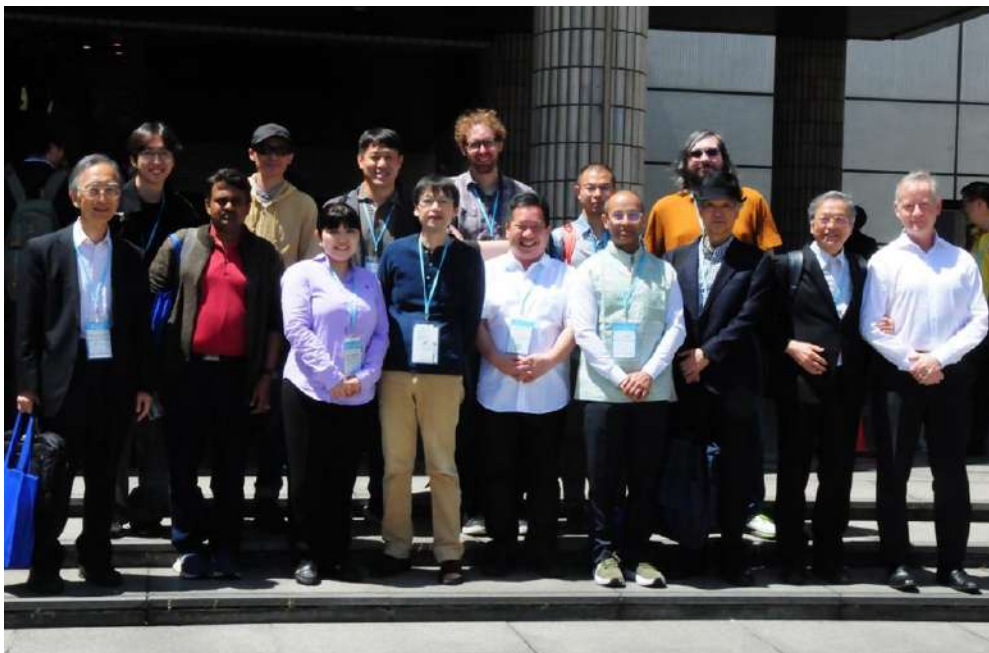


# 量子古典ハイブリッド計算のための量子化学

JHPC-quantumシンポジウム2025  
鉄鋼ビルディング 4階カンファレンスルーム  
2025年12月12日11:25–11:55

理化学研究所 計算科学研究センター  
中嶋 隆人

「富岳」のようなHPCを活用することで量子化学に基づいた理論分子科学の発展に貢献し、予測性を備えた理論分子科学を展開することで、構築した理論分子科学と「富岳」によって理論先導で様々な科学や社会問題の解決につなげる



### 2025年度チームメンバー

常勤：中嶋隆人, W. Dawson (~8.2025), S. Kedžuch, E. Xu, A. Sarmah, H. Pathak, S. Khire, 水流翔太, B. Cooper

客員：神谷宗明, J-W. Song, 村岡梓, 金子正徳, 榊茂好 (1.2026~)

## 達成目標

### 「次世代分子理論」をもとにした理論分子科学の革新

従来の分子理論が抱える問題点を克服し、ブレークスルーを達成することで、大規模で複雑な分子を高精度に取り扱える「次世代分子理論」を構築する

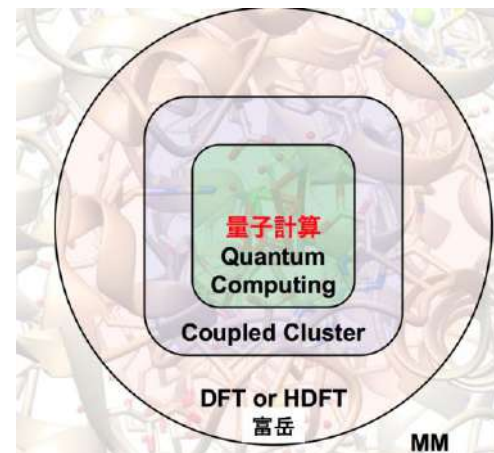
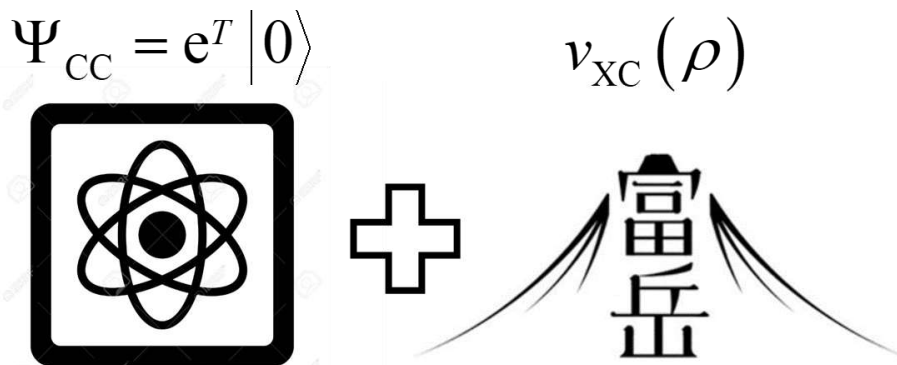
### 超並列環境に資する分子科学計算ソフトウェアの開発

「富岳」の能力を最大限に発揮できる理論分子科学の計算手法とその計算ソフトウェアNTChemを開発し、共用利用できるように整備・公開する

### 超並列環境でのマテリアルズ・インフォマティクスの確立

「富岳」によるハイスループット・シミュレーション技術や機械学習に基づいたマテリアルズ・インフォマティクス技術を確認し、ユーザーを先導する

- 材料設計・創薬において量子化学計算に基づく開発の効率化・加速化が望まれている。
- また、量子化学計算に基づいた学理解明は現象を理解する上で極めて重要。
- しかしながら、従来の量子化学計算の計算コストは分子サイズ( $N$ )に対して $N^4 \sim N!$ でスケールするため、対象とすることのできない分子系や化学現象が未だ多く残っている。
- 量子化学において、量子計算はこのような古典計算の持つ不利なスケーリングの問題を解決できる新しい計算パラダイムとして台頭してきている。将来的には量子計算により古典計算での量子化学計算の限界を突破することが期待されている。
- しかしながら、量子化学における量子計算はまだ初期段階で、今後10~20年は**量子計算と古典計算を融合利用**し、系 (分子, 波動関数) の重要部を高精度な結果を与える量子計算で取り扱い、残りの大部分を効率的だが近似的な古典計算で表現する領域分割法 (埋め込み法) に基づく**量子古典ハイブリッド計算**が最適。
- 量子コンピュータと「富岳」や「富岳NEXT」のような古典スーパーコンピュータを融合利用することで、従来は不可能な大規模分子に対する高精度計算を実現するのが今後10年のわれわれの目標。



- 一から設計して作った**国産**の**汎用**量子化学計算ソフトウェア
- ユーザーのニーズを反映した**コミュニティベース**ソフトウェア
- 既存ソフトウェアの持つ**多くの機能をカバー**し，既存ソフトでは使用できない**独自の理論手法**に基づいた量子化学計算ができる
- 他のソフトウェアよりも**高並列な計算機環境を有効に活用**することができる
- 既存ソフトウェアと比べて，**大規模で複雑な分子系の化学反応や物性値**を高速に，かつ高精度にシミュレーションできる
- **相対論の影響を考慮した計算が可能**で，**重原子分子系の化学反応や物性値**を精度良く計算できる

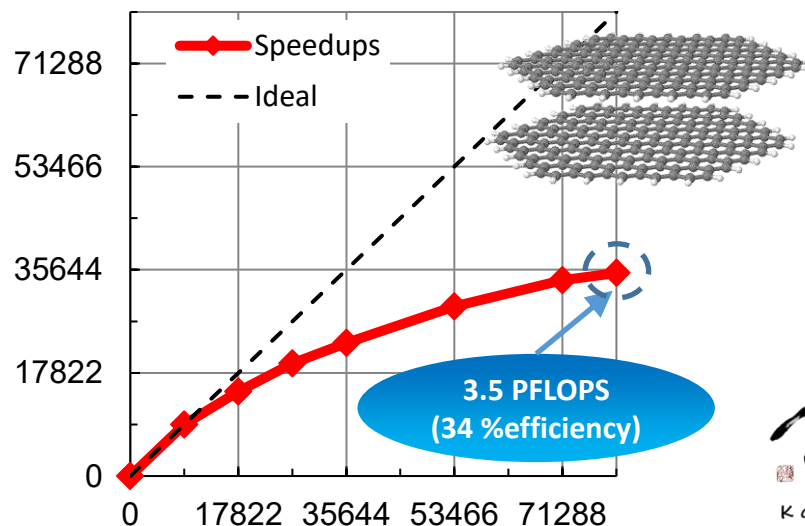
 NTChem

[http://molsc.riken.jp/ntchem\\_j.html](http://molsc.riken.jp/ntchem_j.html)

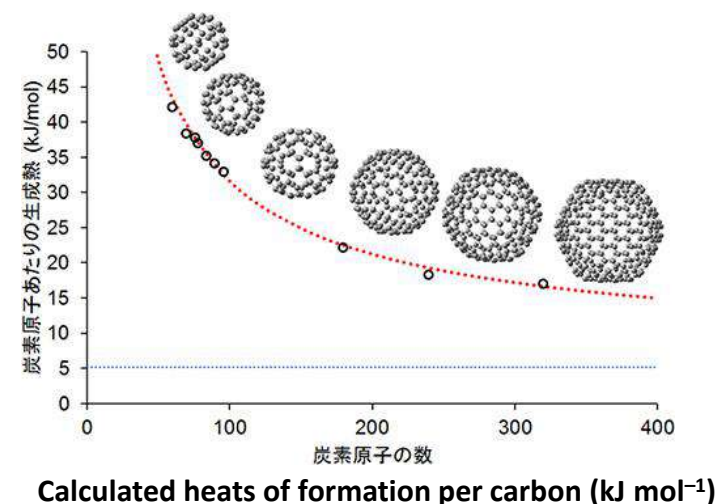
- HF法とDFT法に基づく**基底状態の電子状態**計算
- TDDFT法と遷移ポテンシャル法に基づく**励起状態の電子状態**計算
- GFC法, RIDFT法, DL-DFT法などによる**線形・低スケーリングDFT**計算
- PDM法や擬対角化法などの対角化フリー法による**低スケーリングSCF**計算
- CC法とQMC法に基づく**基底状態および励起状態の高精度電子相関**計算
- 高並列化RI-MP2法による**大規模分子の電子相関**計算
- 高次DK法やRESC法などに基づいたSO相互作用を含む**相対論的電子状態**計算とエネルギー微分計算
- QM/MM法やONIOM法などによる**巨大分子のモデル**計算
- 効率良い**化学反応経路**計算
- *ab initio***分子動力学法**計算
- NMR化学シフトや電子スピン共鳴などの**磁氣的性質**の計算
- MIO法やPIO法による**分子間相互作用解析**

**NTChemは並列計算により大規模な分子の  
量子化学計算ができる**

NTChemは多くの計算機能に対して数万ノード以上のコンピュータで高並列な量子化学計算が実現できるように設計・実装されている



京  
K computer



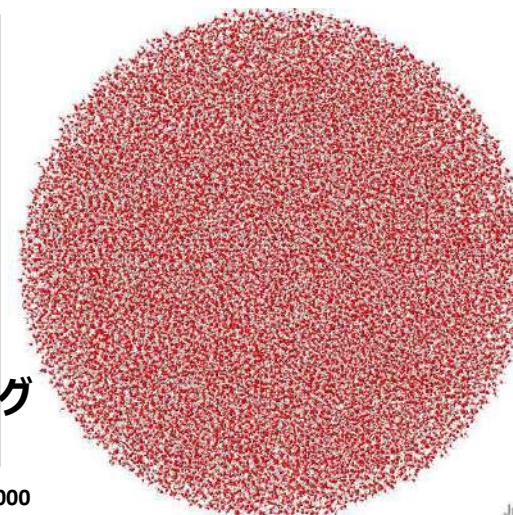
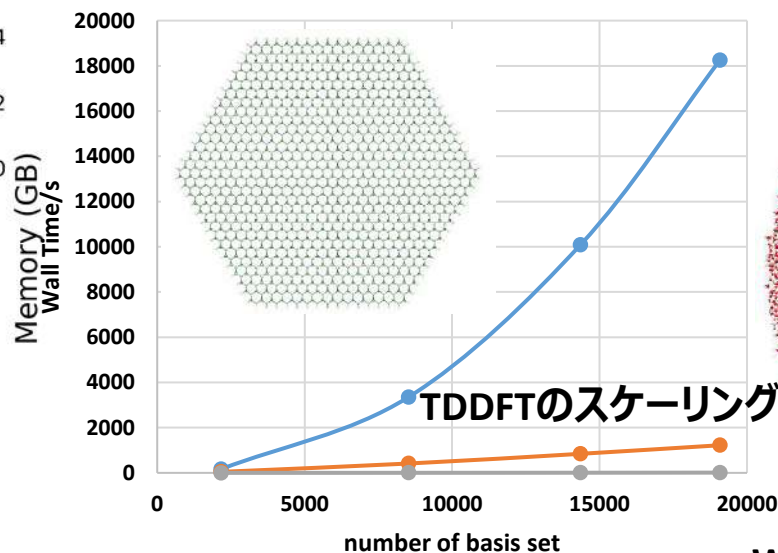
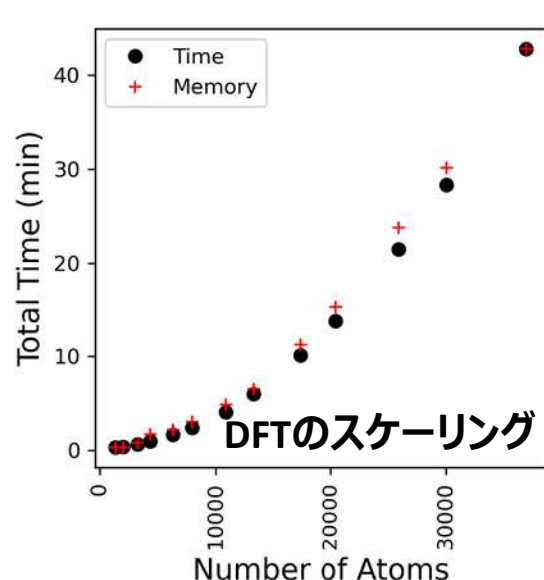
## MP2電子相関計算のための効率的な並列アルゴリズム

- 数万ノードでも良好なスケーリングを達成できる新たな並列アルゴリズムを提案することで、大規模な電子相関計算を実現。世界記録のMP2計算を「京」80,199ノード641,592コアを用いて実行、11分で計算完了。実行効率34%, 3.5PFOPS.
- 同じMP2アルゴリズムを用いることで、大規模フラーレンの生成熱を高い精度で予測。大規模なフラーレンが合成できれば、フラーレンとグラフェンの両方の特徴を示す新しい興味深い性質が現れることを理論的に示唆。

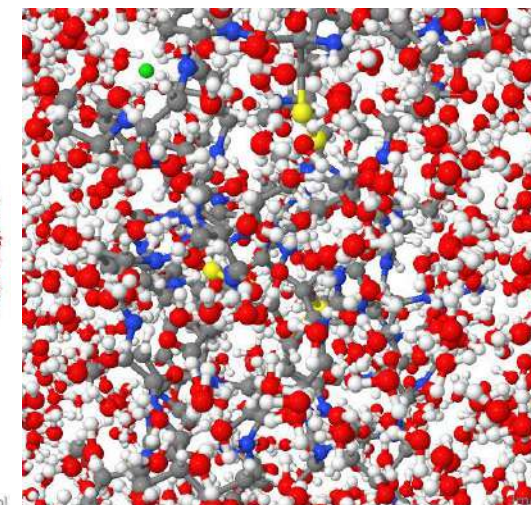


DFT計算およびTDDFT計算に対しても「富岳」で大規模計算を実現。

- 既存の量子化学計算ソフトは1,000原子程度の丸ごとDFT計算が「富岳」でも限度。
- 理由のひとつは、多くの量子化学計算ソフトでは計算に必要な全メモリをプロセス毎に分割 (分散メモリ化) できていないので、1プロセスに使えるメモリ量に計算規模が制限されるため。
- もうひとつの理由は、各プロセスが持つ異なったデータ構造に由来して不規則な通信が問題になるため。
- ひとつ目のメモリの問題を解決するため、**MPI/OpenMP並列**により各プロセスにメモリ分割し、さらに高並列環境向け疎行列ライブラリ**NTPoly**を使って**疎行列演算**することで使用するメモリを削減。
- また、通信の問題を解決するために、「富岳」で採用されている**Tofu高次元メッシュ/トーラスネットワークアーキテクチャ**を有効に活用できる**アルゴリズム**を設計。データを二次元に分散し、三次元目に複製する三次元分散アルゴリズムにより、高いパフォーマンスを実現。



Water cluster (138,948 atoms)



Crambin (8,539 atoms)

現在の最大計算は**138,948原子分子**、「富岳」8,192ノードを用いて3時間で計算実現

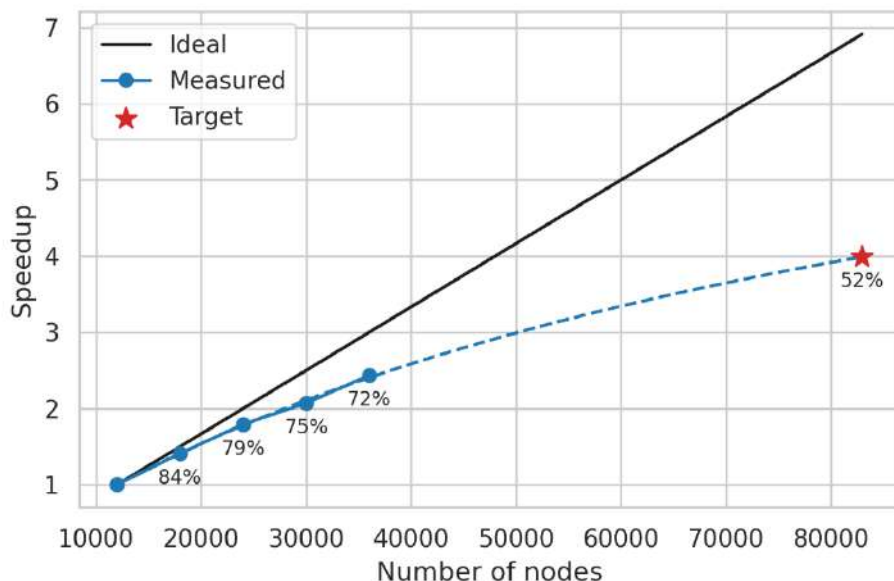


## 世界初の分散型CIベクトル格納による高効率SCI実装

- SCIは適切に重要な電子配置を選択することで精度を落とすことなくFCIレベルの計算を効率良く実現でき、強相関分子系を正確に記述する有望な手法の一つ。しかし、既存のSCI実装ではCIベクトルをストレージに複製して格納しており、これが適用できる問題サイズを制限している。

テンソル積ビットストリングSCI (TBSCI) E. Xu, W. Dawson, T. Nakajima, arXiv:2503.10335 (2025).

- このボトルネックを克服するため、**TBSCI**と呼ぶ高効率なSCI計算法を開発。
- TBSCIはテンソル積ビットストリング構造を利用してCIベクトルを分散ストレージに保存する初のSCI実装であり、数万ノード規模での実行時にもMPI並列通信の遅延を大幅に抑制する最適化や混合精度実装により高い並列性能を実現。



- TBSCIは「富岳」で2.62兆を超える配置関数によるSCI計算を実現しており、これまでの**世界記録を3桁以上上回る計算を達成**。
- TBSCIは**優れた並列性能**を示す。36,000ノードまでを使った「富岳」での計算で**71.7%の強スケーリング効率**を達成。
- 現在、効率良いSCI計算を実現するため、ビットストリング選択アルゴリズムを開発中。
- 将来的にGPUベースおよび量子-古典ハイブリッドでの計算アーキテクチャでの利用が期待される。

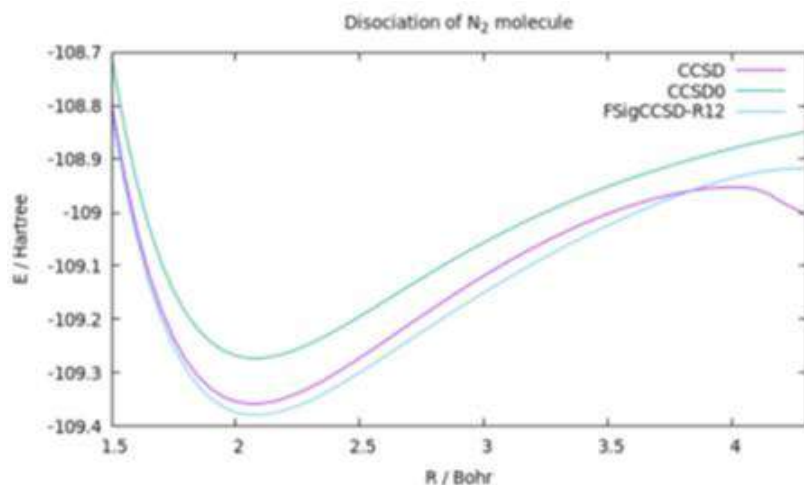
## CCSD0-F12 & FSigCCSD-F12

弱相関+強相関の両方を記述することが可能な単配置explicitly correlated coupled cluster法

spin-adapted singlet CCSD (Scuseriaグループ) のexplicitly correlated F12法への拡張

CCSD0-F12はCCSD-F12の三重項寄与を無視して導出

FSigCCSD-F12はCCSD0-F12で失われた寄与を回復するために段階的に三重項寄与を考慮



S. Kedžuch, T. Nakajima, in preparation.

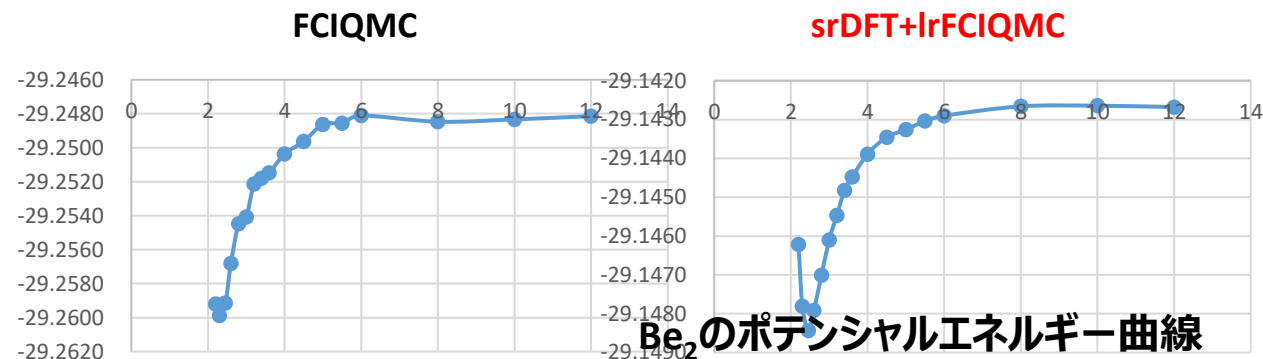
高精度な電子状態計算を実現

## 領域分割電子相関法

電子間距離の短距離と長距離領域に異なる相関法を適用することで両者の長所を維持し短所を軽減

### srDFT+lrFCIQMC

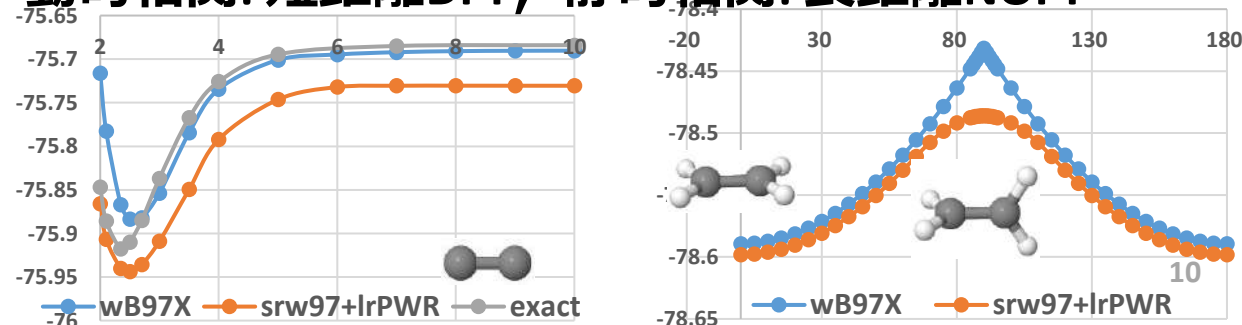
動的相関: 短距離DFT, 静的相関: 長距離FCIQMC



Be<sub>2</sub>のポテンシャルエネルギー曲線

### srDFT+lrNOFT

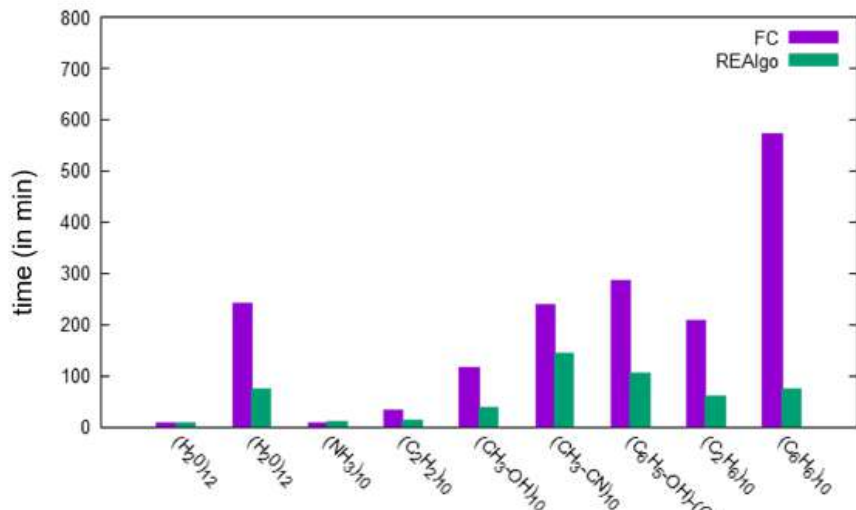
動的相関: 短距離DFT, 静的相関: 長距離NOFT



## REAlgo

大規模分子クラスターの原子に働く力を高精度かつ効率的に推定する計算スキーム

- 分子クラスター全体に対するHFエネルギー微分は近似せずに計算
- エネルギー微分の電子相関寄与に関しては、近傍のモノマーを考慮した中心モノマーに対してすべて計算し、その和として分子クラスター全体に対する寄与を近似的に評価。



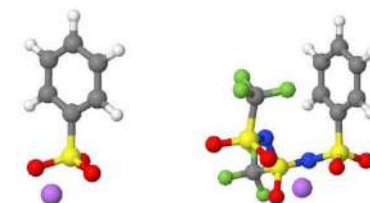
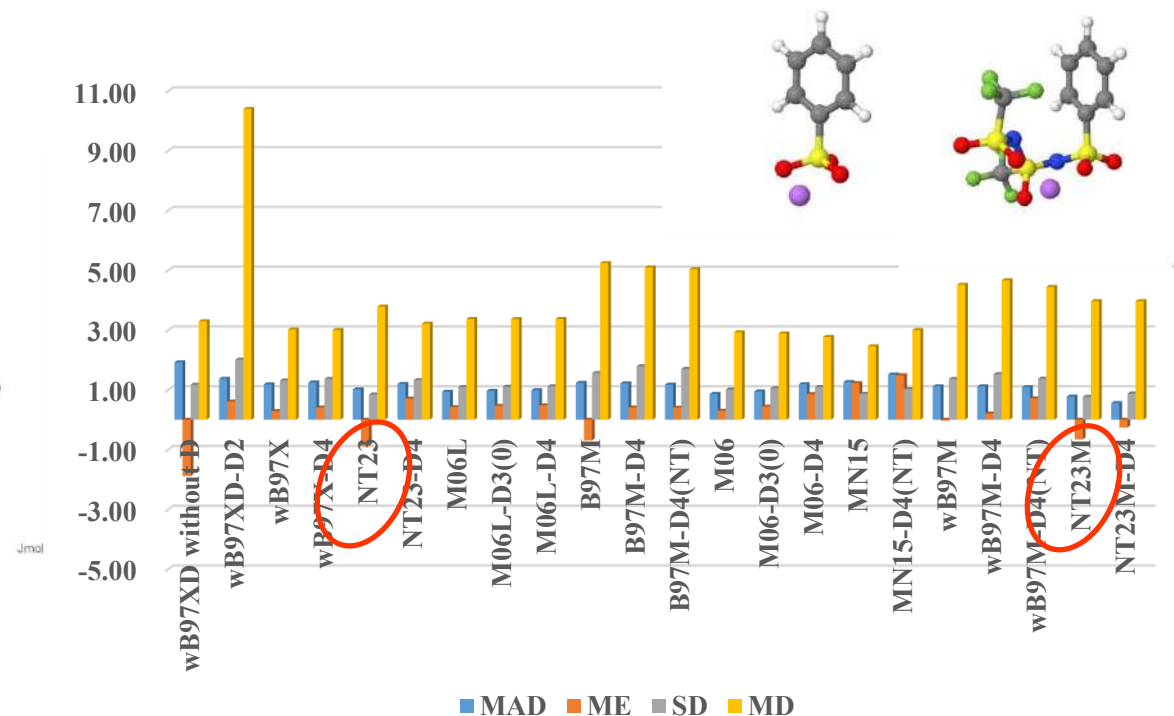
S. S. Khire, T. Nakajima, S. R. Gadre, JCP, 159, 184109 (2023).

大規模クラスターの安定構造を高速に推測可能

## NT23 &amp; NT23M

既存の汎関数を組み合わせることで新たに最適化したハイブリッド長距離補正GGAとmeta-GGA汎関数

多くの分子系に対して最良のDFT計算を実現。例えば、NT23M-D4は我々が構築した全固体電池カチオン-アニオンベンチマークセットを最もよく記述することが可能。



## 高次遷移状態理論

### 内殻電子励起・イオン化を高精度かつ効率的に推定

MAD from reference values for core excitations of the constituent elements of 40 organic molecules (eV)

MAD	carbon	nitrogen	oxygen
STP	1.428	2.172	2.511
<b>GTP3</b>	<b>0.247</b>	<b>0.505</b>	<b>0.747</b>

T. Nakajima, K. Hirao, B. Chan, JCP, 156, 114112 (2022).

## シフト遷移状態理論

### 典型的な分子に対して決定したシフト値による内殻イオン化ポテンシャルの近似補正法

Core ionization of thiophene (eV)

Method	$\Delta$ SCF	STS	Shifted STS (2)	Experiment
Hartree-Fock	2478.75	2478.74	-----	2478.4 (2477.6)
BH&HLYP	2477.78	2479.22	2477.91	
B3LYP	2475.84	2478.27	2478.01	
LC-BOP	2474.11	2477.42	2477.91	

K. Hirao, T. Nakajima, B. Chan, H. Lee, JCP, 158, 064112 (2023).

## EIOTC

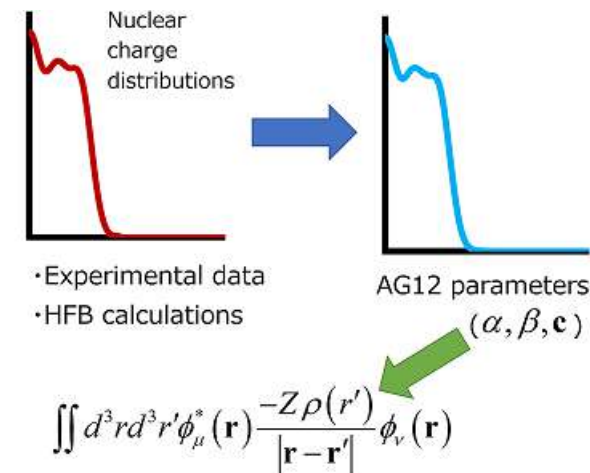
多電子Dirac-Fock演算子のユニタリー変換によって得られる4成分相対論的方法と同等の結果を与える**拡張無限次2成分 (EIOTC) 法**

$$\begin{bmatrix} h_+ & \cdot \\ \cdot & h_- \end{bmatrix} = U^\dagger \begin{bmatrix} V_{\text{ext}} & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & V_{\text{ext}} - 2c^2 \end{bmatrix} U.$$

N. Inoue, T. Nakajima, JCP, 158, 044103 (2023).

## AG12有限核モデル

原子核の電荷分布を高精度に表現する**新しい解析的有限核電荷モデル**



N. Inoue, T. Nakajima, JCC, 44, 1148 (2023).

**重原子分子の高精度計算を実現**

## 高精度な電子相関計算のための領域分割法

- 電子-電子相互作用の短距離領域では電子同士の衝突に由来する動的相関が支配的であるのに対し、長距離領域では電子状態の擬縮退に起因する静的相関が支配的であることが知られている。
- そのため、**短距離領域には動的相関を表現可能な電子相関法を、長距離領域では擬縮退を表現することができる電子相関法を用いたハイブリッド電子相関法**が電子相関を効率良く記述するために有望な方法になることが期待される。
- そのような方法は短距離領域と長距離領域に適用する電子相関法のそれぞれの長所を保持しつつ、短所を減らすことが期待できる。

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{LR}}$$

srDFT+lrFCIQMC

- 我々は**短距離部分にDFT、長距離部分にFCIQMCを用いた領域分割アプローチ**を最近提案し、さまざまな分子系に対して効率的かつ高精度な電子相関計算を実現できることを示した。
- その際、領域分割アプローチの枠組みの中でより高精度な相関計算を実現するために、短距離DFT計算に対してB97相関汎関数とB97M相関汎関数に基づいた新しい短距離相関汎関数 (**srωB97, srωB97M**) を開発した。



## 短距離部にDFT，長距離部にNOFTを用いた領域分割電子相関法

関連する方法: Rohr et al. PRA, 82, 052502 (2010), Ai et al. JPCL, 13, 1744 (2022).

### NOFT/DMFT (natural orbital/density matrix functional theory)

- NOFTでは1-RDMを基本変数として用いる。1-RDMは電子密度よりも電子構造に関するより多くの情報を内包しているため，NOFTはDFTよりも十分な交換相関効果を考慮することが原理的にできる。
- NOFT計算では**自然軌道**と**占有数**を用いてペア密度を近似する。例えば，power汎関数のペア密度は次のように書くことができる。

$$\rho_2^{\text{PWR}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \sum_{ij} (n_i n_j)^m \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_2) \chi_j^*(\mathbf{r}_2)$$

- 利点: 非整数の占有数を持つ自然軌道を使用するため，**静的電子相関**を表現できる。
- 欠点: これまでに提案されているNOFT汎関数はKS-DFT汎関数と比べると**動的電子相関を精度良く考慮することができない**。

電子相関の短距離領域と長距離領域にDFTとNOFTをそれぞれ適用することで，**動的相関と静的相関の両方を表現できる領域分割電子相関法を開発**

srDFT+lrNOFT

## ● srDFT+lrNOFTのエネルギー汎関数

$$E = E_{1e} + E_J + (E_X^{\text{srDFT}} + E_X^{\text{lrNOFT}}) + (E_C^{\text{srDFT}} + E_C^{\text{lrNOFT}})$$

- このエネルギー汎関数に対し自然軌道と占有数の両方に関して自己無撞着に最小化することで、基底状態のエネルギーを決定する。

srωB97+lrPWR

- 本研究では短距離DFTに**srωB97**を使用し、長距離NOFTにはpower汎関数の長距離部である**lrPWR**を採用。
- 従来のNOFT計算よりも高精度な計算を実現するために、**グローバル汎関数と領域分割汎関数のハイブリッド形式**を導出し、G2分子セットの熱力学特性と二原子分子のポテンシャルエネルギー曲線の形状を最も良く再現するようにパラメータを最適化した。

$$E_{\text{XC}} = (1 - a_X) \left[ E_X(\text{SR}, \omega_X) + E_{\text{HFX}}(\text{LR}, \omega_X) \right] + a_X E_{\text{HFX}}(\text{GL}) \\ + (1 - a_C) \left[ E_C(\text{SR}, \omega_C) + E_{\text{NOC}}(\text{LR}, \omega_C) \right] + a_C E_{\text{NOC}}(\text{GL})$$

## 特徴

- NTChemに実装，**高並列計算**により大規模分子に対する高速計算が可能。
- power汎関数は他のNOFT汎関数と比べて動的相関を記述するのには不十分だが，他のNOFT汎関数の計算コストが $N^5$ と高いのに対し $N^4$ の計算コストなので，sr $\omega$ B97+lrPWRの計算コストも $N^4$ で**DFTと同程度の低い計算コスト**を持つ。軌道と占有数の最適化を別々に実施するため，占有数の最適化の回数分（数~20回くらい）のプレファクターがかかる。DFTで使われる色々な線形スケールリング計算法を利用することができるので，低スケールリング計算が可能。
- エネルギー計算以外に**解析的エネルギー微分法**も実装しており，化学反応計算が可能。
- NOFTのSCF収束性の問題に対し，**二次収束SCF法**を適用することで収束性を向上。
- $\alpha$ スピン電子と $\beta$ スピン電子の数を保存させない**general unrestricted法**により，化学反応の途中でスピン多重度が増えるような計算が可能。
- また，その手法の拡張としてスピン・軌道相互作用を考慮した**2成分相対論的 non-collinear srDFT+lrNOFT**を開発。重原子分子に対して重要となる相対論効果を含んだ計算も可能。

## 鉄(II)ポルフィリンの電子状態

- 鉄(II)ポルフィリンの基底状態のspin状態が何であるかは長年の課題。
  - ・ 最近の実験では三重項が濃厚。
  - ・ 初期のHFとCIによる単配置計算では五重項が基底状態であるが、DFTやCCでは三重項が基底状態。
  - ・ 多配置計算では活性空間が小さいと五重項が基底状態だが、活性空間を大きくすると三重項が基底状態。一方でDMRG計算では五重項が基底状態。
  - ・ pair DFTやstochastic GAS計算では三重項が基底状態。
  - ・ 最近のPirisら (JCTC, 2023) のNOFT (PNOF5, PNOF7) 計算では五重項が基底状態、動的相関を補強したNOFT (NOF-MP2, GNOF) では三重項が基底状態。

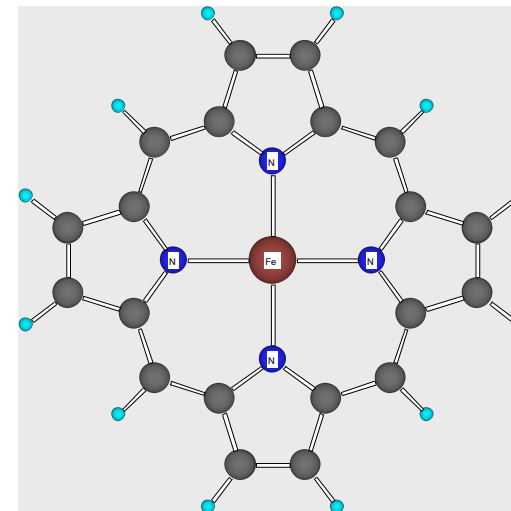


Table: Singlet-triplet and quintet-triplet adiabatic gaps (S-T and Q-T, respectively) for FeP (in kcal/mol)

	Basis (A)		Basis (B)	
	PNOF7s	GNOF	sr $\omega$ B97+lrPWR	sr $\omega$ B97+lrPWR
S-T	33	16	24	24
Q-T	-16	45	3	7

(A) cc-pVDZ (439 basis), (B) Sapporo-DKH3-TZP-2012 (1,077 basis)

- Pirisらと同じDZP基底関数と構造を使ったsr $\omega$ B97+lrPWR計算では三重項が基底状態となる。
- また、より大きなTZP基底と相対論効果を考慮した計算でも**三重項が基底状態**。

- Pirisらの論文によれば、彼らのNOFT(186e,465o)計算がこれまでの最大の強相関分子計算であるが、本研究の(186e,1077o)計算はそれを上回り、**過去最大の強相関分子計算**となる。

## $[M(\text{NCH})_6]^{2+}$ ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) の高スピン/低スピン状態間のエネルギー差

- 鉄とコバルトの二価ヘキサイトニトリル錯体 ( $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NCH})_6]^{2+}$ ) における高スピン/低スピンエネルギー差  $\Delta E_{\text{HL}}$  の高精度な見積りは挑戦的な量子化学計算の一つ。

Table: The HS-LS energy difference ( $\text{cm}^{-1}$ ) in the  $[M(\text{NCH})_6]^{2+}$  complexes ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ )

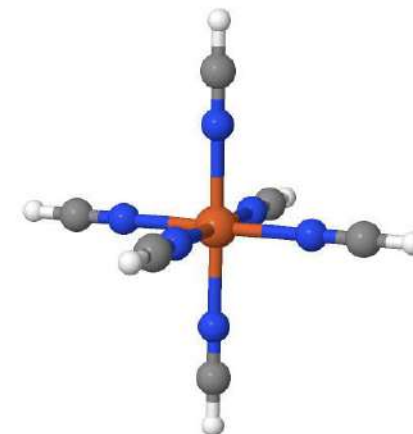
	$\Delta E_{\text{HL}}(\text{Fe})$	$\Delta E_{\text{HL}}(\text{Co})$	$\Delta E_{\text{HL}}(\text{Co}) - \Delta E_{\text{HL}}(\text{Fe})$
CCSD(T) (reference)	-2036	-3805	-1769
CCSD	-6867	-5999	868
BLYP	6282	2145	-4137
B3LYP (HF20%)	-1726	-2483	-757
B3LYP* (HF15%)	441	-1213	-1654
M06	-4789	-3467	1322
LC-BLYP	6877	2032	-4845
CAM-B3LYP	-2002	-2706	-704
$\omega$ P22 (srBLYP+IrPWR)	8899	1999	-6900
sr $\omega$ B97+IrPWR	-2049	-3766	-1717

- CCSD(T)による参照値がDakuら [JCTC, 8, 4216 (2012)] によって報告されている。

Fe:  $-2036 \text{ cm}^{-1}$ , Co:  $-3805 \text{ cm}^{-1}$  : 高スピンが安定

- CCSDは参照値を大きく過小評価。対照的に, pureなGGAとmGGAは過大評価するため, 高スピン状態が基底状態にならない傾向にある。ハイブリッドなGGAとmGGAは参照値を過大評価するものもあれば, 過小評価するものもある。

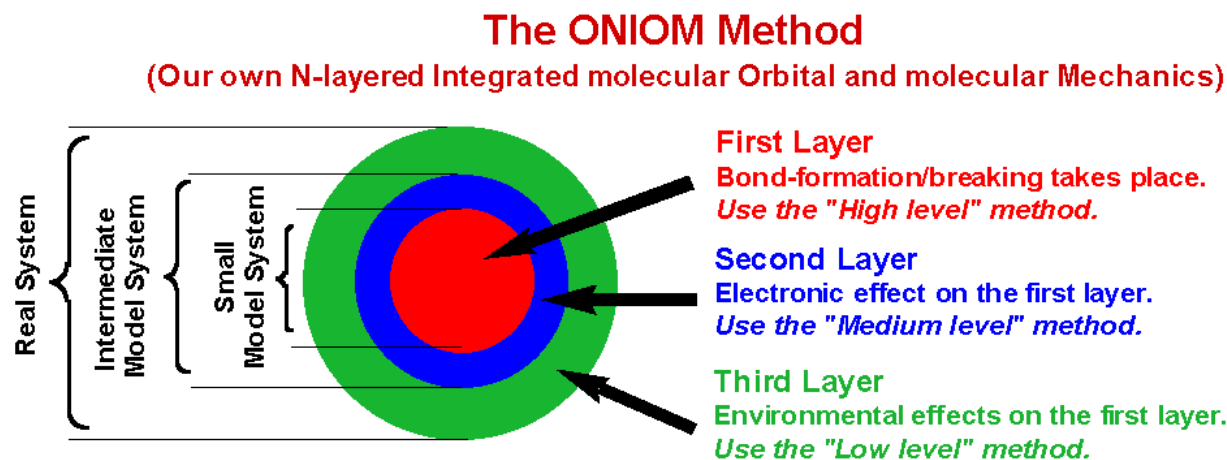
- sr $\omega$ B97+IrPWRは鉄錯体とコバルト錯体とも高スピン/低スピンエネルギー差を良く再現する。また, 両錯体のエネルギー差の差も参照結果を良く再現する。



sr $\omega$ B97+IrPWRにより, 効率的な電子相関計算を実現することができ, 高精度な結果を得ることが可能



- 古典計算の枠組みの中ですでに様々な領域分割法が提案されている
- 1. 全分子系のうち重要な領域は高精度に取り扱って、それ以外の領域は計算負荷の小さい計算方法で取り扱う：領域着目法
  - QM/MM法
  - ONIOM法
  - Embedded Cluster法
- 2. 全分子系を小さなフラグメントに分割してフラグメント計算の組合せから全系を計算する：分子フラグメント法
  - FMO法, MTA法
  - DC法, ADMA法



部分から全体へ

困難は分割せよ

- ターゲットはリアル系(R)に対する高レベル(H)の計算で, この計算は現実的には困難であることが前提
- リアル系に対する低レベル(L)の計算とモデル系(M)に対する高レベルと低レベルの計算は可能と仮定
- これらの計算可能な結果を使ってターゲットの結果を外挿的に得るのがONIOM法

## 2層ONIOM

$$E(H,R) = E(H,M) + E(L,R) - E(L,M) = E(L,R) + E(H,M) - E(L,M)$$

## 3層ONIOM

$$E(H,R) = E(L,R) + [E(H,M) - E(M,M)] + [E(M,Inter) - E(L,Inter)]$$

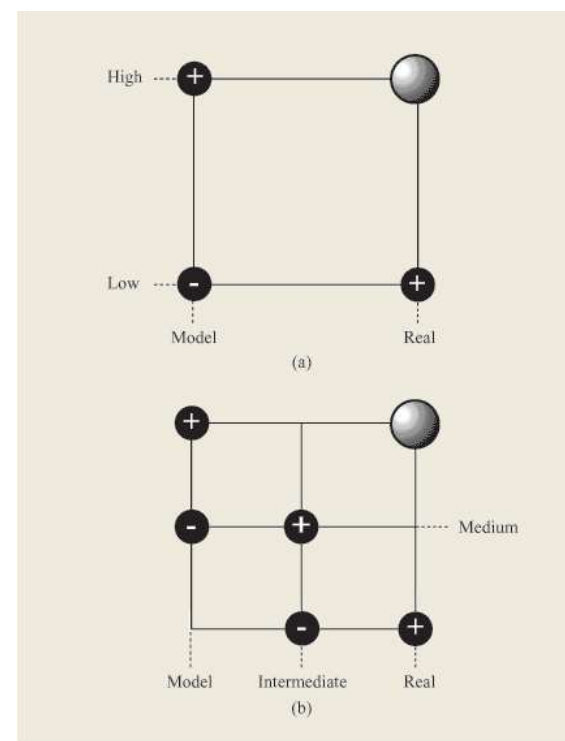
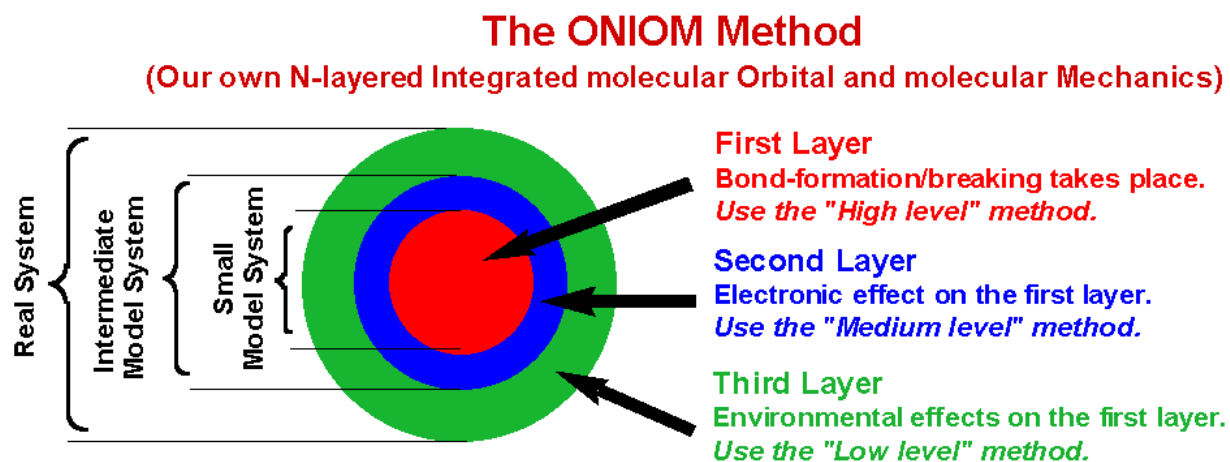


Figure 6

Schematic representation of (a) two-layer and (b) three-layer ONIOM extrapolation schemes.

- 分子全系を重なりを持った部分系に分割し，部分系の集合の計算結果を足し引きすることで全系の結果を求める分子フラグメント法の一つ
  1. 対象分子全系を重なりのある複数の部分系 (フラグメント) に分割
  2. それぞれの部分系の集合に対しエネルギーやエネルギー勾配の計算を実行
  3. cardinality表現を用いて，部分系の計算結果から全系のエネルギーやエネルギー勾配等を求める

$$E = \sum_i E^{f_i} - \sum_{i>j} E^{f_i \cap f_j} + \cdots + (-1)^{M-1} \sum_{i>j>k>\cdots} E^{f_i \cap f_j \cdots \cap f_M}$$

$f_i$ は*i*番目のフラグメント， $f_i \cap f_j$ は*i*番目と*j*番目のフラグメントの重なり部分に相当するフラグメント

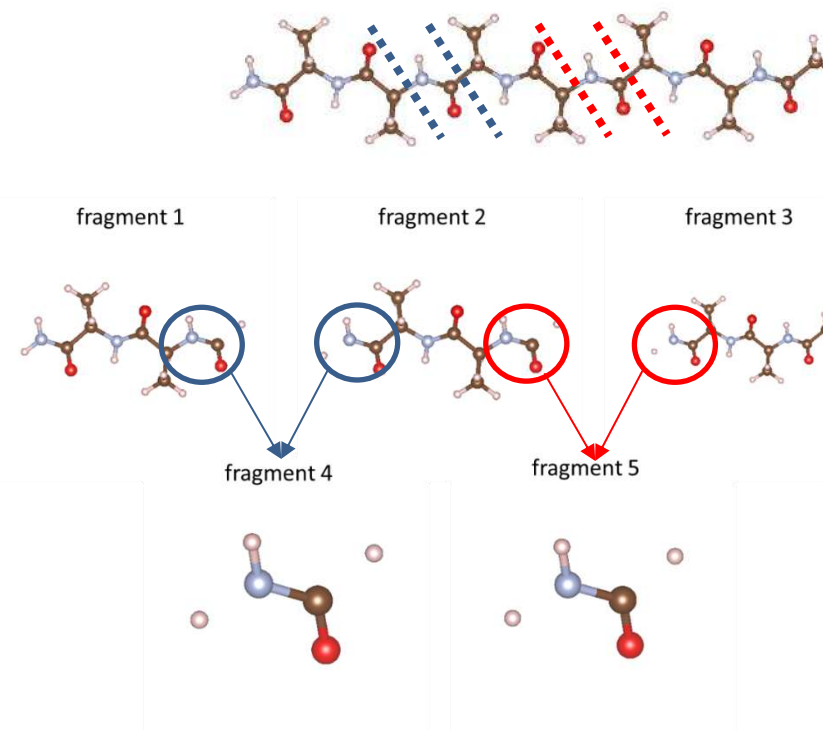
フラグメントの重なり具合によって負号の次数が変わるが，これを示すのがcardinality (集合に含まれる要素数) 表現

- 大規模な分子の量子化学計算を小さなフラグメント分子計算の組み合わせから計算

⇒  **$O(N)$ かつ高速な計算が可能**

- フラグメント計算は並列タスクとして個々に計算可能

⇒ **超並列計算機で高い並列性能を達成することができる**



## 領域着目法と分子フラグメント法をハイブリッドで利用する領域分割法

- 領域着目法としては**ONIOM**法, 分子フラグメント法としては**MTA**法を採用.

1. **ONIOM-MTA**アプローチ

- 通常のONIOMではリアル系(R)に対する低レベル理論+低レベル基底関数(L)の計算が可能であると仮定するが, 大規模分子系ではその計算すら困難となる場合がある.
- そのような場合, リアル系に対して分子フラグメント法を適用することが有効となる.

$$E(H,R) = E(L,R) + E(H,M) - E(L,M)$$

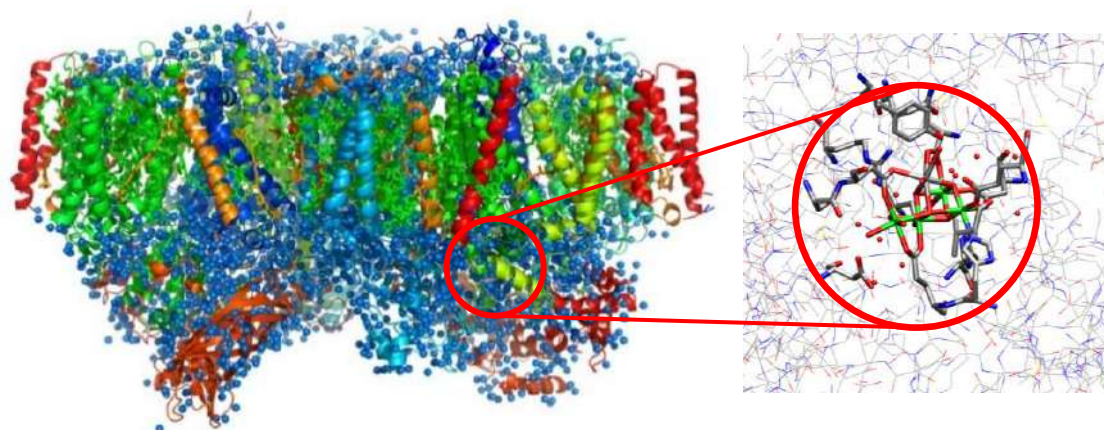
MTA

R: MTAによる全系計算

M: 部分系計算

H: 高精度な電子相関 + 高レベル基底関数

L: DFT/HF計算 + 低レベル基底関数



ONIOM-MTAは例えば光化学系IIのMn錯体計算に有効

従来のONIOMが抱える「リアル系計算の困難さ」を克服し, 大規模分子系に対して高精度かつ効率的な計算を実現可能

## 2. MTA-ONIOMアプローチ

- 分子フラグメント法では、フラグメントサイズが大きい場合には精度は高いが、計算負荷が増大。一方、フラグメントサイズが小さい場合には計算効率向上するが、相互作用近似の誤差が蓄積し、精度が低下。
- MTA-ONIOMでは、低レベル理論+低レベル基底関数(L)による大フラグメント全系計算(R)と小フラグメント全系計算(M)、さらに高精度電子相関+高レベル基底関数(H)による小フラグメント全系計算を組み合わせて、これらの結果から大フラグメントを高精度電子相関+高レベル基底関数で計算した場合の結果をONIOM外挿により推定。

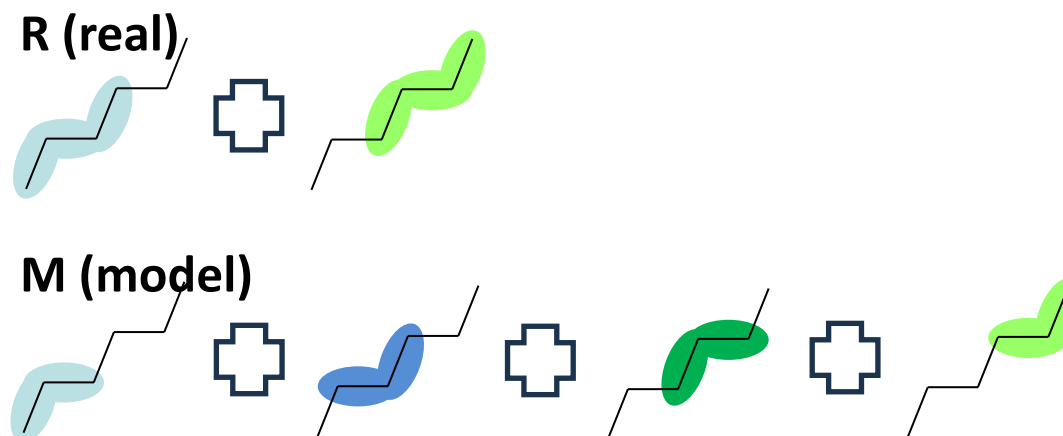
$$E(H,R) = E(L,R) + E(H,M) - E(L,M)$$

R: 大フラグメントを使った全系MTA計算

M: 小フラグメントを使った全系MTA計算

H: 高精度な電子相関 + 高レベル基底関数

L: DFT/HF計算 + 低レベル基底関数



小フラグメントMTAの効率性を維持しつつ、大フラグメントに相当する高精度情報を再現し、フラグメントサイズ縮小による精度低下を系統的に改善することが可能

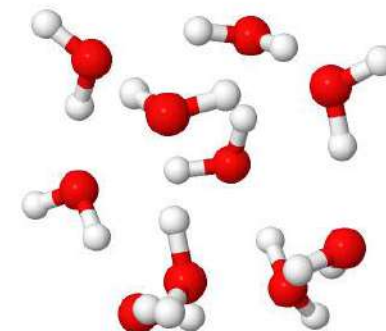


## 水分子間の相互作用エネルギー

- 水クラスターは水分子が水素結合で結びついてできる集合体。水素結合は弱い相互作用であり、その相互作用エネルギーを理論的に評価するためには高精度な電子相関法に基づいた量子化学計算が必要である。大規模な水クラスターに対してはそのような計算は困難。
- MTA-ONIOMの有用性を示すため、水10量体の相互作用エネルギー [ $\Delta E = 10(\text{H}_2\text{O}) - (\text{H}_2\text{O})_{10}$ ] を計算。
- 計算方法: R: 全系MTA計算 (最大フラグメント: 5水分子), M: 全系MTA計算 (最大フラグメント: 4水分子), H: MP2/def2-TZVPD, L: DFT (NT23)/def2-SVP

Table: Interaction Energies of Water Decamer Cluster (in kcal/mol)

High:Model	Low:Real	Low:Model	MTA- ONIOM	MTA High:Real
92.9	146.6	141.8	97.9	96.4



- DFTを用いた結果 (LRとLM) は参照となるMTA計算の結果と比較して相互作用エネルギーを大きく過大評価する。
- 一方、MTA-ONIOMにより得られた相互作用エネルギーは参照値と良く一致しており、MTA-ONIOMが大規模分子の高精度計算に対し有望な計算法になることがわかる。

# テストユーザープログラムの課題

研究実施期間：2026年1月-6月

課題名：量子・古典ハイブリッド法を用いた鉄含有ガラスの励起状態の研究

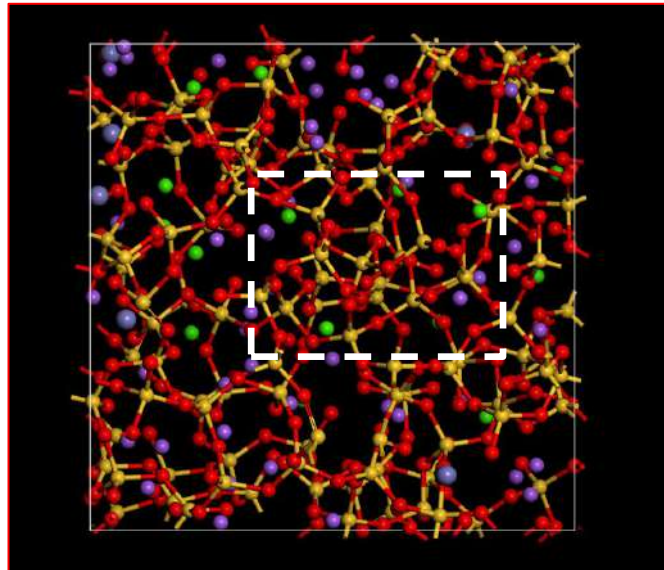
参加機関：AGC株式会社、理研RCCS

ガラスのバルク（数千原子）

モデル化（数百原子）

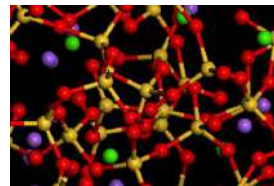
活性部位（～10原子）

MD計算(数千原子)



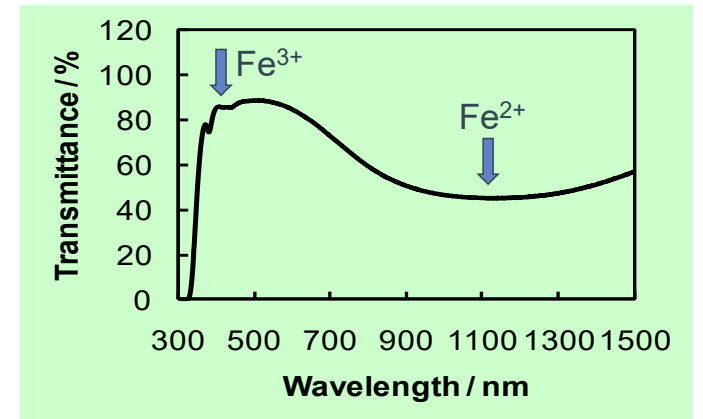
今回は価電子  
励起に絞る

クラスターモデル  
(数百原子)



価電子励起  
(数百原子)

内殻励起  
(数百原子)



古典計算機

AGC:Matlantis MD

古典計算機

理研+AGC : ONIOM-MTA

量子・古典計算機

AGC:VQEベース

量子・古典計算機

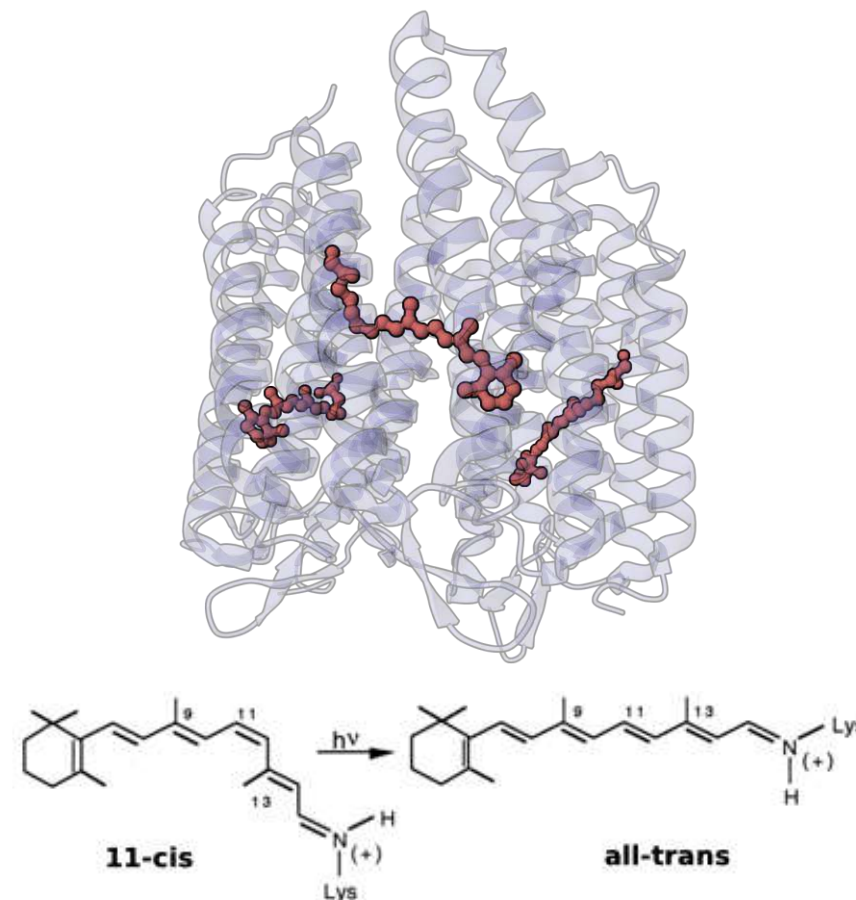
AGC:QSCI

## Quantinuum社と理研の共同研究

K. Yamamoto, R. Masui, M. Tsuji, M. Sato, P. Schow, L. Heidemann, M. Burke, P. Seitz, O. Backhouse, J. W. Pedersen, J. Children, C. Holliman, N. Lysne, D. Okuno, S. Sivarajah, D. M. Ramo, A. Chernoguzov, R. Duncan

目的

- 生体分子の化学反応 (例: 酵素反応, 光異性化など) を高精度にシミュレーションするには, 活性部位での強い電子相関と, タンパク質などの大規模な環境の影響を同時に扱う必要がある.
- DFTは大規模分子に対し計算効率が高い一方で, 強相関の記述には限界がある. 多配置電子相関法 (例: CASCI) は強相関に有効だが, 古典計算では適用可能な系のサイズに制約がある.
- これらの問題を解決するため, **領域分割法**を適用することで, **量子計算を活性部位の高精度計算に導入し**, HPCによる**古典計算と量子計算を組み合わせたハイブリッド計算ワークフロー**を構築・実証する.
- 特に, **レチナールの光異性化反応**を対象とし, 構造変化に伴う基底・励起状態における電子相関の変化を量子古典ハイブリッド計算で記述することを目指す. レチナールは視覚の初期過程を担う代表的な光応答分子であり, その異性化は二重結合の回転を伴うため, 特に回転途中の構造では強相関が顕著.



## 計算方法

### 量子-古典ハイブリッドONIOM法

- リアル系: レチナールをカーボンナノチューブに結合させた系 (生体系を模倣), モデル系: レチナール
- 高レベル: CASCI(8e,8o)/6-31G(d,p), 低レベル: CIS/RHF/6-31G(d,p)

### 量子アルゴリズム: TE-QSCI法

- 従来のQSCIではVQE回路を用いて配置 (Slater行列式) をサンプリングし, 部分空間ハミルトニアンを構築して古典的に対角化. 一方, 本研究では**時間発展型TE-QSCI**を採用し, 古典的に得られた初期状態から時間発展を行うことで, **より広い配置空間を効率的に探索**.
- 初期状態として古典的に得られたCASCI(6e,6o)波動関数を用い, より大きな活性空間(8e,8o)のハミルトニアンに基づく時間発展を行うことで, 初期の配置空間の外にある配置を探索.
- S0, S1, T0の各状態に特化した初期状態を用い, 複数の時間ステップで時間発展を行うことで, それぞれの電子状態における重要な配置を効率的に抽出.
- 測定後のビット列は電子数およびスピンに対する保存条件を満たす配置のみをポストセレクトし, 部分空間ハミルトニアンの構築に使用.

### ハードウェアとワークフロー

- HPC側: 「**富岳**」と**NTChem**で古典的電子状態計算 (96ノード使用), 量子側: 「**Reimei**」でTE-QSCI回路を実行.
- 量子回路: Iceberg符号  $[[18,16,2]]$  で論理量子ビットを符号化し, エラー検出付きで測定.
- 統合: **Tierkreis**ワークフローを用いた疎結合型のハイブリッド計算.



## 計算結果

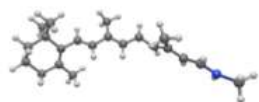
### ONIOMによる環境効果

- CNT環境により, cis体が安定化し, trans体は立体障害により不利に.
- 円錐交差点 ( $TS^*$ ) のエネルギーも環境により変化するが,  $S_0$ と $S_1$ の両方に影響するため, 励起エネルギー差は大きく変わらない.

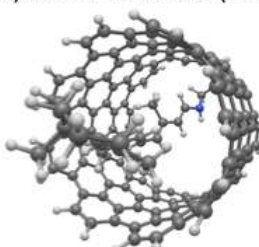
### 励起エネルギー

- TE-QSCIはCASCI(6e,6o)で捉えられなかった配置を高確率でサンプリング (右図).
- TE-QSCIの励起エネルギーは参照値CASCI(8e,8o)に近づいており, 初期状態のCASCI(6e,6o)の結果を改善.
- **TE-QSCIが配置空間の拡張による電子相関の記述を効果的に補完していることを示しており, 量子計算の有効性を実証.**

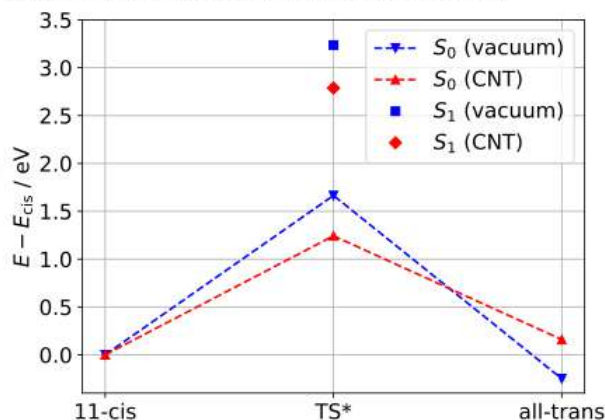
(a) vacuum



(b) carbon nanotube (CNT)



(c) Potential energies w/ and w/o environment



$TS^*$ における励起エネルギー (eV)

Method	active space	$T_0$	$S_1$
CASCI	(2e,2o)	2.24	2.28
CASCI	(6e,6o)	1.44	1.48
TE-QSCI	(8e,8o)	1.23	1.27
CASCI	(8e,8o)	1.26	1.29

