

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14181

研究課題名（和文）Unsold近似を用いた多参照摂動論によるカロテノイド励起状態ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）Investigation of excited state dynamics of carotenoid via multi-reference perturbation theory using the Unsold approximation.

研究代表者

水上 渉 (Mizukami, Wataru)

大阪大学・量子情報・量子生命研究センター・准教授

研究者番号：10732969

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、カロテノイドの励起状態を高速・高精度に計算できる方法を開発することで、カロテノイドの励起状態ダイナミクスを明らかにすることを旨として研究を開始した。当初予定していた、Unsold近似に基づく方法は実装上の困難に直面したが、近年開発が進む量子アルゴリズムに基づく理論の開発・実装の方向で成果を得ることができた。中でも、量子古典混合アルゴリズムである変分量子固有値法を発展させ、光化学反応追跡に必要な解析的微分を効率よく計算する手法を開発したことで、量子アルゴリズムに基づく励起状態ダイナミクス計算への道を開いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

励起状態ダイナミクスを効率よくシミュレーションする技術は、生体内の種々の光化学反応を理解する上で重要であるだけでなく、有機ELなどの産業的に重要な物質の設計にも資するものである。一方、基底状態計算と比べて、複数の状態をバランス良く記述することは今もって難しい。本研究では、量子アルゴリズムに基づく励起状態ダイナミクス・シミュレーションという新しい可能性を示したものとして意義がある。

研究成果の概要（英文）：This research project was initiated to develop a scalable and accurate method for calculating the excited state dynamics of carotenoids. The initially planned method based on the Unsold approximation faced implementation difficulties. Instead, we achieved progress in the direction of developing and implementing theories based on quantum algorithms. Especially, we extended the variational quantum eigensolver, a representative quantum-classical hybrid algorithm, to compute analytical energy derivatives for exploring photochemical reactions. Our result paved the way for simulating excited state dynamics based on a quantum algorithm.

研究分野：物理化学

キーワード：多参照理論 電子状態理論 量子コンピュータ 計算化学

1. 研究開始当初の背景

カロテノイドは代表的な天然色素であり、多岐に渡る生理作用を持つことで知られている。その分子骨格は共役ポリエン鎖からなり、可視光を強く吸収する。光合成光捕集ユニットの構成要素でもあり、その励起状態ダイナミクスを理解することは光合成の動作機構解明にもつながっている。こうした理由から理論・実験を含めて多くの研究がカロテノイドに関しておこなわれてきた。しかし、その多大な努力にもかかわらずカロテノイドは未解明な点が多い分子でもあり、励起状態について様々な異説が存在する。論争の中心は2つある。一つは分光実験では観測されているものの理論計算で対応する電子状態が見つかっていない S^* と呼ばれる状態の解釈である。二つ目は吸収スペクトルでは観測されない 'Dark State' と呼ばれる状態の存在と役割についてである。 S^* 状態についての仮説は、独立した電子状態であるとする説と、振電遷移であるとする説に大別される。中でも2016年に J. Hauer らが提唱した、 S^* を 'Dark State' と基底状態双方からの振電遷移で説明するモデルが、実験事実との整合性が特に良い(J. Phys. Chem. Lett. 7, 3347-3352, 2016; 図 2)。しかし、現存の仮説は非常に簡素化されたモデル計算を用いて実験との対応が確認されているのみである。ここに第一原理量子化学計算による検証が望まれている。

第一原理計算による S^* 状態の検証がこれまでおこなわれてこなかった理由は、カロテノイドの励起状態の複雑さにある。例えばポリエン系の 'Dark State' は、励起状態計算のデファクトスタンダードである時間依存密度汎関数法(TD-DFT)では記述が困難であることが知られている。これは 'Dark State' が複数の電子配置の重ね合わせで記述される二電子励起状態であることに由来する。カロテノイドを含むポリエン系の励起状態の研究には、多電子励起も含む様々な励起状態をバランス良く記述できる理論が不可欠である。しかし、既存の理論は多大な計算コストを要するのが現状であり、ポリエンの励起状態ダイナミクスの研究が十分におこなえているのは共役鎖の短い小さな系にとどまっていた。

2. 研究の目的

本研究では、カロテノイドの励起状態ダイナミクスを明らかにすることを目指して、複雑な励起状態を従来法よりも効率よく計算できる方法を開発することを目的とした。複雑な電子状態をバランス良くかつ効率よく記述できる新しい多参照理論がそのためには必要であり、この開発が本研究の中核となっている。

3. 研究の方法

(1) 当初の研究計画では、上述の目的を達成するための方法論として、高効率な新しい多参照摂動論の開発を設定しており、この開発にまず取り組んだ。具体的には、Unsold 近似と呼ばれる摂動論の分母を簡単なパラメータに置き換える近似を導入することで、定量的電子状態計算に必須の「動的電子相関」を平均場の枠内で取り込む手法を定式化した。簡単のため、単参照の摂動論である MP2 で議論する。

$$E_{MP2} = \sum \frac{\langle HF|V|ijab\rangle\langle ijab|V|HF\rangle}{e_i+e_j-e_a-e_b}$$

このとき e_i などは分子軌道エネルギーであり、 i,j は占有軌道の足、 a,b は仮想軌道の足となっている。 $|ijab\rangle$ は Hartree-Fock 状態 (HF) からの 2 電子励起配置である。これに Unsold 近似を導入すると、上の式は以下ようになる。

$$E_{unsold-MP2} = \sum \frac{\langle HF|V|ijab\rangle\langle ijab|V|HF\rangle}{\Delta}$$

ここで Δ はある定数である。ここで、 $|ijab\rangle\langle ijab|$ が参照空間外へのプロジェクターになっていることに着目しこれを、 $1-|HF\rangle\langle HF|$ で置き換えると次式を得る。

$$E_{\Delta-MP2} = \frac{1}{\Delta} (\langle HF|V^2|HF\rangle - \langle HF|V|HF\rangle^2)$$

一連の式変形によって電子相関を平均場のコストで低コストに取り込める方法が得られた。この $|HF\rangle$ を平均場を超えた CASSCF など置き換えることで、ポリエンの励起状態にも対応した理論となる。しかし、この方法を実装するには V^2 の演算子の積分を効率よくおこなえる必要がある。そのためのルーチンの作成に難航したため、本研究では当初計画と異なるアプローチを模索することとした。

(2) 当初予定していたものとは別のアプローチとして、量子アルゴリズムに着目した。研究申請時点では、限られたコミュニティでしか認知されていなかったが、その後の量子コンピュータ実機の発展に伴い量子アルゴリズムを用いた量子化学計算の将来性は大きく向上してきている。その中でも、本研究では、量子コンピュータと古典コンピュータを交互に用いる量子古典混合アルゴリズムの一つ、変分量子固有値法 (Variational Quantum Eigensolver, VQE) に注目した。VQE では、パラメトリックな量子回路を波動関数の記述に使用し、得られた波動関数を使ってエネルギーを測定し、変分原理に基づいてエネルギーが下がるようにパラメータのアップデートを古典コンピュータ上で実施するアルゴリズムとなっている。Unitary Coupled Cluster のような古典コンピュータでは指数コストがかかるような波動関数モデルでも多項式コストで計算できるという利点がある。ただし、この研究を開始した時点では、エネルギーや単純なプロパティしか求められない手法であり、励起状態ダイナミクスに応用することはできない状況であった。本研究ではこの点を克服する理論開発に成功した。

4. 研究成果

(1) 励起状態ダイナミクスを含む化学反応のシミュレーションには、エネルギーだけではなく、解析的なエネルギー微分を求められることが、実用上不可欠である。しかし、研究開始当初、VQE はエネルギー計算などはできるものの、その微分値を計算する枠組みは存在しなかった。そこで、まず、この解析的微分が低コストで手に入るための理論開発に取り組んだ。VQE は変分的な手法であるため、量子回路パラメータに対しては停留点にある。これに加えて、軌道パラメータも最適化すれば、全ての波動関数パラメータが最適化されることになり、エネルギーの1次微分が非常に簡単に求めることができる。このことに着目し、軌道最適化 VQE という手法を開発した。さらに、この軌道最適化 VQE に適した波動関数モデルとして OO-UCCD という Ansatz を提案した(図1)。この軌道最適化 VQE を用いることで、初めて多原子の分子構造を量子アルゴリズムに基づいて最適化することに成功した [Phys. Rev. Research 2 033421(2020)]。軌道最適化 VQE に加えて、Coupled Perturbed Hartree-Fock を解くことで、軌道に対する応答項を計算する方法も開発し、通常の VQE での化学反応経路探索や第一原理分子動力学計算も可能とした。さらに、NEVPT2 のような多参照摂動論と VQE の接続もおこない、簡便な補正もおこなえるようにした。

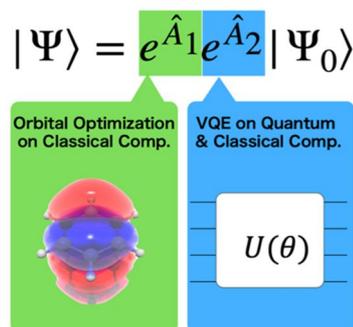


図1. OO-UCCD 波動関数モデル。軌道最適化は古典コンピュータでおこない、2電子励起演算子を量子コンピュータで取り扱う。

(2) (1)で開発した方法は、ある一つの状態に対する手法であった。これは、量子化学の世界で state-specific な手法と呼ばれている。複数の状態をバランス良く記述し、それぞれの状態の直交性を担保するには、通常 state-average (状態平均) が用いられる。この状態平均をおこなった軌道最適化 VQE に対する解析的エネルギー微分が、励起状態ダイナミクスのシミュレーションには必要になる。そのための理論を定式化し、実装をおこなった。実装した方法を 1,3,3,3-tetrafluoropropene の cis-trans 光化学異性化反応に応用し、円錐交差を精度良く計算することができることを確認した(図2) [J. Chem. Theory Comput. 18, 741-748 (2022)]。

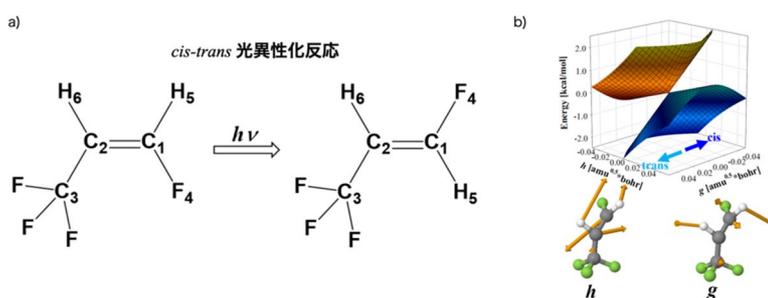


図2. a) 1,3,3,3-tetrafluoropropene の cis-trans 光化学異性化反応 b) 状態平均軌道最適化 VQE とその解析的エネルギー微分を使って求めた円錐交差と branching plane

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Mashkovtsev Denis, Mizukami Wataru, Korchowicz Jacek, Stachowicz Ku?nierz Anna, Aoki Yuriko	4. 巻 41
2. 論文標題 Elongation method with intermediate mechanical and electrostatic embedding for geometry optimizations of polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 2203 ~ 2212
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26389	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Fujii Kiesuke, Mitarai Kosuke, Mizukami Mizukami, Nakagawa Yuya O.	4. 巻 2007.10917
2. 論文標題 Deep Variational Quantum Eigensolver: a divide-and-conquer method for solving a larger problem with smaller size quantum computers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Nobuyuki, Nakagawa Yuya O., Ohnishi Yu-ya, Mizukami Wataru	4. 巻 2008.09492
2. 論文標題 Variational Quantum Simulation for Periodic Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mizukami Wataru, Mitarai Kosuke, Nakagawa Yuya O., Yamamoto Takahiro, Yan Tennin, Ohnishi Yu-ya	4. 巻 2
2. 論文標題 Orbital optimized unitary coupled cluster theory for quantum computer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 33421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.033421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yoshioka Nobuyuki, Mizukami Wataru, Nori Franco	4. 巻 2010.01358
2. 論文標題 Neural-Network Quantum States for the Electronic Structure of Real Solids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiota Tomoya, Mizukami Wataru, Tochihiro Hiroshi, Yagyu Kazuma, Suzuki Takayuki, Aoki Yuriko	4. 巻 124
2. 論文標題 Microscopic Hopping Mechanism of an Isolated PTCDA Molecule on a Reactive Ge(001) Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 24704 ~ 24712
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05858	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mitarai Kosuke, Nakagawa Yuya O., Mizukami Wataru	4. 巻 2
2. 論文標題 Theory of analytical energy derivatives for the variational quantum eigensolver	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 13129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.013129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mizukami Wataru, Mitarai Kosuke, Nakagawa Yuya O., Yamamoto Takahiro, Yan Tennin, Ohnishi Yuya	4. 巻 1910.11526
2. 論文標題 Orbital optimized unitary coupled cluster theory for quantum computer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 水上渉
2. 発表標題 変分量子固有値法による第一原理量子化学計算の展開
3. 学会等名 物性研究所短期研究会 「量子多体計算と第一原理計算の新展開」Frontiers of Quantum Computational Science (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wataru Mizukami
2. 発表標題 Towards Realistic Simulations of Materials on Quantum Computers
3. 学会等名 More Innovations in Quantum Information Technologies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水上渉
2. 発表標題 量子化学計算の高速化を量子コンピュータで: アルゴリズム開発の現状と展望
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水上渉
2. 発表標題 量子コンピュータの応用先としての計算化学: 近年の研究と展望
3. 学会等名 第27回 量子情報関西 Student Chapter (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水上 渉
2. 発表標題 量子コンピューティングと理論化学:その可能性と2021年時点での課題
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会併催シンポジウム「30年後の夢をかなえる理論化学」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水上 渉
2. 発表標題 量子化学における量子コンピュータへの期待
3. 学会等名 分野横断ワークショップ「量子コンピュータ研究開発の現在とこれから」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水上 渉, 御手洗 光祐, 中川 裕也
2. 発表標題 変分量子固有値法を用いた分子の静的物性値計算
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水上 渉
2. 発表標題 Computing molecular properties using variational quantum eigensolver ”
3. 学会等名 TCQC2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水上渉
2. 発表標題 第一原理振動状態理論による高精度分子振動計算
3. 学会等名 九重分子科学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水上渉, 御手洗光祐, 中川裕也, 楊天任, 大西祐也
2. 発表標題 軌道を最適化した変分量子固有値法の開発と多参照摂動論への接続
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水上渉, 御手洗光祐, 中川裕也, 楊天任, 大西祐也
2. 発表標題 NISQに向けた Orbital Optimized Variational Quantum Eigensolver の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------