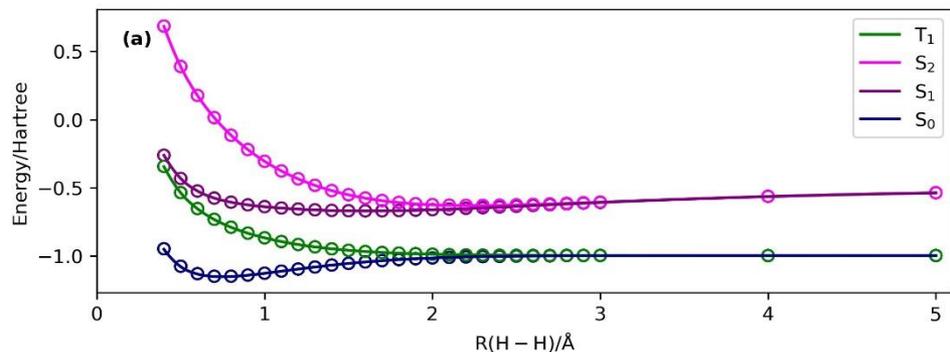
$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \otimes |\text{vac}\rangle + |1\rangle \otimes |\Psi\rangle)$$



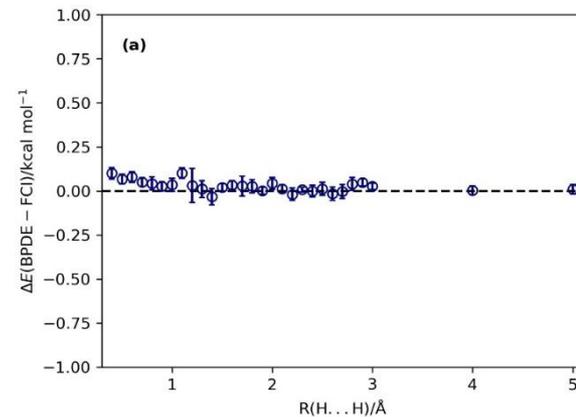
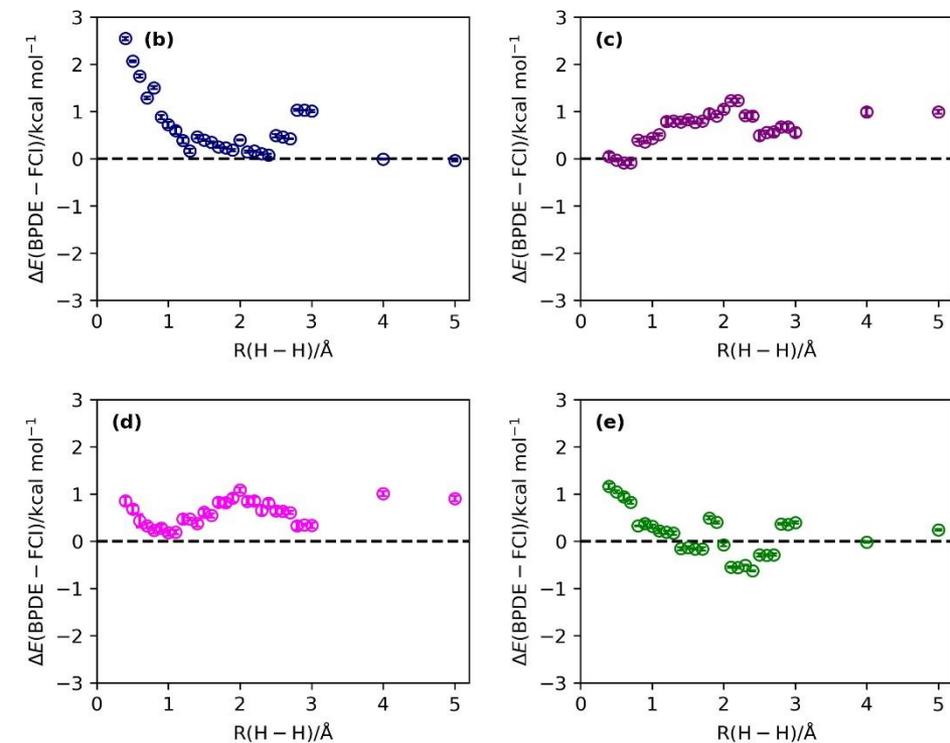
量子「位相差」推定で全エネルギー計算



水素分子の結合解離ポテンシャル曲面
基底状態(S_0)と3つの励起状態(S_1 , S_2 , T_1)



系統的なエラーが残っているが、これは
Trotter分解によるものであることがわ
かっている





まとめ

- NISQアルゴリズムであるVQEは計算量スケーリングで古典コンピュータに勝つのは難しそうだが、**FTQCアルゴリズムである量子位相推定は計算量の指数削減は理論的に保証**されている
- 量子化学計算で最終的に議論するのはほとんどの場合、全エネルギーではなくエネルギー差。**大きな分子・重原子を含む分子は全エネルギーは大きい**が、**化学で議論されるエネルギー差の大きさはあまり変わらない**
- **量子重ね合わせ状態をうまく利用することで、エネルギー差を直接計算**する量子アルゴリズムを構築することができる
- 量子重ね合わせ状態を利用したエネルギー差の直接計算では、従来法である**量子位相推定で必須だったcontrolled-時間発展が不要**となる
- エネルギー差の直接計算のための**量子位相差アルゴリズムを応用して、全エネルギーを求めることも可能**

謝辞

大阪市立大学

工位 武治 教授
佐藤 和信 教授
塩見 大輔 准教授
豊田 和男 博士
中澤 重顕 博士(故人)
山本 悟 博士
酒井智香子 博士 (現所属: NIMS)

立教大学

望月 祐志 教授
奥脇 弘次 博士

blueqat株式会社

湊 雄一郎 氏
加藤 拓己 氏

東京工業大学

Prof. Bhanu P. Das (現所属: CQuERE)
櫻井 彰忠 氏 (現所属: NII)
設楽 菜々子 氏 (現所属: UC Boulder)

Physical Research Lab

Prof. Bijaya K. Sahoo

CQuERE, TCG CREST

Dr. Srinivasa Prasanna V.

産業総合研究所

松崎 雄一郎 博士

科研費基盤研究C (18H03465, 21K03407)

JSTさきがけ「量子化学計算の高効率量子アルゴリズムの開発」

AOARD “Quantum Properties of Molecular Nanomagnets”

AOARD “Molecular Spins for Quantum Technologies”

FIRST 量子情報処理プロジェクト

新学術領域 量子サイバネティクス

JSPS 組織的な若手研究者等海外派遣プログラム

