



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                                                |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Development of Black-Box Static Electron Correlation and Extremely Large-Scale Electronic Structure Methods [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 西田, 勲倫                                                                                                                                                                         |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                                          |
| Degree Name         | 博士(理学)                                                                                                                                                                         |
| Dissertation Number | 甲第16370号                                                                                                                                                                       |
| Issue Date          | 2025-03-25                                                                                                                                                                     |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/95032">https://hdl.handle.net/2115/95032</a>                                                                                              |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                                        |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                                |
| File Information    | NISHIDA_Masatsugu_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                                                        |



# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 西田 叡倫

## 学 位 論 文 題 名

Development of Black-Box Static Electron Correlation and Extremely Large-Scale  
Electronic Structure Methods

(ブラックボックスな静的電子相関計算法と超大規模電子状態計算手法の開発)

近年、計算機性能の向上と量子化学計算手法の発展により、化学反応の高精度な解析・予測が可能となりつつある。しかし、一般に量子化学計算の精度と計算コストの両立は難しく、高精度な手法ほど、計算コストが高く、扱いが複雑という問題がある。特に静的電子相関と呼ばれるフロンティア軌道周辺で起こる擬縮退の効果を取り込んだ量子化学計算は、高い計算コストと考慮する電子配置の選択の難しさが問題であった。そのため、低コストかつブラックボックス的に静的電子相関を取り込める手法が求められている。また、現実的に即したシミュレーションをするには、溶媒分子や周辺環境をあらわに考慮する必要がある。そのようなモデルは非常に大規模なものとなり、通常の量子化学計算手法では、計算に時間がかかりすぎる。大規模電子状態計算手法に関する研究はこれまで多く行われており、さまざまな手法が開発されてきている。例えば、フラグメントに分割し、計算時間が系のサイズに対して線形に増加する程度まで高速化できる線形スケールリング法や計算時間のかかる積分をパラメータで置き換える半経験的計算手法などがある。先行研究では、線形スケールリング法と半経験的計算手法を組み合わせ、数万原子の超大規模計算を可能にしているが、用いているパラメータが複雑で扱える元素種が少ないという問題点があった。そのため、汎用的な超大規模計算手法が必要となっている。以上のように現在の量子化学計算の課題点は、大規模化と高精度化にある。本学位論文は全6章から構成されている。第1章は、序論として、上記で述べた内容について述べている。

第2章では、本学位論文で扱う手法の理論的背景について述べる。具体的にはブラックボックス的な静的電子相関計算法として、非制限 HF(UHF) 法と Hartree-Fock-Bogoliubov(HFB) 法について述べる。これらの手法は、対称性の崩れた波動関数を用いており、これがしばしば問題となる。これに対し、正しい量子数状態を得る射影法について述べ、具体的に UHF 波動関数に対して、射影を行う射影 UHF(PUHF) 法について述べる。また、大規模計算手法として、線形スケールリング法と半経験的手法について述べる。具体的には、線形スケールリング法の1つで巨大な系を小さなフラグメントに分割して扱うことで、計算を高速化する分割統治 (DC) 法について述べる。また、半経験的計算手法の中で、多くの元素に対してパラメータが用意され、汎用性の高い extended tight-binding(xTB) 法を扱う。

第3章では、ブラックボックス的に静的電子相関を取り込む励起状態計算手法の開発について述べる。HFB 法は、電子の生成・消滅演算子の線形結合で表現される準粒子を用いることで静的電子相関をブラックボックス的に取り扱える。本論文では、この HFB 法を励起状態計算に拡張した。また、時間依存方程式を実時間発展させて解く実時間 (RT) 法を採用した。しかし、数値計算の結果、時間発展中に電子数が変化してしまうことがわかった。そこで、正準基底を使い、時間発展中の電子数の期待値を保存する正準基底 (Cb-)TDHFB 法に着目した。Cb-TDHFB 法を用いることにより、電子数の変化が抑えられることがわかった。また、静的電子相関の効果である複数の電子配置から励起が確認できた。しかし、物理的に不自然な励起状態も現れた。これは、保存しているのは、あくまで電子数の期待値であり、波動関数が数演算子の固有状態でないことに由来するものだと考えられる。こ

のような異なる量子数状態の混入を防ぐ方法として射影法などが用いられている。本章で述べた手法は量子化学計算ソフトウェア GAMESS に実装し、数値検証を行った。

第4章では、ブラックボックス的に静的電子相関を取り込む大規模計算手法の開発について述べる。PUHF 法は UHF 法で崩れたスピン対称性を回復することにより、静的電子相関をブラックボックス的に取り込むことができるという利点があるが、その計算時間は系の大きさの3乗に比例して増大する。そのため、大規模計算は難しかった。そこで、PUHF 法と DC 法を組み合わせた DC-PUHF 法を開発し、大規模静的電子相関計算を可能にすることを目指した。まず、射影の効果が入った effective Fock 行列を DC 法のスキームでフラグメントに分割し、得られた local effective Fock 行列をそれぞれ対角化し、PUHF エネルギーを近似する手法を開発した。その結果、DC 法のバッファ領域を拡大することで PUHF 計算結果を再現することを確認した。これは、射影の効果が取り入れられた effective Fock 行列が疎であり、部分系ごとに扱えることを示している。次に、部分系ごとに射影を行い、全体の effective Fock 行列を近似する方法を開発した。数値検証の結果、同様にバッファ領域を広げれば、PUHF 計算結果を再現できることがわかった。これは、射影により得られる行列も疎性をもち、部分系ごとに扱えることを示している。この結果から、線形のコストで PUHF 計算を行えることが示唆された。本章で開発した手法は、量子化学計算ソフトウェア GAMESS に実装し、数値計算を行った。

第5章では、半経験的手法と線形スケールリング法を組み合わせた汎用的な超大規模計算手法の開発について述べる。DC 法は分子サイズに対して、計算コストが線形に増加する線形スケールリングを達成できる。しかし、積分計算に時間がかかる。先行研究では、積分値をパラメータで置き換える半経験的手法の1つである密度汎関数強束縛 (DFTB) 法と DC 法を組み合わせた DC-DFTB 法を開発し、数万原子を超える超大規模計算を可能にした。しかし、DFTB パラメータは元素ペアに対して用意する必要があり、扱える元素種が限られていた。本論文では、元素固有パラメータを用いることで、高い汎用性を達成した半経験的計算手法である GFN-xTB 法に着目した。DC 法と GFN-xTB 法を組み合わせた DC-xTB 法を開発し、汎用的な超大規模計算を可能にすることを目指した。エネルギー計算プログラムに加え、勾配計算プログラムを実装して、DC-xTB 計算で得られるポテンシャルを使用した量子 MD 計算も可能になった。数値計算の結果、DC-xTB 法は線形スケールリングを達成した。また、DC 法は各部分系ごとに独立して計算することが可能であるので、並列計算との相性が良い。本研究では、スーパーコンピュータ『富岳』を使った超並列計算によって、さらなる高速化が可能であることを確認した。本研究の計算は、先行研究で開発された DCDFTBK プログラムに DC-xTB スキームを実装した DCxTBMD プログラムを開発して、数値計算を行った。

第6章では、全体の総括と今後の展望について述べた。ブラックボックス的に静的電子相関を取り込んだ励起状態計算が可能となったが、異なる電子数状態の混入による影響が大きい。今後は、射影法を用いた励起状態計算手法の開発が考えられる。次に、大規模電子相関計算については、DC-PUHF 法では、静的電子相関を主に取り込んでいる。定量的な議論をするためには、動的電子相関の取り込みが不可欠である。そこで、PUHF 波動関数を参照として、摂動を加える PUMP2 法やクラスター演算子を用いる PUCC 法と DC 法を組み合わせることが考えられる。最後に、汎用的な超大規模計算手法については、開発した DC-xTB 法をタンパク質反応などに適用することが考えられる。今後、本研究の成果が大規模・高精度電子状態理論の発展に貢献することを期待する。