

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号： 1 4 4 0 1

研究種目： 研究活動スタート支援

研究期間： 2021 ~ 2022

課題番号： 2 1 K 2 0 5 3 6

研究課題名（和文）多核錯体の半経験的電子状態計算の量子コンピューティング研究

研究課題名（英文）A semi-empirical modeling of electronic states of multi-transition metal complex for quantum computing

研究代表者

吉田 悠一郎（Yoshida, Yuichiro）

大阪大学・量子情報・量子生命研究センター・特任研究員（常勤）

研究者番号： 8 0 9 1 1 6 0 1

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究は、多核錯体の電子状態の量子計算を効率的にかつ見通しの良い方法で行うために、電子状態の多配置性を簡便に記述する有効ハミルトニアン の構築とその効率的な量子計算の古典シミュレーションを目指すものであった。強相関系の電子間相互作用項を簡便に記述するために、固体物理学分野の第一原理ダウンフォールディング法に着目した。第一原理ダウンフォールディング法は一般的な理論的枠組みだが孤立分子系の適用例が殆どなく応用上の問題もあった。より単純な強相関系である共役系の小分子に方針転換し、有効モデルを構築することができた。また、溶媒効果を取り込んだ変分量子固有ソルバーの古典シミュレーション研究にも取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強相関電子を有する分子系の電子状態を明らかにすることが、量子コンピュータの活用先として学術と産業応用の両面から近年注目されている。強相関系の電子状態を簡便に見通しよく取り扱えるようにすることは、限られた計算資源を使って効率的な量子計算を行えるようにすることと、第一原理的なアプローチと相補的な観点から強相関系の電子状態に対して基礎理解を深めることにつながっている。また、溶媒効果を含む系の量子計算に関する研究に関しては、化学現象の大半は溶液中で進行するため、方法論の妥当性や計算コストに関する知見は意義のあるものである。

研究成果の概要（英文）：Toward efficient quantum computing of multi-metal complexes and getting a clear view of their electronic states, this research project was initially planned to construct an effective Hamiltonian to describe simply the multi-configurational nature of a strongly-correlated electronic system and then perform the classical simulation of the quantum computation. We focused on the ab initio downfolding method established in solid-state physics to describe electronic interactions in strongly-correlated systems. Although the ab initio downfolding method is a general theoretical framework, there were few applications to the isolated systems. Hence we applied it to some small conjugated systems, which are relatively simple strongly-correlated systems, and achieved to construct effective models. We also tackled the classical simulation study of the quantum variational eigensolver calculation combined with a statistical solvation model.

研究分野： 物理化学

キーワード： 量子化学 第一原理ダウンフォールディング法 固体物理学 量子コンピュータ 強相関系 溶媒効果

1. 研究開始当初の背景

遷移金属錯体は、様々な周囲環境下における d 電子が多様な電子配置を取ることに主に由来して、触媒作用、光物性、自己集合特性などの多様な機能を持ち、化学の興味の中心の一つとなっている。近年、複数の遷移金属からなる活性中心を有する多核金属錯体の、特異な電子状態に関心が集まっている。窒素固定酵素の補因子、通称 FeMoco はその代表例として知られる[1]。

1つの遷移金属を有する錯体の電子状態については、非常に多くの研究事例が存在し、その性質の理解については十分に押し進められてきていると言える。しかし複数の遷移金属を有する多核金属錯体の電子状態については、その詳細を理論的に解明することは決して容易なことではない。多核金属錯体のような強相関電子を有する分子系においては、多数の電子配置間の相互作用を理論的に取り扱うことが重要となる。一方で、近年急速に普及が進んだ密度汎関数理論計算は、単一の電子配置の計算を行う理論であり、本質的に多配置性を取り込んだ計算を行うことはできない。多様な電子配置の重ね合わせが強相関系の電子状態の本質であることから、近年、量子状態の重ね合わせを演算に利用する量子コンピュータを量子化学計算に活用することが提案され、学術と産業の両面から注目を集めるようになった。

量子コンピュータに大きな関心が集まる反面、その完成形とされる誤り耐性量子コンピュータの実現には非常に長い年月を要することも分かっていた。2017年に Reiher らによって FeMoco の誤り訂正量子計算に必要な量子計算コストの推定が行われ、数百万もの物理量子ビットが必要であるという報告がなされた[1]。一方で、現状報告されている量子コンピュータは数十量子ビットから百量子ビット規模の誤り訂正機能を持たない所謂 NISQ デバイスであり、量子コンピュータ開発はまだ発展の最中にある。発展途上の量子デバイスを使ってできる量子計算の問題設定について考えながら、同時に化学に対しても学術的な貢献をすることが、現実的かつ意義のある研究課題であると考えた。

以上が研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

本研究では、将来的な量子コンピュータの活用を目指し、多核錯体における強相関電子の相互作用を簡便に記述できる、量子コンピュータを用いる電子状態計算のための有効模型を開発することを当初の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 固体物理学分野で研究が進んでいる第一原理ダウンフォールディング法に着目し、分子のハミルトニアンを単純化の研究を進めた。錯体分子のポテンシャルエネルギー曲面の計算に向けて小分子系での試行錯誤を続けるうちに、想定していなかった理論的な問題に直面した。そこで、より単純な系に対して現在の方法論で達成できる方向性について模索し、同じく強相関電子を有する分子系として知られる共役系の、基底状態と励起状態をバランスよく記述できる有効模型を構築することへと方針を切り替えた。

第一原理ダウンフォールディング法による有効模型構築の概略について示す。この方法は、固体の第一原理ハミルトニアンが持つ膨大な自由度のうち、興味のある低エネルギー部分の自由度のみをあらわに取り扱う低エネルギー有効ハミルトニアンを構成する方法である[2]。構成されるハミルトニアンは以下に示すような拡張ハバード型のハミルトニアンとなる：

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \sum_{RR'} \sum_{ij} t_{iRjR'} a_{iR}^{\sigma\dagger} a_{jR'}^{\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma\rho} \sum_{RR'} \sum_{ij} \left\{ U_{iRjR'} a_{iR}^{\sigma\dagger} a_{jR'}^{\rho\dagger} a_{jR'}^{\rho} a_{iR}^{\sigma} + J_{iRjR'} \left(a_{iR}^{\sigma\dagger} a_{jR'}^{\rho\dagger} a_{iR}^{\rho} a_{jR'}^{\sigma} + a_{iR}^{\sigma\dagger} a_{iR}^{\rho\dagger} a_{jR'}^{\rho} a_{jR'}^{\sigma} \right) \right\}$$

ここで $a_{iR}^{\sigma\dagger}$ と a_{iR}^{σ} は、格子 R におけるスピン σ の電子の、 i 番目のワニエ関数の生成消滅演算子である。パラメータ t , U , J はそれぞれホッピング積分、クーロン積分、交換積分を表している。

(2) 溶媒などの周囲環境からの摂動を考慮に入れた分子の量子計算を行うことが、量子コンピュータの化学の問題に対する活用を考える上で将来的に重要な課題となる。実際、化学現象の大半は溶液中で進行する。そこで統計力学的な溶媒分布効果を取り込んだ分子の量子計算についても研究を行った。

我々の研究グループにおいて、量子コンピュータと従来型のコンピュータのハイブリッドアルゴリズムである変分量子固有ソルバー (VQE) 法と、液体の積分方程式と電子状態計算のハイブリッド法である 3D-RISM-SCF 法を組み合わせた、3D-RISM-VQE 法の開発を行っている。溶媒和され

た分子のハミルトニアンは以下のように表される：

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{solv}} &= \mathcal{H}_{\text{iso}} + \mathcal{V}_{\text{solv}} \\ &= \mathcal{H}_{\text{iso}} - \sum_{i,I} \frac{q_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_I|}\end{aligned}$$

第一項は孤立溶質分子のハミルトニアンであり、第二項は溶質-溶媒間の相互作用を表している。溶媒電荷密度 q_I は溶質分子周囲の統計力学的な溶媒分布 $g_v(\mathbf{r}_I)$ の情報を含んでおり、量子コンピュータと従来型のコンピュータを交互に用いる電子状態計算と 3D-RISM 方程式の反復的な手続きによって解が求められる。

4. 研究成果

(1) 格子を十分に大きくとって第一原理ダウンフォールディング法を分子に適用することで、図 1 に示すような分子に局在したワニエ関数を得ることができる。共役系分子にこれを適用し、ワニエ関数と相互作用パラメータを求めることを行っている。計算して得られているワニエ関数は妥当な形状を有する軌道となった。

また、共役系の有効模型を使って励起エネルギーを求めたところ、従来型のコンピュータにおける高精度量子化学計算の結果を概ね再現することができた。それぞれの電子状態についても解析を進めており、電子波動関数の配置間相互作用係数の特徴についても妥当な結果が得られていると考えている。この成果は論文としてまとめており学術誌に投稿予定である。

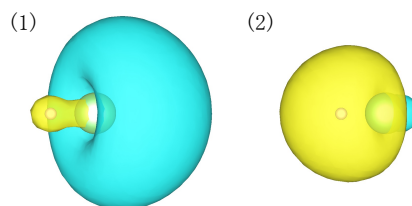


図 1 分子のワニエ関数の 2 つの例

(2) 3D-RISM-VQE 法の古典シミュレーションを行った結果の概要を示す。VQE のアンザッツには UCCSD 量子回路を用いた。実際に計算して得られた水分子周囲の水の分布 $g_v(\mathbf{r}_I)$ を示す (図 2)。溶媒の酸素原子と水素原子の分布をそれぞれオレンジ色と水色で示している。溶質水分子の水素原子周囲には酸素原子が、酸素原子周囲には水素原子が分布し、それぞれの分布の外側には水分子の形状を反映するような分布が見られる。この結果は水分子周りの溶媒水分布として標準的な結果であり、3D-RISM-VQE 法の古典シミュレーション結果の妥当性を示すものである。

他には溶媒効果を含む分子のポテンシャルエネルギー曲線とヘルムホルツエネルギー曲線についても調べ、先行研究と比較して妥当な結果を得ることができた。

また、3D-RISM-VQE 法を活用して、溶媒和された分子について量子コンピュータを用いて計算を行う場合に、気相中の分子の量子計算と比べて量子計算コストがどの程度増えるのかについても調べた。 L^1 ノルムを使った調査の結果、溶媒分布効果を含んだ分子と溶媒効果を含まない場合を比較して、両者の間で量子計算コストが実質的に変わらないであろうことが分かった。

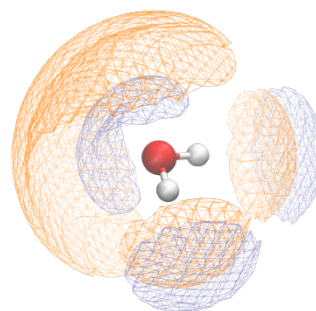


図 2 溶質水分子周囲の水分布

以上に示すように、量子コンピュータの活用に向けた分子のハミルトニアンの単純化の研究と、溶媒環境下における分子の古典・量子ハイブリッド計算に関する研究を行った。それぞれの研究において、量子計算分野と計算化学分野のどちらか片方だけでなく、両方にとって意義のある研究課題に取り組み、一定の成果へと結びつけることができたと考えている。また、本研究で見つかった問題は、量子コンピュータの応用に向けた新たな課題の設定につながるものと考えている。

引用文献

- [1] M. Reiher, N. Wiebe, K. M. Svore, D. Wecker, M. Troyer, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **114**, 7555 (2017).
- [2] K. Nakamura, Y. Yoshimoto, Y. Nomura, T. Tadano, M. Kawamura, T. Kosugi, K. Yoshimi, T. Misawa, Y. Motoyama, Comput. Phys. Commun., **261**, 107781 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuichiro Yoshida, Wataru Mizukami, Norio Yoshida	4. 巻 -
2. 論文標題 Solvent distribution effects on quantum chemical calculations with quantum computers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.48550/arXiv.2208.12487	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉田悠一郎、吉田紀生、水上渉
2. 発表標題 3D-RISM-VQE法による量子計算における溶媒効果の研究
3. 学会等名 第24回理論化学討論会
4. 発表年 2022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
---------	---------