

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「シミュレーション技術の革新と  
実用化基盤の構築」  
研究課題「グリッド技術を用いた  
大規模分子シミュレーションプログラムの開発」

## 研究終了報告書

研究期間 平成15年10月～平成21年9月

研究代表者:長嶋 雲兵  
( (独)産業技術総合研究所  
計算科学研究部門 主幹研究員)

## § 1 研究実施の概要

### 1. 研究概要

近年の分子シミュレーション技術の高度化により、新規物質設計・製造における開発時間の短縮等による収益率の向上が期待されている。また、生体分子や遺伝子分野においても、分子シミュレーションによる遺伝子治療の活性化や医薬品開発の低コスト化が期待されている。分子レベルの現象の高精度な解析のためには、分子シミュレーションの一つである量子力学に基づく分子軌道(MO)法が有用である。しかしながら従来のMO計算法では、生体分子のような大規模系への適用が困難であった。我々が開発したFMO-MO法では、北浦らのFMO法を利用することで、従来法に比べ高速なMO計算が実現できる。

本研究では、大規模分子に対するMO計算に向けて

- 1) 大規模並列FMO-MO計算プログラムの開発、
- 2) 大規模行列に対する並列対角化手法(櫻井・杉浦法)の開発
- 3) 超大規模計算に向けたプログラムのグリッド化
- 4) 高精度計算手法の開発と応用

を中心に研究を行ない、大規模タンパク分子に対するFMO-MO計算を実行した。

本研究により、生体系やナノサイズの系の現象の理解が格段にすすむばかりでなく、分子シミュレーションの可用性の拡大が加速され、新規材料開発や創薬の効率を上げることが期待される。

### 2. 研究実施内容

金属クラスターやタンパク質等の大規模分子系のために取り扱える系のサイズ拡大とパラメータの網羅的探索を可能とする分子シミュレーション環境の構築をめざし、グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発を行った。

具体的研究項目は以下の5項目であった。① FMO-MO 計算プログラムの開発とグリッド化、② 大規模 FMO-MO 計算の実行、③ 射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法の開発、④ポテンシャル面探索分散処理システムの設計、⑤プロトンの波動性を考慮した方法(MC\_MO 法)のFMO法への導入。以下それぞれの項目についての成果を簡単にまとめる。

#### ① FMO-MO計算プログラムの開発とグリッド化

FMO-MO法では、(1)FMO計算、(2)フォック行列生成、(3)対角化を順に実行する。

(1) FMO計算:FMO計算が可能なプログラムとして既にABINIT-MP、GAMESS等が公開され、広く利用されている。我々はこれら(ABINIT-MP, GAMESS)の出力部分を修正し、FMO-MO計算に対応させた。

(2) フォック行列生成:大規模フォック行列の生成では、並列化による計算時間の削減、メモリ使用量の削減が重要となる。我々は均一な負荷分散を実現する並列計算手法を新たに開発した。この並列化方法は広域ネットワークを利用するグリッド化を視野に入れた、階層的な動的負荷分散手法である。環境に適したグリッド技術としてNinf-Gを採用し、Ninf-Gの持つGridRPC並列化とPCクラスタ内のMPI並列化を組み合わせたGridRPC/MPIハイブリッドモデルを利用する大規模並列計算を実現した。大規模FMO-MO計算の実行

(3) 対角化: ScaLAPACKによる対角化に加え、後述する櫻井・杉浦法による対角化を実装した。

#### ② 大規模FMO-MO計算の実行

これまでは計算量やメモリ使用量から不可能であった大規模分子シミュレーションが、①で開発したFMO-MOプログラムを用いることにより可能になった。本プロジェクトで実行した主な大規模FMO-MO計算としては(1)上皮成長因子受容体(EGFR)二量体(分子標的抗ガン剤の開発)、(2) Lysozyme(植物性細菌の細胞壁を壊し殺菌作用のある酵素)、(3) DNAの電子状態計算などがある。これらは、通常の計算機では数ヶ月の計算時間を要するが、本システムでは1日程度で可能である。また現在、これらよりも大きな光合成系のFMO-MO計算も実行中である。

### ③ 射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法の開発

大規模一般化固有値問題のグリッド環境向きの並列分散処理技法の開発とその実装を行い、大規模系の非経験的分子軌道計算とそれを基づく分子動力学計算のための新規計算技法ならびにプログラムの開発を行った。

我々が開発した解法は、周回積分を用いて部分空間を直接生成するため高い並列性をもつ。このため、超並列計算環境や広域分散環境を前提とした新たな固有値解法の提案が可能となった。このような分散計算環境で高い並列性をもつ固有値解法はこれまで提案されておらず、独創性が高い。

分子軌道計算で現れる行列は非零要素数が非常に多く、従来広く用いられてきた疎行列向きの解法が有効でない場合が多い。また、広域ネットワークを介した分散計算環境ではデータ転送が大きな問題となる。このような問題点をふまえ、分子軌道計算で高い性能を持つ技術を新たに提案・開発した。具体的には、部分空間への直交射影やブロックアルゴリズム、部分空間次元数の選択など櫻井-杉浦法の安定性向上のための技術、Fock 行列で高い性能を発揮する新たな前処理法やオーダリングによる高速化のための技術、GridRPC と OpenMP/MPI のハイブリッド実装などの並列効率向上のための技術などが挙げられる。

さらに、実用性を高めるために、近似行列に対する代数的部分構造化法を用いた領域推定法や、シルベスター慣性則を用いた固有値番号の推定を可能とした。これは部分的に固有値を求めても最小固有値からの番号がわかり、分子軌道のような特定の軌道が重要な場合に有効である。

本研究は固有値解法という極めて一般性の高い課題を扱っているため、その理学・工学分野への波及効果は大きい。グリッド環境で性能を発揮するように設計された本方法は、次世代のペタフロップス級の計算機環境においても高いスケーラビリティが予想される。

### ④ ポテンシャル面探索分散処理システムの設計

未知分子の理論的予測、実験サイドへの相補的な示唆などのために、高精度な *ab initio* 分子軌道法による理論計算は重要である。本研究では、分子のポテンシャルエネルギー面をグリッド技術を用いて効率よく探索し、分子定数の超精密計算を実現する環境を開発した。分子を構成する原子数を  $N$  とすると分子の構造パラメータが作るポテンシャルエネルギー面は  $3N-6$  次元の超平面となるが、ポテンシャルエネルギー面上の各点は独立であるのでパラメータによる並列性を利用することができる。そのためグリッド上で効率の良い分散処理が可能である。

本研究で開発したシステムを用いて電子相関を考慮した高精度な分子軌道法によるポテンシャル面探索を実行し、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoH などについて、分光精度の予測を得ることができた。

### ⑤ プロトンの波動性を考慮した方法(MC\_MO法)のFMO法への導入

水素結合系やプロトン(水素)移動反応など、水素(H)と重水素(D)の違いが引き起こす同位体効果は、水素結合が重要な役割を担っているタンパク質などの生体内分子の機能解明に向けて、水素・重水素置換に伴う構造の安定性や反応性、溶媒( $H_2O$  や  $D_2O$ )との相互作用に関する詳細な実験的な解析が盛んである。しかしながら、現在の計算科学的手法では、原子核の量子効果を直接考慮することは困難である。

我々は、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンやデュートロンなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC\_MO)法を開発している。生体内分子における同位体効果の解析を実現するために、巨大分子系に対する同位体効果解析法確立に向けて、フラグメント分子軌道(FMO)法とMC\_MO法に基づいたFMO-MC\_MO法を開発した。さらにFMO-MC\_MO法による定量的な大規模生体分子の取り扱いを見据えて、密度汎関数理論(DFT)により多体効果を評価したMC\_DFT法の開発を行った。また、実験と直接比較し得る解析手法の確立を目的に、核の波動的性質を顕に考慮した、分子の磁化率および磁気遮蔽定数の解析手法の開発を行った。

タンパク質のプロトタイプとして取り扱ったグリシンポリマーに対するFMO-MC\_MO計算では、MC\_MO法同様にH/D置換に伴う構造変化を再現することができた。また、水素結合部分を含む

だフラグメント間相互作用エネルギーはHよりもDのほうが小さく、重水素置換によって水素結合が弱くなっていることがわかった。次に、MC\_DFT 法においては、小分子に対して精密計算を再現することに成功した。さらに分子の磁気遮蔽定数を算出するルーチンを作成した。核の量子効果を含めることにより、通常の MO 法に較べて、磁気遮蔽定数が小さくなることが解った。また重水素置換により、軽水素の磁気遮蔽定数よりも大きくなるといった、顕著な H/D 同位体効果を得ることに成功した。

## § 2 研究構想及び実施体制

### (1) 研究構想

研究計画時に目指した目標は、グリッド計算環境における大規模分子に対する MO 計算に向けて

- 1)大規模並列FMO-MO計算プログラムの開発、
- 2)大規模行列に対する並列対角化手法(櫻井・杉浦法)の開発
- 3)超大規模計算に向けたプログラムのグリッド化
- 4)高精度計算手法の開発と応用

を中心に研究を行ない、グリッド計算環境で大規模タンパク分子に対する FMO-MO 計算を実行し、その有効性を示すことにあった。

そのため、大規模分子軌道計算の経験を持つ産総研の長嶋雲兵と大規模一般固有値問題の新解法を提案した筑波大の櫻井鉄也および核の波動性をあらわに考慮した分子軌道計算法を提案している横浜市大の立川仁典の3名を中心とする3つの研究グループを作り、そのグループの高い独立性を保ちつつ、緊密な関係を維持する研究体制を構築して研究を進めることとした。5 年の内 3 年目に内部的および外部的な中間評価を経て研究計画変更の可能性もあると覚悟していたが、研究はほぼ計画どおり、順調に行われた。

それぞれの研究グループの役割は、長嶋グループ：グリッド計算環境下での FMO-MO 法の開発とポテンシャル面探査分散処理システムの開発、櫻井グループ：グリッド計算環境下での射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法の開発、立川グループ：プロトンの波動性を考慮した方法(MC\_MO 法)の FMO 法への導入である。

### (2)実施体制

グループ名	研究代表者又は主たる共同研究者氏名	所属機関・部署・役職名	研究題目
長嶋グループ	長嶋 雲兵	産業技術総合研究所計算科学研究部門主幹研究員	1) FMO-MO 法の開発 2) FMO-MO 計算プログラム GFMO-MO の開発と評価 3) ポテンシャル面探査分散処理システムの開発
櫻井グループ	櫻井 鉄也	筑波大学大学院システム情報工学研究科教授	射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法の開発
立川グループ	立川 仁典	横浜市立大学大学院国際総合科学研究科教授	プロトンの波動性を考慮した方法(MC_MO 法)の FMO 法への導入

### § 3 研究実施内容及び成果

#### 3.1 産業技術総合研究所 長嶋グループ

##### (1)研究実施内容及び成果

長嶋グループの具体的研究項目は以下の3項目であった。「FMO-MO 計算プログラムの開発とグリッド化」、「大規模 FMO-MO 計算の実行」、「ポテンシャル面探索分散処理システム的设计」。以下にはまず①として、FMO-MO 法について説明を行った後、それぞれの項目の成果を②～④としてまとめた。

##### ① FMO-MO法

FMO-MO 法は2002年に稲富らが提案した方法である。この方法では、FMO法で得られた電子密度を用いて Fock 行列作成&対角化を行い、エネルギーや分子軌道、電子密度などを得ることが可能である。FMO法の電子密度がよい近似電子密度であるため、得られたエネルギーや分子軌道、電子密度などもまたよい精度を持つことが、本プロジェクトにおいて確認されている。

##### FMO法の計算手順



##### FMO-MO法の計算手順

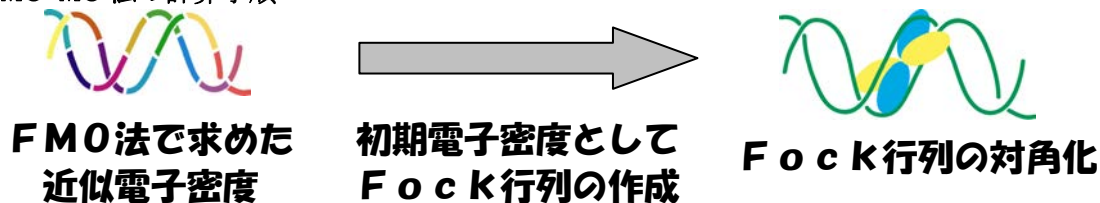


図 3.1-①-1 FMO法(上図)およびFMO-MO法(下図)の計算手順。

FMO-MO法の最も大きな特徴は、FMO法では得られない分子全体に広がった軌道が得られることである。FMO法では分子を分割するため、得られる分子軌道はフラグメント、もしくはフラグメントペアに局在化した分子軌道であり、分子全体に広がったようなMOを得ることができない。そのため、そのようなMOが必要な場合には、FMO-MO法による追加の計算が不可欠である。

FMO-MO法のもう一つの特徴は、得られた分子全体に広がったMOを用いて計算することにより、より高精度の物理量が得られることである。その一例がエネルギー計算である。FMO-MO法によって得られた電子密度を用いてエネルギーを計算すると、FMO法に較べてより高精度のエネルギーを得ることができると報告されている。そのため、FMO法より高精度のエネルギーが必要な場合は、FMO-MO法を用いることができる。この計算は実際にはFMO-MO法において2回の繰り返し計算を行っているが、エネルギーのみが必要な場合は最後に行われる対角化の計算は本来不要となる。

FMO-MO法においては、計算量の減少やプログラム作成上においても、通常の大規模SCF計算におけるいくつかの問題点を克服することが可能である。

- 通常の大規模SCF計算においては、20～100回程度の繰り返し計算が必要となる。一方で、FMO-MO法においては繰り返し計算は不要であり、1度のみの計算でよいため著しい計算量の削減が可能。
- 大規模SCF計算の結果は、あまり良くない初期電子密度(もしくは初期分子軌道)を用いると、繰り返し回数が増大したり、最悪の場合収束しなかったりすることが多い。FMO-MO法においては、FMO法の結果を用いるため、非常に良い精度の初期値を用いていることに対応した

った1度の Fock 行列作成とその対角化のみで十分な精度を得ることが可能である。

- SCF 計算における収束判定は、繰り返し計算におけるエネルギーや電子密度の変化量によって判断を行う。大規模系において収束判定を行うためには、それらの変化量が精度良く求まる程に高精度の計算が要求される。これは SCF 計算においては、求まった解が正しい解の一つであることの保証は、SCF 計算の収束によってのみなされるため、厳しい収束判定が不可欠となる。一方で FMO-MO 法においては、繰り返し計算がないため、収束判定も必要ない。これは FMO-MO 法において得られた解が十分正しい解であるということが、FMO 法の計算結果が正しい段階で保証されているためである。

以上のような点においても、FMO-MO 法は従来の大規模 SCF 計算と比較して大きな利点を持つと言える。

以上のような利点を有する FMO-MO 法であるが、その一方で大規模分子をそのまま扱って Fock 行列の作成やその対角化を行うため、FMO 法と比較した場合に著しい計算量の増加は防げない。Fock 行列の作成に関して言えば、形式的には系のサイズ  $N^4$  に、実際の計算においては Schwarz の不等式を用いた二電子積分の効率的な削減を行った場合は  $N^2$  に比例した計算量が必要となる。しかしながら FMO-MO 法においては、系のサイズ  $N$  は、分割していない大規模分子全体のサイズになるため、計算量は膨大なものとなる。また対角化(一般化固有値問題)に関しても、通常の密行列に対する固有値問題解法を用いた場合には、 $N^3$  に比例した計算量が必要となるため、その計算量は非常に大きくなる。

我々のプロジェクトでは、以上の問題点に関して、以下に示すような方法によって解決策を提案し、その実証を行った。

## ② FMO-MO 計算プログラムの開発とグリッド化

FMO-MO 法では、(i) FMO 計算、(ii) フォック行列生成、(iii) 対角化、を順に実行する。このうち (iii) の対角化については後述する(項目 3.2)。

### (i) FMO 計算

FMO 計算が可能なプログラムとして既に ABINIT-MP、GAMESS 等が公開され、広く利用されている。またこれらには入力補助ツールも存在するため、比較的容易に入力データを作成可能である。我々はこれら(ABINIT-MP, GAMESS)の出力部分を修正し、FMO-MO 計算に対応させた。これにより FMO-MO 計算においても、利用者の利便性を確保することができる。FMO 計算のグリッド化については、GAMESS-FMO プログラムのグリッド化が他グループにより既に実行されており、本プロジェクトで新規に開発する意義は薄いと判断し、他研究項目に注力することとした。

### (ii) フォック行列生成

大規模フォック行列の生成では、並列化による計算時間の削減、メモリ使用量の削減が重要となる。これは、フォック行列の生成にあたり、系のサイズ(=基底関数の数)  $N$  に対し  $N \times N$  次元の密行列を扱い、形式的には  $O(N^4)$  の計算量を必要とするからである。この問題を解決するため、PC クラスタ上での MPI 並列化はもちろん、グリッド技術を利用した大規模並列計算が重要になってくる。そこで我々は均一な負荷分散を実現する並列計算手法を新たに開発した。この並列化方法は広域ネットワークを利用するグリッド化を視野に入れた、階層的な動的負荷分散手法である。また分散共有メモリを利用することで、メモリ使用量を低く抑えることにも成功した。

次の式で与えられるフォック行列  $F$

$$F_{ij} = \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}) \hat{h} \varphi_j(\mathbf{r}) + \sum_{k,l}^N D_{kl} \{2(ij|kl) - (il|kj)\}$$

の生成において、計算量のほとんどは  $N^4$  個の二電子積分( $ijkl$ )の計算から来ている。ここで  $i, j, k, l$  は基底関数  $\varphi_i$  のインデックスを示す。 $D$  は  $N \times N$  次元の密度行列であり、FMO-MO 計算ではこの密度行列を FMO 計算により高速に取得する。大規模フォック行列の生成では、 $N^4$  個の二電子積分計算を減らすことが重要なポイントとなる。インデックス駆動型アルゴリズムではメモリの使用量は小さく抑えられるものの、同じ二電子積分を何度も繰り返し計算するため計算量が大きくなる。一方、積分駆動型アルゴリズムは二電子積分をループのインデックスとして手法で、同じ二電子積分を何

度も計算する必要がなく計算量を抑えることができる。また計算すべき二電子積分自体を減らすスクリーニング手法もまた重要な計算手法である。これは実際の積分計算の前に二電子積分の最大値を見積ること、行列への寄与が少ない二電子積分の計算を省略する手法である。積分値を見積る方法として、基底関数の重なりを使った方法やシュワルツの不等式を使った方法があり、これらのスクリーニングをおこなうことにより計算量をおよそ  $O(N^2)$  程度まで減少させることができる。このため、スクリーニングを利用しつつ並列化を行なうことが重要になる。

我々は基底関数の重なりに関するスクリーニングにより生き残る IJ および KL ペアに対する二重ループを考え、これによる積分駆動型アルゴリズムを採用した。ここで I(J,K,L)は基底関数の縮約シェルである。実際のプログラムでは、二電子積分の計算やスクリーニング等を縮約シェルごとに行なっており、縮約シェルに含まれる基底関数全てに同様の処理を行なっていることと同じ意味である。並列化ではこの IJ ペアを並列処理タスクのインデックスとして利用し、動的にワーカーPC に配分することで均一な負荷分散を得ることができる。また、これを繰り返すことで階層的なネットワーク環境においても動的負荷分散を比較的容易に実現でき、超高並列計算では特に有効であると考えられる。

一般の積分駆動型アルゴリズムでは、全てのワーカーPC が巨大な行列に自由にアクセスできる(保持している)ことを仮定していた。しかし実際の大規模分子軌道計算では、フォック行列や密度行列のサイズは  $O(N^2)$  で増加するため、すぐに単一 PC のメモリ上には保持できなくなってしまう。我々はこのメモリ使用量を削減するため、大規模フォック行列を分散共有するアルゴリズムを上記動的負荷分散プログラムに組み込んだ。単純に分散共有しただけでは、通信のオーバーヘッドが大きくなってしまったために十分な並列性能が出ないことが予想されるため、非同期通信を用いた通信時間の隠蔽やローカルメモリの効果的な利用を可能とするアルゴリズムを開発した。

計算が必要な二電子積分の数を最小にする積分駆動型アルゴリズムでは、一つの二電子積分(IJ|KL)と 6 つ密度行列要素  $D_{IJ}, D_{KL}, D_{IK}, D_{IL}, D_{JK}, D_{JL}$  から 6 つのフォック行列要素  $F_{IJ}, F_{KL}, F_{IK}, F_{IL}, F_{JK}, F_{JL}$  を計算する。このため必要なフォック行列・密度行列を限定するデータ分散型の並列化が困難になっていた。我々の積分駆動型並列化アルゴリズムでは IJ ペアを並列処理タスクのインデックスとして用い、タスク内部で KL ループを実行していた。そこである IJ ペアに対する処理タスクを考えると、密度行列要素  $D_{I*}, D_{J*}, D_{[KL]}$  および対応するフォック行列要素、つまり密度行列(フォック行列)の I 列、J 列と {KL} 要素が必要になることがわかる。さらに我々のアルゴリズムでは {KL} は重なり積分によるスクリーニングで生き残ったインデックスだけであるため比較的数が少なく、多くの場合 {KL} 要素はワーカーPC 上に確保できる。この時個々の処理タスクでは、まず密度行列の I, J 行を分散共有メモリから取得し、KL ループの終了後に計算されたフォック行列の I, J 行成分を分散共有メモリに加算すればよく、KL ループ内での通信を避けることができる(図 3.1-②-1)。また、各ワーカー PC に IJ を複数個割り当てることにより今後必要となる行列要素を予測できるため、非ブロッキング通信を用いて計算中に通信を行なう通信時間の隠蔽も実現している。さらにメモリ量に余裕がある場合には密度行列やフォック行列のうち通信の隠蔽が困難な要素から順にローカルメモリ上に保持しておき、通信そのものを削減している。この時メモリの使用量を節約し、より多くの行列要素をローカルメモリ上に保持するため、行列データを疎行列化して保持するコードも採用している。

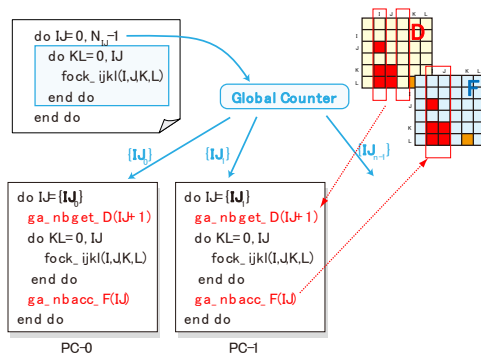


図 3.1-②-1 並列 Fock 行列作成アルゴリズム

このような分散共有メモリ処理を実現するため、Global Array (GA) Toolkitを採用した。GAでは、複数のPCにまたがった巨大な配列を確保することができ、またそれに対する多くのアクセス手法を用意している。今回の実装では動的負荷分散のためのグローバルカウンタや、非同期非ブロッキング通信による分散共有メモリへのアクセス、メモリの管理など様々な用途で GA の機能を最大限に使い、効果的なプログラムとなっている。一方で GA には疎行列を扱うための機能が用意されていないため、実装に関しある程度の妥協も必要であった。

分散共有メモリ利用によるペナルティを調べるため、Lysozyme 分子(1,961 原子)に対する STO-3G 基底(6,005 基底)でのフォック行列計算時間を、従来の行列の完全な複製を全てのPCが保持した場合と分散共有メモリを利用した場合で比較した。計算には産業技術総合研究所の AIST スーパークラスタ (ASC) F32 クラスタ部(Xeon 3.06GHz 2way, 4GB RAM, Gigabit ethernet)を 127 ノード(254PU)利用している。従来法では 851 秒で終了していた計算が、分散共有メモリを利用した場合には 871 秒必要であった。分散共有メモリ利用によるオーバーヘッドは数%で抑えられており、通信の隠蔽など我々のアルゴリズムが非常に効果的であることを示している。

我々の動的負荷分散データ分散共有並列化手法に対し並列性能を測定したところ、高い並列性能が実現できていることがわかった(図 3.1-②-2)。計算には ASC F32 クラスタ部を用い、ターゲット分子として Crambin 分子(642 原子)に対するフォック行列を 6-31G(d,p)基底(6504 基底)で計算した。利用した密度行列は FMO 計算によって得られた密度行列である。系のサイズがやや小さいことを考慮し、各 PC で利用するメモリを実際より小さく制限した上でベンチマーク計算を実行している。行列の入出力を除いた経過時間  $W_{calc}$  を見ると、200PU 近くまで非常に高い並列性能を維持し続けていることがわかる。このように、個々の PC のメモリサイズが小さくても高い並列性能で大規模分子に対するフォック行列の計算が可能となった。実際に行なった FMO-MO 計算のいくつかは、次項②で紹介する。

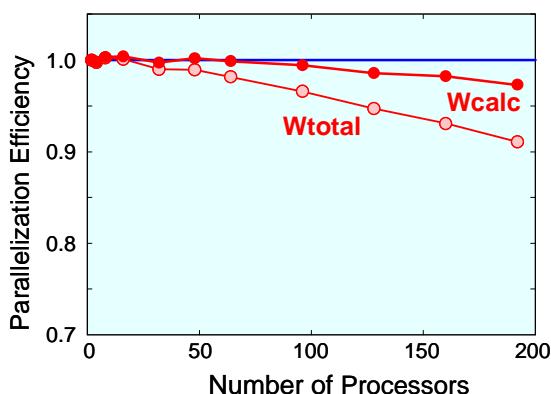


図 3.1-②-2 大規模 Fock 行列作成プログラムの並列化効率 ( $W_{total}$  は行列の読み書きを含んだ計算全体)



次にグリッド環境における大規模フォック行列生成プログラムを作成したので、それを紹介する。グリッド環境における大規模高性能計算においては、seti@home のように多数の PC に対し大量の小規模ジョブを投げるタスク駆動型アルゴリズムは現実的ではない。これは孤立した PC では利用できるメモリ量などに厳しい制限があるため、大規模系を扱うことができないことが理由である。大規模高性能計算においてはある程度の密結合並列化が計算のスケール増加に必須であり、これを考えると複数の遠隔 PC クラスタを利用するようなグリッド環境が最も適していると考えられる。我々はこのような環境に適したグリッド技術として Ninf-G を採用し、Ninf-G の持つ GridRPC 並列化と PC クラスタ内の MPI 並列化を組み合わせた GridRPC/MPI ハイブリッド通信モデル(図 3.1-②-3)による大規模並列計算を実現した。このモデルでは高速なサイト内ネットワーク(LAN)を利用する MPI 並列による密結合並列化と、遅い広域ネットワーク(WAN)を経由する GridRPC 並列による疎結合並列化を同時に実行できる。

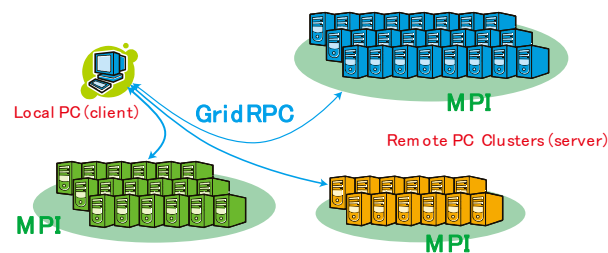


図 3.1-②-3 GridRPC/MPI ハイブリッドモデル

GridRPC/MPI ハイブリッドモデルのような階層的なネットワーク環境では、上記の階層的動的負荷分散が特に有効である。密度行列やフォック行列などは、それぞれの MPI 並列プログラム内でそれぞれ保持されており、計算の最初と最後にデータを転送するだけでよい。図 3.1-②-4 に Ninf-G のタイミングチャートを示した。利用した ASC F32 クラスタと P32 クラスタでは、搭載するプロセッサが異なり、F32 では 32bit Xeon プロセッサであり、一方 P32 では Opteron プロセッサである。さらに各 MPI 並列プログラムで利用するプロセッサ数に差をつけることで、個々のサーバの理論性能が大きく異なるヘテロな並列計算環境になっている。またクライアント PC として同じ産業技術総合研究所内の別ネットワークにある Opteron PC を用い、溶媒中の Lysozyme の STO-3G 基底 (11,077 基底)のフォック行列を生成した。図 3.1-②-4 の上の図は、我々のアルゴリズムを単純に Ninf-G で実装したものである。プログラムの最初と最後に巨大な行列の転送が存在しているが、それ以外の部分では目立った通信は存在していない。グリッド環境では遅い WAN 上の PC クラスタを利用する可能性が大きいことを考えると、この通信の少なさはグリッド環境でも高い性能を発揮することを示唆している。また赤で示される計算部分が全ての MPI 並列プログラムで同時に終了していることから、均等な負荷分散が実現できていることも確認できる。

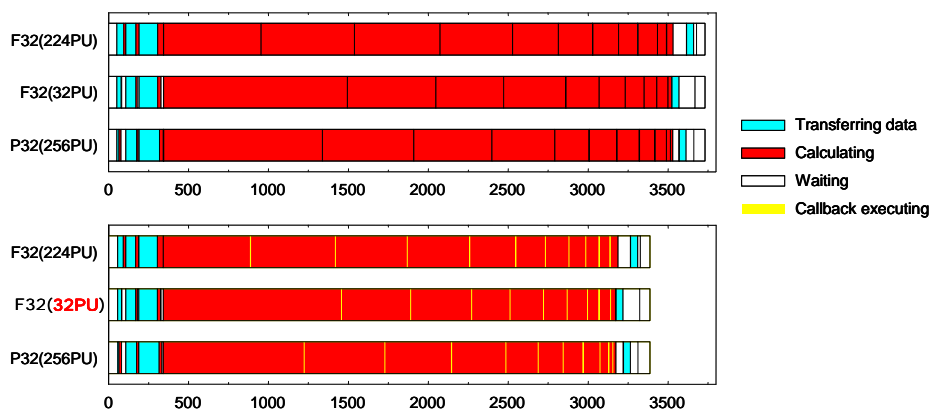


図 3.1-②-4 Ninf-G のタイミングプロファイルとクライアントコールバック機構による高速化(下)

一方図 3.1-②-4 の下の図では Ninf-G のクライアントコールバック機構を利用してさらなる高速化を実現した。Ninf-G による通常の GridRPC/MPI 通信モデルでは、個々の GridRPC コールごとに MPI 並列プログラム内での同期が必要である。内部的に動的負荷分散をしていたとしても、この同期による遅延が全体の性能に影響を与えてしまっていた。クライアントコールバック機構はサーバ側からクライアント側に通信を行なう機構で、MPI 並列プログラム内で特定の PC だけが実行すればよく、プログラム内で同期させることなしに並列タスクインデックスのアップデートが可能になる。図 3.1-②-3 では黄で示された部分がクライアントコールバックに相当する。クライアントコールバックを利用しない場合と比較すると、およそ一割の高速化を実現した。このように複数の異なる計算機構を持つグリッド上の遠隔 PC クラスタ群であっても、我々のプログラムを仕えれば全ての PC を効率良く使い高速にフォック行列を生成することが可能である。

グリッド環境での大規模並列計算を考える上で、プログラムが耐障害性を持つことも重要である。つまり多数の計算機を使うことによりハードウェア障害の発生する確率が大きく、さらに遠隔地の PC クラスタを利用するためネットワーク障害についても考慮する必要がある。また PC クラスタの実際の運用を考えると、複数の PC クラスタを同時に占有することは困難であり、計算機を確保できた PC クラスタから計算を実行できることが望ましい。そこで我々は一つの MPI プログラムが止ったとしても計算を実行できる実装を行なった。GridRPC コールごとに計算結果をローカルなディスクファイルとして保存することとし、クライアントコールバック機構を使って計算の実行状況をサーバ側に通知することで、より確実な障害通知を目指した。

図 3.1-②-5 に Ninf-G によるフォック行列計算耐障害性テストのタイミングプロファイルを示した。ターゲットは EGFR-EGF 複合体(8,661 原子)の STO-3G 基底(26,461 基底)での計算とした。この計算において P32 クラスタ部分については 3 時間の実行時間制限をシステム側でかけた状況でテストを行なっている。つまり実行時間が 3 時間を超えると無条件に MPI 並列プログラムは中断させられる。また P32 クラスタは多数のユーザが利用しており、要求した数の計算機が確保できるまでに時間がかかることもある。図中赤で示した部分が計算を実行している部分である。一番上の PC クラスタは計算機資源が確保できなかったため、しばらく計算を実行していない。また上二つの PC クラスタの実行は、それぞれ実行時間 3 時間でシステムにより強制終了させられている。このように MPI 並列プログラムが中断されても他の PC クラスタを使って再計算を行なうため、問題なく計算が進行している様子がわかる。この場合でも中断された PC クラスタの計算は無駄になっておらず、再計算は最小限に抑えられている。なお各 PC クラスタでの計算結果はファイルに保存されており、全体の計算終了後に改めて回収および加算がなされている。我々が開発した耐障害性を持つグリッド並列フォック行列生成プログラムを用いれば、グリッド環境において長時間実行が可能であり、大規模フォック行列の計算が実現できる。

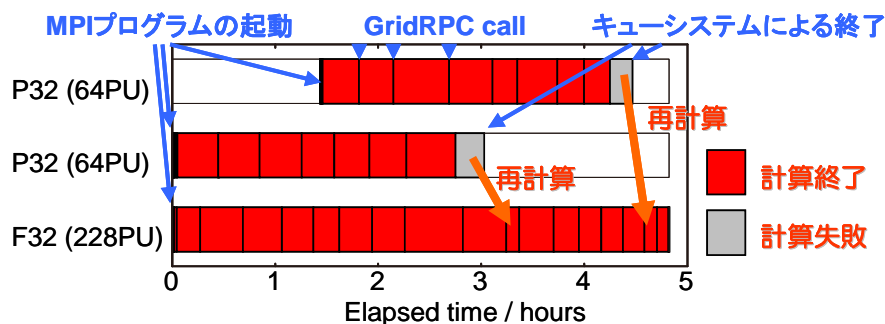


図 3.1-②-5 耐障害性のあるフォック行列計算プログラムのタイミングプロファイル

### ③ 大規模FMO-MO計算の実行

これまでは計算量やメモリー使用量から不可能であった大規模分子シミュレーションが、3.1-②で開発した FMO-MO プログラムを用いることにより可能になった。以下に既に行った3つの系でのシミュレーションを示す。また現在、これらよりも大きな光合成系の FMO-MO 計算も実行中である。

### (1) 上皮成長因子受容体(EGFR)

受容体型チロシンキナーゼ(RTK)である EGFR は、非小細胞肺癌や大腸癌等において過剰発現や変異が確認されており、EGFRをターゲットにした分子標的抗癌剤の開発が盛んに行われている。EGFR は細胞膜貫通タンパク質であり、膜外部位にあるリガンド結合ポケットへ特異的なリガンドである EGF や TGF- $\alpha$  などが結合することにより、EGFR が二量化し、その情報が膜貫通部位を通して膜内部位へ伝わることによりチロシンキナーゼの活性化を促す。そのため EGFR の標的位としては、膜外部位のリガンド結合部位、EGFR 二量化の相互作用面、そして膜内部位の自己リン酸化へのATP結合部位などが注目されている。

分子標的阻害剤の開発において、基質-受容体間の詳細な相互作用解析の結果は非常に有用な情報である。このような基質-受容体間の詳細な相互作用解析に対して、FMO 法によって得られるフラグメント間相互作用エネルギー(IFIE)による解析は非常に有用であることが報告されている。そこでEGFRの膜外部位のリガンド結合部位に対してFMO法を用いたIFIE解析を行うことにより、選択的なリガンド結合機構の解析を行うことを目的とした。

まずEGFRのリガンド結合ポケットと特異的に結合するEGFとのIFIE解析により、3つの結合サイトが見つかった。これらの結合サイトの内の1つは塩橋結合であり、実験的にもリガンド結合において重要な役割を果たす結合であることが報告されている。他の2つの結合サイトはそれぞれ複数の荷電アミノ酸で構成されており、結合に対してはそれらの静電ポテンシャルの相補性が重要であり、リガンド結合に対して強い配向依存性を示すことがわかった。またこのリガンド結合形成に関しては多段階の結合機構であると考えられる。結果として、EGFRの特異的なリガンドであるEGFが結合する際に、高いリガンド認識能を示すのは、多段階の結合機構と結合サイトにおける強い配向依存性によることがわかった。

次に、FMO-MO計算について述べる。EGFR二量体の細胞外部位は17,246原子と非常に大規模となる。この系に対して6-31G基底関数を用いたFMO-MO計算を行った場合、**96,234基底で世界最大規模の全電子分子軌道計算となる**。そこで、産総研のAIST Super cluster P32部(ASC-P, 1072ノード、2-way Opteron 2.0GHz)を用いてFMO-MO計算を行った。この計算は、ASC-P 128ノード使用して、ほぼ2日(49時間)で終了した。

図3.1-③-1にはFMO-MO法で得られたEGFR二量体のMOの一部を示した。このMOはEGFRとリガンドであるEGFとの結合に重要な役割を果たすアミノ酸間の相互作用に関わるものである。FMO-MO法によって得られたこのMOは、EGFRとEGFの両方に渡って広がって存在しており、そのような相互作用が重要であることがわかる。一方でFMO法で得られたフラグメントのMOは、EGF上の1つのフラグメントに局在化しており、FMO-MO法で得られたMOと対照的な結果となった。3.2筑波大学 櫻井グループにおける成果にて後述するが、櫻井-杉浦法を用いることにより、この大規模Fock行列のHOMO-LUMO近傍の94分子軌道を10分で得ることが可能となった。これにより、FMO-MO法におけるすべての計算(FMO法、Fock行列の作成、そしてその行列の一般化固有値解法)をグリッド環境上で計算が可能となった。

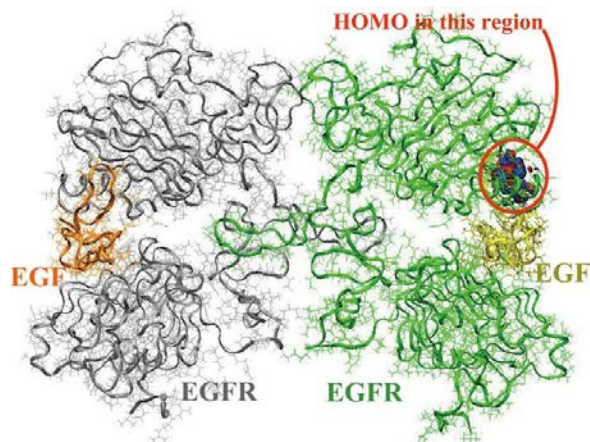


図 3.1-③-1 FMO-MO 法で得られたリガンド結合に重要な役割を果たす HOMO

## (2) Lysozyme

FMO-MO 法では、FMO 法では得られない分子全体に広がった分子軌道(MO)を得ることが出来る。その中で最高占有分子軌道(HOMO)や最低非占有分子軌道(LUMO)は、化学反応に関与すると考えられているため、非常に重要な MO である。しかしながら、タンパク質などの大規模分子においては、非常に多くの MO が存在するため、それらの HOMO や LUMO がどのような振る舞いをするのかを調べることは、非常に有意義なことである。そこで FMO-MO 法を用いることによって、HOMO や LUMO 近傍の MO を求めてそれらの振る舞いを調べた。

FMO-MO 法に用いたモデルタンパク質分子は Lysozyme である。Lysozyme は植物性細菌の細胞壁を壊し殺菌作用のある酵素であり、129 残基、1961 原子と比較的小規模なタンパク質である。このタンパク質は +9 の正電荷を持つ水溶性タンパク質である。一般的に、水溶性タンパク質は生体内では水溶液環境中に存在しているが、通常の MO 計算は真空中の計算であり、そのような溶媒の効果は取り込まれない。また従来の SCF 繰り返し計算を用いた大規模 MO 計算においては、真空中における MO 計算ではタンパク質表面に存在する荷電アミノ酸に対してプロトン付加などの処理を行わないと収束しないことなどが報告されており、荷電アミノ酸の上に存在している MO が溶媒効果の取り込みによってどのように変化するかは非常に興味深い。

そこでこの分子を用いて、溶媒効果による分子軌道エネルギーの変化を調べた。まず Lysozyme に対して周期境界条件を課した水分子と対イオンの古典力場を用いた MD シミュレーションを行った。得られたスナップショットから1つを選び、その構造を基にして、溶媒なし、Lysozyme の周囲 3.5, 5, 10 Å の水分子と対イオンを取り込んだ4つの系の構造を作成し、FMO-HF/STO-3G 計算および FMO-MO 計算を行った。この系は Lysozyme の周囲 10 Å の水分子と対イオンを取り込んだ系では、FMO-HF/STO-3G にて 20,758 基底となり、ASC-P を 128 ノード使用することにより FMO 法に 1.7 時間、Fock 行列作成に 3.1 時間、櫻井-杉浦法に 2 分で、合計 4.8 時間にて計算が終了した。

FMO-MO 法によって得られた周囲 10 Å の水分子と対イオンを取り込んだ系の HOMO 及び LUMO を図 3.1-③-2 へ示した。それぞれ溶媒の取り込み方の違う4つの構造にて FMO-MO 法で得られた HOMO 及び LUMO の位置は、それぞれ異なった。これは、溶媒なしの構造においては、タンパク質表面に存在する荷電アミノ酸上に HOMO や LUMO が存在した。溶媒分子を増やすことにより、それらの HOMO や LUMO は安定化され、タンパク質内部にある別のアミノ酸上に存在する MO へ局在化した。このことから、大規模系の HOMO や LUMO 近傍には、複数の MO が混在しており、それらに対する溶媒効果は異なることが予測された。

そこで4つの構造における HOMO や LUMO 近傍のそれぞれ40本の MO の分布を調べた。それによると、溶媒を含まない真空中の FMO-MO 法の結果では HOMO 及び LUMO 近傍における MO の分布はまばらであったのに対して、より溶媒分子を多く含む構造においては、MO の分布がより密になった。またそれに伴い、HOMO-LUMO ギャップも大きくなることが確認された。これは真空中ではタンパク質表面にある荷電アミノ酸の HOMO や LUMO が不安定であるのに対して、溶媒和によってそれらの MO が安定化されていることに対応する。また適切な溶媒効果を考慮した MO 計算を行うことによって、HOMO-LUMO ギャップが大きくなり、大規模 SCF 計算における収束性の問題も解決することを示した。

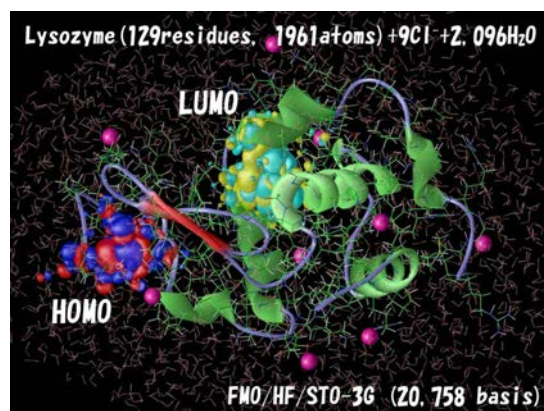


図 3.1-③-2 FMO-MO 法で得られた溶媒を取り込んだ Lysozyme の HOMO と LUMO

### (3) DNA の電子状態計算

近年DNAは生体内における高機能分子としてのみではなく、電子伝導性材料としても大きく注目されている。それはDNAが塩基配列や構造、周囲の環境等により、広範囲な電気伝導特性を持つためである。そのような電気伝導特性を解明するためには、DNAの電子状態計算は非常に強力な解析手法である。しかしながら電子状態計算にとっては巨大な分子であり、2000年以降も周期系の電子状態計算が行われるのみで、任意の配列や自由な構造、様々な環境等を持つような非周期系のDNAの電子状態計算は困難であった。

FMO法は、タンパク質など生体高分子を小さなフラグメントへ分割することにより計算量を大幅に削減する上に、広域分散計算環境にも非常に適している。またFMO法の結果を用いてFMO-MO法を行うことにより、FMO法のみでは得られない分子全体に広がったMOを求めることも可能である。しかしながらDNAへのFMO法の応用例はこれまでほとんどない。その理由の一つとして、単純な塩基繰り返し配列と高い対称構造のDNAが、コヒーレントな量子伝導を示す電子状態を持つ点が挙げられる。このようなDNAでは、分子軌道がFMO法で用いるフラグメントに収まらず、複数のフラグメントへ広がったものとなるため、FMO法が適用可能かどうかはこれまで分からなかった。このようなDNAへの応用を促進するためには、FMO法及びFMO-MO法が非周期系のDNAに対して精度よく適用可能であることを示す必要がある。そこで非局在化したフロンティアMOを持つ様々な長さのモデルDNA (2~40塩基対) に対してFMO及びFMO-MO法を適用した。

最も大きな系では40塩基対、2,636原子であり、FMO-HF/STO-3Gにて10,108基底となる。この計算がASC-Pを256ノードを使用することにより、FMO法に20分、Fock行列作成に31分、櫻井-杉浦法に6分で、合計56分で終了した。この計算によってFMO-MO法により、FMO法では得られない複数の塩基対に広がったHOMO(図3.1-③-3)が得られた。一方、FMO法で得られたエネルギーは化学的精度を持ち、応用に十分耐えることが分かった。またFMO法においてはフラグメント分割や環境静電場の近似を適切に選べば化学的精度の計算が可能であることも示した。そしてFMO-MO法はMOが得られるだけでなく、FMO-MO法において得られた電子密度を用いてもう1度Fock行列を作成した場合に得られるエネルギーは、FMO法に比べてより高精度のエネルギーを得ることが可能なこともわかった。

また計算時間の考察も行った。FMO法の計算時間は系のサイズ $N$ に対して $N^{1.23\sim 1.38}$ とほぼオーダー $N$ に比例した。また分散メモリー環境で十分な量のメモリーを利用可能になると、FMO法の計算時間が1/3程度に高速化されることも示した。一方、FMO-MO法に必要な行列作成は $\sim N^{2.16}$ 、またその行列の一般化固有値問題には $\sim N^{3.10}$ と系のサイズに対して急速に増加し、大規模FMO-MO計算における一般化固有値問題解法の重要性が示された。

結論として、FMO法はDNAにおいても化学的精度を十分満たすことを示した。またDNAのFMO計算が、並列計算を行うことにより数時間程度での計算が可能であることも示した。このようにFMO法の応用分野がタンパク質のみではなくDNAへも広がったことにより、より生体高分子の機

能解析に対する幅広い応用研究が促進されるだろう。

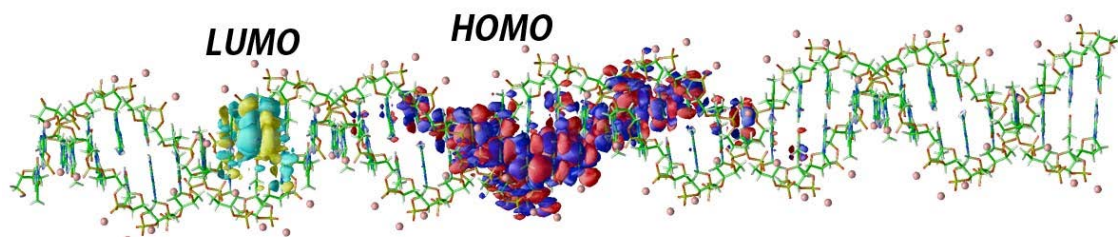


図 3.1-③-3 FMO-MO 法で得られた DNA(40 塩基対、TA 繰り返し配列)の HOMO と LUMO

#### ④ ポテンシャル面探索分散処理システムの開発

未知分子の理論的予測、実験サイドへの相補的な示唆などのために、高精度な *ab initio* 分子軌道法による理論計算は重要である。本研究では、分子のポテンシャルエネルギー面をグリッド技術を用いて効率よく探索し、分子定数の超精密計算を実現する環境を開発した。分子を構成する原子数を  $N$  とすると分子の構造パラメータが作るポテンシャルエネルギー面は  $3N-6$  次元の超平面となるが、ポテンシャルエネルギー面上の各点は独立であるので、パラメータによる並列性を利用することができる。そのためグリッド上で効率の良い分散処理が可能である。

本研究で開発したシステムを用いて、電子相関を考慮した高精度な分子軌道法によるポテンシャルエネルギー面の探索を行なったところ、MgNC/MgCN、NCS、FeC、FeS、FeN、FeCO、FeCN/FeNC、CoCO、CoH について、分光精度をもつ分子定数の予測を得た。これらの成果は国内外で高い評価を受けている。以下簡単にいくつかの成果を紹介する。

##### (1) 短すぎる FeCN の CN 結合距離 — FeCN と FeNC の分子定数 —

FeNC、CoCN、NiCN に関して、実験から求められた CN 結合の結合距離  $r_0(\text{CN})$  は、表 3.1-④-1 に示すように短すぎる。

	FeNC	CoCN	NiCN
Exp. ( $r_0$ )	1.03(8) <sup>5)</sup>	1.1313 <sup>6)</sup>	1.159 <sup>7,8)</sup>
<i>ab Initio</i> ( $r_e$ ) calc. by us	1.182	1.171	1.166
Difference	-0.15	-0.04	-0.007

一方、我々の MR-SDCI+Q+ $E_{\text{rel}}$  レベルの *ab initio* 分子軌道法による計算値 ( $r_e$ ) は、表 3.1-④-1 に示すように、ほぼ通常の CN 結合に期待される妥当な値であって、その値は Ni、Co、Fe の順で長くなっている。この傾向は、金属-CN (または NC) 結合に期待されるイオン性を反映して長くなっているものと見て取れる。金属-CN (または NC) 結合のイオン性に関しては、金属原子から CN/NC 基に流れ込んだ電子は CN/NC 基の反結合性の  $\pi^*$  軌道に入ることを考えると、その結合距離が長いほどイオン性が高いことを意味する。表 3.1-④-1 をみると、計算値は確かにそうになっているが、驚くべきことに実験値は全く逆の傾向になっている。

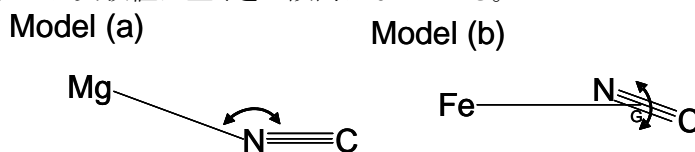


図 3.1-④-1

これらの分子では、その遷移金属原子の質量が CN 基の質量の 2 倍以上であることを考えると、変角振動で動いているのはむしろ CN (または NC) 基のほうであって、CN (または NC) 基に由来する慣性率の  $B_v$  への寄与は、遷移金属原子と「CN (または NC) 基の重心 G」を結ぶ線上への CN (または NC) 結合距離の投影の平均として考えるべきである (図 3.1-④-1)。こうした大振幅変角振動を考慮すると、NC/CN 結合の  $r_0$  は見かけ上短くなって当然であり、表 3.1-④-1 においては  $r_e(\text{CN})$  (または  $r_e(\text{NC})$ ) の計算値から予想されるイオン性の大きいラジカルほど (すなわち CN/NC 基の重心 G の周りの回転振動の振幅が大きいラジカルほど)  $r_0$  は短くなっている。図式的にかけば、多分実験サイドで使われたと思われる従来のモデル (図 3.1-④-1 のモデル(a)) ではなくて、モデル(b)に基づいて実測の  $B_v$  を解析しなければいけないということであろうと思われる。随分古い話ではあるが、Heavy-[Medium-Light] 型である CsOH や RbOH について Lide と Matsumura による同趣の指摘がある。

FeNC とその異性体である FeCN の基底状態  ${}^6\Delta$  に関して、MR-SDCI+Q+ $E_{\text{rel}}/[\text{Roos ANO (Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)}]$  レベルで平衡点近傍の 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を計算した。その PES から Mills らの摂動論を用いて、 ${}^6\Delta$  FeCN の回転定数  $B_e$  のみならず、スペクトルから直接出てくる  $B_{0,\Omega=9/2}$  を始めとして、種々の分光定数を求めることができた。表 3.1-④-2 にその結果を FeNC の場合と比較して示す。

FeCN と FeNC の基底状態はいずれも  ${}^6\Delta$  である。それぞれの平衡構造に対するエネルギー値の差は  $215 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.61 \text{ kcal/mol}$ ) で、FeCN の方が低かった。FeNC の場合と違って、FeCN についての実験の報告はないので実験値との比較はできないが、前回<sup>4)</sup>の FeNC で分かった我々の計算精度から考えて、今回の計算結果は分子分光実験サイドに対して十分な精度の予測になっているもの

**Table 3.1-④-2** Molecular constants of FeCN and FeNC calculated from the 3-dimensional Potential Energy Surface, obtained by the MR-SDCI+Q+ $E_{\text{rel}}/[\text{Roos ANO(Fe), aug-cc-pVQZ(C,N)}]$

	FeCN		FeNC	
	Calc.	Calc.	Calc.	Exp.
$r_e(\text{Fe-N})/\text{\AA}$	2.0484	1.9354	2.01 ± 0.05	$(r_0)$
$r_e(\text{N-C})/\text{\AA}$	<b>1.1681</b>	<b>1.1823</b>	<b>1.03 ± 0.05</b>	
$(r_0)$				
$a_e(\text{Fe-N-C})/\text{deg}$	180.0	180.0	180.0	
$B_e/\text{cm}^{-1}$	0.12389	0.14250		
$B_e/\text{MHz}$	3714.0	4272.2		
$B_{0,\Omega=9/2}/\text{cm}^{-1}$	0.12380	0.14278	0.14447(13)	
$E_e/\text{Eh}$	-1364.1951508	-1364.1941735		
$D_J/\text{MHz}$	0.00124	0.00145		
$D_J * 10^8/\text{cm}^{-1}$	4.12	4.83		
$\alpha_1/\text{cm}^{-1}$	0.00054	0.00055		
$\alpha_2/\text{cm}^{-1}$	-0.00091	-0.00147		
$\alpha_3/\text{cm}^{-1}$	0.00052	0.00061		
$\omega_1(\text{NC})/\text{cm}^{-1}$	2179	2090		
$\omega_2(\text{Fe-N-C})/\text{cm}^{-1}$	173	109		
$\omega_3(\text{Fe-N})/\text{cm}^{-1}$	419	476	464.1 ± 4.2	
$\omega_e x_e(11)/\text{cm}^{-1}$	-12.9	-11.8		
$\omega_e x_e(22)/\text{cm}^{-1}$	-5.9	-4.0		
$\omega_e x_e(33)/\text{cm}^{-1}$	-1.5	-3.7		
$\omega_e x_e(12)/\text{cm}^{-1}$	-3.5	-4.9		
$\omega_e x_e(13)/\text{cm}^{-1}$	5.6	-3.7		
$\omega_e x_e(23)/\text{cm}^{-1}$	22.5	8.6		
$g_{22}/\text{cm}^{-1}$	5.7	2.66		
$v_1/\text{cm}^{-1}$	2153	2060		
$v_2/\text{cm}^{-1}$	170	102		
$v_3/\text{cm}^{-1}$	442	475		
Zero-Point $E./\text{cm}^{-1}$	1473	1385		
$\zeta_{12}/\text{cm}^{-1}$	-0.98	-0.97		
$\zeta_{23}/\text{cm}^{-1}$	-0.22	-0.24		
$\Lambda$ -doubling/ $\text{cm}^{-1}$	0.00019	0.00038		
$\mu_e/D^*$	-4.59(4.57)	-4.59 (-4.74)		
$A_{\text{SO}}/\text{cm}^{-1} **$	-83	-83		

<sup>a</sup>  $\omega_i$  : harmonic frequency;  $v_j$  : anharmonic frequencies;  $\omega_e x_e$  and  $g_{22}$  : anharmonicity constants;  $\alpha_i$  : rotation-vibration interaction constants;  $\zeta_{i,j}$  : Coriolis coupling constants.

と考える。 $r_e(\text{CN})$  の値を比較すると、FeCNの方がFeNCよりややイオン性が少ないように思われ、その分だけ $\omega_2$ が若干大きくなっているため、FeCNの方が $r_e(\text{CN})$ と $r_0(\text{CN})$ の差は若干小さくなっているものと期待される。

FeNC、FeCN、および次節で後述するCoCNの研究を通して言えることは、従来の解析方法で分光実験から得られる短かすぎる $r_0(\text{CN})$ の値は、その分子が変角振動に関して如何にフロッピーであるかを示唆してはいるものの、分子の電子状態や結合の性質を議論するうえで意味のない値であると結論せざるを得ない。単にQuasi-linearな分子であると片付けるのではなく、「物理的に意味のある」結合距離を導く方法を考え出す必要があるであろう。

計算サイドでも、 $B_e$ を $B_0$ へ変換するときの回転-振動相互作用の高次の項を取り込む式を誘導するか、あるいは大振幅振動領域まで含めた3次元PESを求めて数値的に振動-回転の固有方程式を解くことを考える必要がある。

## (2) 短すぎるCoCNのCN結合距離 — CoCNの分子定数 —

我々の知る限り、CoCNの分子定数に関する報告は、実験、理論計算ともに本研究が開始された2003年までなかった。2003年、SheridanとZiurysによって気相中のCoCNの純回転スペクトルが初めて測定された。彼らが求めたCN結合距離 $r_0$ は、1.13133 Åである。この値は、MgNC、AINC、CNのCN結合距離、1.169、1.171、1.172 Åに較べて0.03から0.04 Å短い。金属-CN(またはNC)結合がイオン性である場合、金属原子からCN/NC基に流れ込んだ電子はCN/NC基の反結合性の $\pi^*$ 軌道に入り、その結合距離は長くなる。Mg原子のイオン化ポテンシャル(IP)は、7.646eVであり、Alのそれは、5.98eVである。MgとAlのIPの差は1.7eVでありCN結合距離 $r_0$ の差はわずかに0.002~0.003 Åである。CoのIPが7.86eVでありMgのIPより0.24eV大きいことから、CN結合距離 $r_0$ は、MgCN、AINC、CNのCN結合距離に比べて短くなることが予想される。とはいえ実験で求められたCN結合距離 $r_0$ (1.13133 Å)は、IPから予想される結合距離に較べて0.03~0.04 Åも短く、短すぎる。Sheridan等の値が正しいとすると、これをどう考えるべきであろうか。

本研究では、この短すぎるCN結合距離の原因を明らかにするために、CoCNのCN基の平衡結合距離をMR-SDCI法にDavidsonの補正(+Q)とCowan-Griffinの摂動的相対論補正(+Erel)を加えた非経験的分子軌道計算より求め、そこから計算される回転定数 $B_0$ を実験から得られる $B_0(^3\Phi_4)$ と比較を行った。CoCN分子は $\text{Co}^+[\text{CN}]$ として理解されるべき分子であると考え、 $\text{Co}^+(\text{X}^3\text{F})$ の電子状態からその基底状態は $^3\Phi_4$ であると考えられる。次節で述べるCoHの場合と同様に、CoCN分子のab initio分子軌道計算では、 $C_{2v}$ 対称のもとでの取り扱いで同じ対称種に属する $^3\Pi$ 状態との分離方法など、いくつか共通する計算上の問題が予想される。今回報告するCoCNの計算は、実験結果の解釈にとどまらず、今後の実験の予測にも重要な役割を果たすものとする。

Coの基底関数は、RoosのAugmented Triple Zeta ANOを用いた。Co+の縮退度に応じて状態を平均したMCSCF法で得られるNatural Orbitalを用い、Co原子由来の3d、4sおよびCN分子の2s、2pからなる14軌道をactive軌道としてMR-SDCI法の計算を行った。ポテンシャル面は、MR-SDCI計算にDavidsonの補正(+Q)とCowan-Griffinの摂動的相対論補正(+Erel)を加えて評価した。分光定数は、平衡構造付近のポテンシャル面を、4次の多項式でフィットし、その展開係数から分光定数を算出した。

CoCNに関して予測された分子定数を表3.1-④-3に示す。MR-SDCI、MR-SDCI+Q、MR-SDCI+Q+Erelのすべての計算レベルにおいて、 $^3\Delta$ が最もエネルギーが低くなっており、原子の状態から推定される $^3\Phi$ 状態とは異なっている。しかし、 $^3\Phi$ 状態とのエネルギー差は約1.5mHartreeであり、非常に近接している。また、わずか4mHartreeの間に3つの状態が込み合っていることが明らかとなった。これは以前、我々が報告したCoHについての結果と類似した結果であり、用いる基底関数系の不十分さやMR-SDCIに内在するsize inconsistencyに起因する問題が内在していると考えられる。従って、この場合もSlater型軌道の採用やMR-ACPFのようなsize consistentな手法による検証がさらに必要である。

実験で得られた $B_0(^3\Phi_4)$ 4200.8MHzと計算値のBe 4128 MHzは比較的よい一致を見せている。しかも、 $r_0(\text{C-N})$ の計算値は実験値とは異なり妥当な値となっている。我々のab initio分子軌道法からの予測値は、かなりの精度を持っていると思われるため、現時点で、我々は、観測された $B_0$ か



ら結合距離を導出する過程、つまり実験の方に問題があるのではないかと考えている。この問題を立証するためにも、今後、さらに高精度の基底関数の利用やより size-consistency を満たす方法、さらに spin-orbit 相互作用を含めた計算を行っていく予定である。

表3.1-④-3 CoCNの各状態における分光学定数と電子的エネルギー

state	re(Co-C)/Å	re(C-N)/Å	Be/cm-1	$\omega_e$ /cm-1	Energy/Hartree
Experiments	1.883	1.131	4200.8		
MR-SDCI					
3 $\Delta$	1.932	1.171	3968.1	2167.664	-1474.3460
3 $\Pi$	1.955	1.171	3902.1	2169.429	-1474.3426
3 $\Phi$	1.925	1.171	3988.8	2169.081	-1474.3432
MR-SDCI+Q					
3 $\Delta$	1.913	1.172	4023.8	2156.967	-1474.4013
3 $\Pi$	1.937	1.172	3953.7	2159.231	-1474.3977
3 $\Phi$	1.907	1.172	4040.0	2158.819	-1474.3991
MR-SDCI+Q+Erel					
3 $\Delta$	1.888	1.171	4098.5	2156.159	-1484.7392
3 $\Pi$	1.909	1.171	4033.9	2158.351	-1484.7356
3 $\Phi$	1.878	1.171	4127.9	2157.997	-1484.7377

### (3) CoHの分子定数

CoH 分子は 1937 年に初めて測定がなされ、後に  $^3\Phi$  状態が基底状態であると確定している。しかしながら、 $^3\Phi$  基底状態に対して異なる二つの平衡核間距離 ( $re$ ) が報告されており、又これまでの理論計算では、 $a^5\Phi-X^3\Phi$  の励起エネルギーが実験値  $6625 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$  に対して  $4597 \text{ cm}^{-1}$  しか得られておらず、高精度な再計算が求められていた。

基底関数は Clementi-Roetti の STO (Slater-type orbital) を基に diffuse 関数や分極関数を加えて作成した。Co には (9s7p5d2f1g) set, H 原子には (5s3p1d) set を用いた。プログラムは Alchemy を使い、全ての計算に  $C_{\infty v}$  対称性を強制した。 $a^5\Phi-X^3\Phi$  状態に対し、valence(Co の 3s,3p,3d,4s,4p 軌道、H の 1s 軌道)14 軌道に 18 電子の CASSCF 計算で得られた MO を用いて、valence 内の電子相関を取り入れる MR(multi-reference)SDCI+Q(Davidson 補正)計算を行った。さらに得られた各状態の自然軌道を用いて、田中らによる MRCPA(MR coupled pair approximation) 法により CI 空間に対する摂動補正として多電子励起の効果を見積もった。

表 3.1-④-4 には、計算によって得られた  $a^5\Phi-X^3\Phi$  状態の分光学定数を、実験値と共に与えてある。 $a^5\Phi$  励起状態は本質的に Hartree-Fock で記述される電子状態で、SDCI+Q、CPA 計算は 1 参照関数で行った。一方  $X^3\Phi$  基底状態に対しては、MRSDCI 計算の段階で参照関数を 2, 3, 4 個と増やして見て、4 個の参照関数を用いれば、特に  $a^5\Phi-X^3\Phi$  状態への励起エネルギーについて実験値と対応の良い値  $6217.7 \text{ cm}^{-1}$  が得られた。MRCPA 計算は 4 参照関数の場合のみ行った。 $^3\Phi$  基底状態の  $re$  に関しては、計算結果と比べて二つの実験値のうち  $1.514 \text{ \AA}$  の方が尤もらしいと考える。が、 $re=1.514 \text{ \AA}$  とすると、計算値は実験値よりやや小さ目である。MRCPA 計算により多電子効果を取り入れる事により、 $re$  はさらに若干減少する。 $a^5\Phi$  状態では逆にやや増加する。基底状態での振動数は、多電子効果により  $10 \text{ cm}^{-1}$  程減少し、実験値をほぼ再現する。 $a^5\Phi$  状態でも振動数は減少し、その程度は基底状態よりもやや大きい。 $^3\Phi$  基底状態から  $a^5\Phi$  状態への励起エネルギーは、MRCPA 計算によりさらに  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上も改善し、かなり実験値に近い値が得られた。この計算で、非相対論計算としては極限に近いものと考えられる。残りの実験値との差異に関しては、相対論的計算により議論されるべきである。

表 3.1-④-4 CoHの分子定数

$^3\Phi$			
4-ref CI+Q	1. 5074	1938. 1	0. 0
MRCPA (4)	1. 5066	1929. 2	0. 0
Exp. 1a)	1. 542	1925. 2	0. 0
Exp. 2b)	1. 5138		
$^5\Phi$			
1-ref CI+Q	1. 6261	1774. 1	6217. 7
MRCPA (4)	1. 6320	1756. 0	6331. 2
Exp. 1a)	1. 67±		6625± 110
	0. 05		

(4) FeCO の Low-spin/high-spin 状態の分子定数

FeCO は、かつて Fe を含む星間分子候補として注目されて研究の始まった分子であるが、理論計算では基底電子状態である low-spin の  $^3\Sigma^-$  が、励起状態である筈の high-spin 状態  $^5\Sigma^-$  より高く計算されてしまうことで知られている分子であり、基底関数の作成や計算方法の妥当性に関するベンチマーク分子として位置づけられてきた。我々は、第一遷移金属を含む、主としてイオン性の分子、FeNC, FeCN, CoCN, NiCN について、分光精度を目指した計算を行ってきた。FeCO は、 $d\pi-p\pi$  相互作用で安定化された共有結合性の強い分子であり、これらのイオン性の強い分子とは異なる計算方法の開発が必要となるという観点からも興味のある分子である。

本研究では計算精度をあげた 3 次元ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を求めた。また CoH, CoCN, NiCN の ab initio 計算で見出した「Low-spin/high-spin 状態と動的電子相関」に関する一般的な傾向についても敷衍的に考察する。

Table 3.1-④-5 Equilibrium structures of the X  $^3\Sigma^-$ ,  $^5\Sigma^-$  states of FeCO and excitation energy  $\Delta E$  ( $^5\Sigma^- \rightarrow ^3\Sigma^-$ )

Methods	rFeC / Å	rCO / Å	/kcal mol <sup>-1</sup>
$^5\Sigma^-$			
MR-ACPF / ANO	1.742	1.157	0.59
MR-ACPF+Erel / ANO	1.729	1.159	0.97
MR-SDCI+Q / ANO	1.735	1.158	0.93
MR-SDCI+Q+Erel / ANO	1.722	1.160	1.21
Noro, et al. <sup>1)</sup> MR-SDCI+Q / CGTF	1.797	1.147	0.42
Ricca, et al. <sup>2)</sup> CCSD(T) / cc-pV5Z	1.746	1.158	-0.42
Adamo and Lej <sup>3)</sup> B3LYP / DZ	1.757	1.151	5.5
Exp. Vallalta & Leopold <sup>4)</sup>	1.727	1.159	3.25
$^5\Sigma^-$			
MR-ACPF / ANO	1.868	1.151	
MR-ACPF+Erel / ANO	1.855	1.153	
MR-SDCI+Q / ANO	1.857	1.151	
MR-SDCI+Q+Erel / ANO	1.844	1.153	
Noro, et al. <sup>1)</sup> MR-SDCI+Q / CGTF	1.879	1.150	
Ricca, et al. <sup>2)</sup> CCSD(T) / cc-pV5Z	1.860	1.149	
Adamo and Lej <sup>3)</sup> B3LYP / DZ	1.900	1.146	

<sup>1)</sup> T. Noro et al., 2000

<sup>2)</sup> Ricca & Bauschlicher, 2001

<sup>3)</sup> Adamo & Lej, 1995

<sup>4)</sup> Vallalta & Leopold, 1993

計算は、Fe に由来する「擬縮退」を考慮に入れるために、Fe ( $^5F$ ) の MCSCF 自然軌道 (NO) と CO ( $^1\Sigma^+$ ) の MCSCF NO を merge して FeCO の初期 CASSCF NO とし、no-core, full valence の CASSCF を行った後、full-valence の MR-SDCI+Q (Davidson の補正) 計算を行い、Cowan-Griffin の方法で相対論的エネルギーを補正した (+Erel)。MR-SDCI では、CPU コストの関係で  $13\sigma$  は active space から外したが、active space から生成する各 CSF からの 1, 2 電子励起を考慮することによって  $8\sigma$ ,  $9\sigma$ ,  $10\sigma$  からの core-valence 動的電子相関を取りこんだ。この  $8\sigma$ ,  $9\sigma$ ,  $10\sigma$  からの動的電子相関は、計算値の精度を分光学的精度に近づけるために極めて重要であることが分かった。基底関数としては、Fe, C, O に対して Roos の ANO を用いた。計算は  $C_{2v}$  対称を仮定して行った。

表 3.1-④-5 に示すように、 $^5\Sigma^-$  に関して平衡構造と励起エネルギーの両者ともよく実験値を再現していることが分かる。 $^5\Sigma^-$  に関する実験値の報告はないが、ほぼ同精度で予測出来ているものと考えられる。

3 次元 PES から求めた分子定数を表 3.1-④-6 に示す。 $^5\Sigma^-$  に関する B0 の予測値は実験値を誤差 0.24% で再現しており、非調和振動数  $\nu_1$  は実験値  $1950 \pm 10$  cm<sup>-1</sup> に対して  $1954$  cm<sup>-1</sup> と計算されるなどよい一致を示している。また、表 3.1-④-7 からは、 $^5\Sigma^-$  に関して、 $2\nu_2$  と  $\nu_3$  との間の強い Fermi resonance があることが予想される。

Table 3.1-④-6 Molecular Constants for  $X^3\Sigma^-$  and  $^5\Sigma^-$  FeCO, Derived from the PES at the Level of the MR-SDCI+Q+Erel/[Roos ANO (Fe, C, O)]

Parameters	$X^3\Sigma^-$	$^5\Sigma^-$
re(Fe-C) /Å	1.7220	1.8435
re(C-O) /Å	1.1599	1.1532
ae(Fe-C-O)/deg	180.0	180.0
Be/MHz	4382.5	4012.7
B0/MHz	4374.2	4012.4
DJ/kHz	1.11	1.11
Ee/Eh	-1384.6730172	-1384.6711414
$\alpha_1$ /cm <sup>-1</sup>	0.000750	0.000652
$\alpha_2$ /cm <sup>-1</sup>	-0.000396	-0.000639
$\alpha_3$ /cm <sup>-1</sup>	0.000593	0.000643
$\omega_1$ /cm <sup>-1</sup>	1972	2027
$\omega_2$ /cm <sup>-1</sup>	374	258
$\omega_3$ /cm <sup>-1</sup>	566	495
$\omega_{exe}(11)$ /cm <sup>-1</sup>	-9.69	-13.49
$\omega_{exe}(22)$ /cm <sup>-1</sup>	1.54	17.88
$\omega_{exe}(33)$ /cm <sup>-1</sup>	-6.56	-2.41
$\omega_{exe}(12)$ /cm <sup>-1</sup>	-5.29	-6.33
$\omega_{exe}(13)$ /cm <sup>-1</sup>	13.92	-4.45
$\omega_{exe}(23)$ /cm <sup>-1</sup>	-6.99	-64.20
g22/cm <sup>-1</sup>	-0.85	-16.16
$\nu_1$ /cm <sup>-1</sup>	1954	1992
$\nu_2$ /cm <sup>-1</sup>	372	261
$\nu_3$ /cm <sup>-1</sup>	552	424
Zero-Point E/cm <sup>-1</sup>	1637.2	1496.9
$\zeta_{12}$ /cm <sup>-1</sup>	-0.97	-0.97
$\zeta_{23}$ /cm <sup>-1</sup>	-0.25	-0.23
$\Lambda$ -doubling/cm <sup>-1</sup>	0.000152	0.000159
$\mu$ /D	-3.20	-0.29

a  $\omega_i$  : harmonic frequency;  $\nu_i$  : anharmonic frequencies;  
 $\omega_{exe}$  and g22 : anharmonicity constants;  $\alpha_i$  : rotation-vibration  
interaction constants;  $\zeta_{ij}$  : Coriolis coupling constants;  
 $\mu$  : dipole moment (as an electric field derivative).

3次元 PES を基にして、MORBID による回転振動波動関数の期待値として求めた  $r_0(\text{Fe-C})$  と  $r_0(\text{C-O})$  の値は、それぞれ、 $^3\Sigma^-$  に対して 1.724、1.164 Å、 $^5\Sigma^-$  に対して 1.845、1.157 Å であった。また、 $^5\Sigma^-$  における分子軸への投影長の平均値は Fe-C 結合で 1.721 Å、C-O 結合で 1.157 Å と計算され、それぞれの実験値 1.727、1.159 Å とよく一致している。

Low-spin ( $^3\Sigma^-$ ) 状態と high-spin 状態 ( $^5\Sigma^-$ ) の違いは、3d と 4s の hybrid として生成する2つの軌道 (結合性および反結合性軌道の組) における 2 個の電子の分配の仕方が違うためであり、low-spin 状態では結合性 hybrid 軌道に 2 個の電子が入るので、結合性および反結合性 hybrid 軌道に 1 個ずつ分かれて電子が入る high-spin 状態よりも動的電子相関が強く、従ってより大きな分極が起こるはずである。実際、表 3.1-④-7 に示す双極子能率の値も、また Fe の Mulliken 電荷の値 ( $^5\Sigma^-$  で 0.432、 $^3\Sigma^-$  で 0.395) も、この考えを支持している。このため、low-spin の  $^5\Sigma^-$  では high-spin の  $^5\Sigma^-$  よりも、Fe-C 結合は強くなるので、結合距離はより短く、Fe-C 伸縮振動数  $\omega_3$  はより高くなっている (表 3.1-④-7)。分極で Fe から移った電荷は C-O の反結合性の  $\pi$  軌道に入るので、逆に C-O 結合は  $^3\Sigma^-$  の方がより弱くなる筈で、実際、表 3.1-④-7 での C-O 結合距離はより長く、C-O 伸縮振動数  $\omega_1$  はより低くなっている。これらの傾向は、田中らの FeH、および我々の CoH、CoCN NiCN において指摘されている傾向と一致する。

### 3.2 筑波大学 櫻井グループ

#### (1)研究実施内容及び成果

櫻井グループの具体的研究項目は、分子軌道計算で現れる対角化を対象とした射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法(以下 SS 法)の開発である。大規模一般化固有値問題のグリッド環境向きの並列分散処理技法の開発とその実装を行い、大規模系の非経験的分子軌道計算とそれに基づく分子動力学計算のための新規計算技法ならびにプログラムの開発を行った。

大規模行列を対象とした既存の部分空間法のほとんどは、図 3.2-①-1.左側の処理の流れに示すように、初期近似ベクトルからスタートし、近似固有ベクトルを用いた部分空間の生成(内部反復)と、その部分空間を用いた近似固有対の更新(外部反復)から構成される。しかし、この反復のために、いったん計算した結果を用いて次の計算を行う逐次計算を行うことになり、並列化は各反復ループ内における並列処理にとどまる。また、反復ごとにノード間の通信が発生し、グリッド環境では十分な性能が発揮できない。

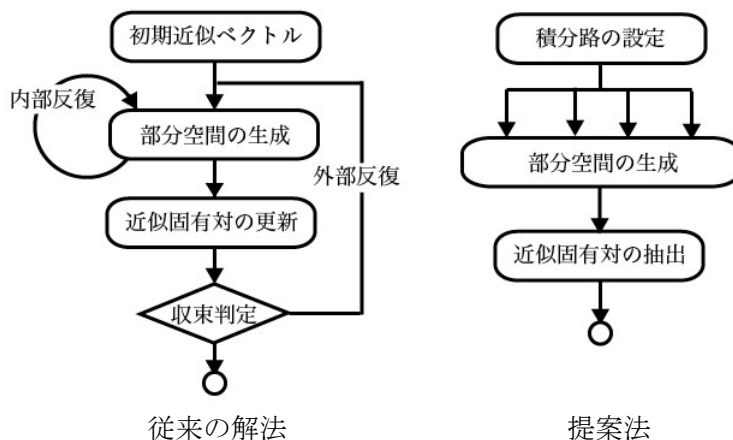


図 3.2-①-1 大規模固有値問題の解法における処理の流れ

我々が開発した解法は、周回積分を用いて部分空間を直接生成するため、図 3.2-①-1.右側に示すように従来法に見られる交互反復を要しない。これは、固有値解法では不可避の反復的な計算を積分計算に置き換えたことになり、これが本方法が高い並列性をもつ主因である。さらに積分経路も複数設定できるため、広範囲のスペクトルにわたって同時に計算が行える。このため、超並列計算環境や広域分散環境を前提とした新たな固有値解法の提案が可能となった。このようなベクトルの周回積分を利用して分散計算機環境で高い並列性をもつ固有値解法はこれまで提案されておらず、独創性が高い。

#### ① 櫻井-杉浦法(SS 法)の理論解析と安定化のための技術開発

CREST プロジェクト期間中に SS 法の数値的特性の理論解析が大きく進展し、各種のパラメータがもたらす効果が詳細に解析できるようになった。さらにブロックを用いた方法(以下 Block SS 法)と Rayleigh-Ritz プロセスを用いた部分空間生成によって大幅な精度向上が可能となった。これらは実用ソフトウェアの開発の基盤となる技術であり、ソフトウェアの信頼性や性能の向上、利用性の向上をもたらす。

まず、SS 法の誤差解析の概要を述べる。分子軌道計算で現れる一般化固有値問題

$$F \mathbf{x} = \lambda S \mathbf{x}$$

に対して、SS 法ではベクトルの周回積分

$$\mathbf{u}_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} z^k (zS - F)^{-1} S \mathbf{v} dz, \quad k = 0, 1, K$$

および複素モーメント

$$\mu_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} z^k \mathbf{v}^T (zS - F)^{-1} S \mathbf{v} dz, \quad k=0, 1, K$$

を用いる。ここで  $F, S \in R^{n \times n}$  は対称であり、 $\mathbf{v} \in R^n$  は 0 でない任意のベクトルとする。 $\mathbf{v}$  の要素は実用上は乱数で与えられる。また、 $\Gamma$  は求めたい固有値を含む複素平面上の Jordan 曲線である。分子軌道計算では  $\Gamma$  が囲む領域として HOMO-LUMO 付近を想定する。とくに FMO-MO 法においては、 $\Gamma$  の設定に FMO 法によって得られた固有値分布情報が利用できる。

$\Gamma$  内に  $m$  個の固有値があると、この複素モーメントを要素にもつ Hankel 行列  $H_m$  と要素がシフトした Hankel 行列  $H_m^<$  を

$$H_m = \begin{pmatrix} \mu_0 & \mu_1 & \text{L} & \mu_{m-1} \\ \mu_1 & \mu_2 & \text{L} & \mu_m \\ \text{M} & \text{M} & & \text{M} \\ \mu_{m-1} & \mu_m & \text{L} & \mu_{2m-2} \end{pmatrix}, \quad H_m^< = \begin{pmatrix} \mu_0 & \mu_1 & \text{L} & \mu_{m-1} \\ \mu_1 & \mu_2 & \text{L} & \mu_m \\ \text{M} & \text{M} & & \text{M} \\ \mu_{m-1} & \mu_m & \text{L} & \mu_{2m-2} \end{pmatrix}$$

とおく。このとき行列束  $H_m^< - \lambda H_m$  の固有値は  $\Gamma$  内の固有値に一致する。また、対応する固有ベクトルは

$$\mathbf{x}_i = [\mathbf{u}_0, \mathbf{u}_1, \text{L}, \mathbf{u}_{m-1}] \mathbf{w}_i, \quad i=1, 2, \text{L}, m$$

となる。ここで  $\mathbf{w}_i$  は Hankel 行列の行列束の固有ベクトルである。これが SS 法の基礎となる関係式である。ベクトル  $\mathbf{v}$  を入力とみたとき、周回積分による出力は  $\Gamma$  内の固有値成分だけを含む。そのため、この操作は図 3.2-①-2. に示すようなフィルタと見なすことができる。

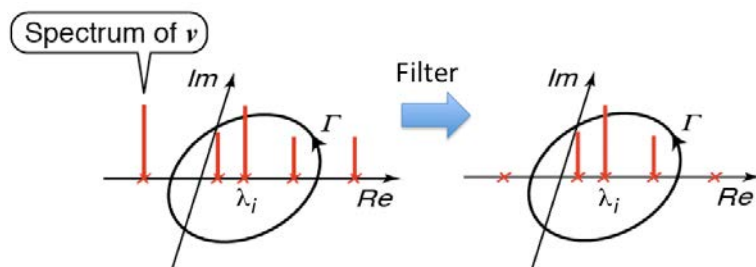


図 3.2-①-2 周回積分によるスペクトル成分のフィルタ

とくに  $\Gamma$  がすべてのスペクトルを含み、 $S$  が単位行列のときには

$$\mathbf{u}_k = F^k \mathbf{v}, \quad k=0, 1, K$$

となり、 $\mathbf{u}_k$  から Krylov 部分空間が得られる。1990 年代にはこの Krylov 部分空間を用いて生成した複素モーメントを用いる moment matching 法が音響解析や振動解析、半導体設計などの分野で用いられたが、その数値的不安定性のために実用規模の問題で有効性のある方法とはならなかった。Hankel 行列は数値的に条件の悪い行列の代表的な例として示されることが多い。これらの方法では周回積分は用いず行列とベクトルの積によって部分空間を生成していることに注意する。

これに対して、我々は  $\Gamma$  を一部の固有値のみを囲む円周とし、周回積分を  $N$  点台形則で近似した。円の中心を  $\gamma$ 、半径を  $\rho$  とし、Hankel 行列のサイズをその特異値が十分に小さくなるように  $\Gamma$  内にある固有値の数よりも大きくとる。Hankel 行列の要素の摂動を  $\varepsilon$  としたとき、SS 法で得られた固有値  $\hat{\lambda}_i$  の誤差は

$$|\hat{\lambda}_i - \lambda_i| = \begin{cases} O(\varepsilon) & \lambda_i \text{ is inside } \Gamma \\ O(\varepsilon \cdot \eta^N) & \text{otherwise} \end{cases}$$

となる。ここで  $\eta_i$  は固有値  $\lambda_i$  の円の中心からの距離と円の半径の比である。いま求めようとする固有値は  $\Gamma$  内部にあるため上記の関係から Hankel 行列の摂動は拡大されず精度良く求めることが可能であることがわかる。これが従来のモーメントを用いる方法との大きな相違点である。SS 法において Hankel 行列のサイズは特異値の大きさに決定するため、 $\Gamma$  の固有値数を事前に与える必要はない。

$\Gamma$  外部にある固有値は円の中心から離れるに従って指数的に精度が悪化する。従来の誤差解析では Hankel 行列のノルムによって誤差評価を行っていた。この場合には最悪の誤差を上から評価することになり、個別の固有値がどのような精度で得られるかは判別できない。我々は CREST プロジェクト期間中にこの精密な誤差評価を示し、Hankel 行列をその特異値が十分に小さくなるようなサイズとすることで必要とする固有値が十分に高い精度で得られることを示した。このとき条件数は倍精度限界程度まで大きくなり、従来の誤差解析理論では数値的にまったく求められないと考えられているサイズが最も精度が良くなることがわかった。これにより、パラメータの自動決定のための指針が得られ、また、数値積分のための分点数の削減につながった。

SS 法では複素モーメントを用いて Hankel 行列を生成しているが、行列

$$U = [u_0, \dots, u_{m-1}]$$

を直交化した行列  $Q$  によって射影を行うことで、とくに正定値固有値問題において安定性が大きく改善される。このとき固有対は  $Q$  を用いた Rayleigh-Ritz プロセスにおいて、Rit 値と Ritz ベクトルから求められる。この方法を SS-Rayleigh Ritz (SS-RR) 法とよび、区別のために、モーメントを直接用いる方法を SS-Explicit Moment (SS-EM) 法とよぶことにする。 $Q$  の列ベクトルは適当な多項式  $\varphi_k(z)$  によって

$$q_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \varphi_k(z) (zS - F)^{-1} S v dz, \quad k = 0, 1, K$$

と表される。この  $\varphi_k(z)$  の選択が射影の安定性に係わっていることがわかる。これは、 $\Gamma$  を円以外の形状とする場合や特定の領域の精度を限定的に向上させるなどの新たな公式設計の可能性を示唆している。

周回積分においてベクトル  $v \in R^n$  のかわりに行列  $V \in R^{n \times L}$  を用い、

$$U_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} z^k (zS - F)^{-1} S V dz, \quad k = 0, 1, K$$

とする。また複素モーメントも同様に

$$M_k = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} z^k V^T (zS - F)^{-1} S V dz, \quad k = 0, 1, K$$

とし、Hankel 行列も  $M_k$  を要素にもつブロック Hankel 行列とすることで Block SS 法が得られる。このとき同じサイズの Hankel 行列を求めるために用いるモーメントの次数は  $1/L$  となり、より低い次数のモーメントだけを用いることが可能となる。このために  $\Gamma$  内に含まれる固有値の数を従来の SS 法に対して 10 倍程度まで大きくすることが可能となった。また、 $L$  以下の縮重固有値も求めることができる。これは円領域設定の自由度を高めることになり、SS 法の実用性が大きく向上した。

## ② 分散計算機資源の利用と計算の高速化

SS 法は大規模な固有値問題を複数の連立一次方程式を並列に分散して解く問題に帰着させる。計算では分散した各小規模クラスタで行列のデータが必要となるため、最初にブロードキャストを

行う。いったん行列のデータが配信されるとその後の計算では分散したクラスタ間での通信は発生しない。また各プロセスは同時に実行する必要はない。十分な計算資源が利用可能な場合にはブロードキャスト後には連立一次方程式を1回だけ解く時間でほぼすべての計算が終了する。行列が十分に疎な場合には疎行列直接解法を利用する。このときには固有値を求める過程において反復計算がいったん発生しない。疎行列直接解法が適用できないほど行列が大規模あるいは非零要素数が多い場合には反復法によって連立一次方程式の解を求める。そのため、高速な反復解法を用いることが全体の計算時間に大きくかかわってくる。

広域ネットワークを介した分散計算環境ではデータ転送が大きな問題となる。我々はデータ通信においてもSS法のもつ階層的な並列構造を利用する。SS法は求める領域ごとに独立に計算できるため、まず各領域を分散させる。各領域内では数十個程度の連立一次方程式を独立に解くため、ここでも分散して計算を行う。さらに各方程式を並列の線形方程式ソルバーで解く。また、Block SS法では複数の右辺ベクトルが現れるため、これをマルチコアに割り当てる。各段階の並列性は階層構造となるため、ネットワーク構造や特性に応じて計算資源の割り当てを行い、データ配信も階層的に行う。All-to-All型の通信を必要としないため、グリッド環境のみならず超並列計算においてもスケーラビリティが期待できる。並列実装したBlock SS法において、設定する領域数を $K$ 、各円における積分の分点数を $N$ 、ブロック数を $L$ 、各連立一次方程式を解くために用いる演算コア数を $M$ としたとき、並列に実行できるプロセス数 $P$ は

$$P = K \times (N/2) \times L \times M$$

となる。各階層における並列性の積となるため、容易に大規模な並列性を得ることができる。

分散したクラスタに対してグリッドRPC (Grid Remote Procedure Call)である Ninf-Gを用い、各クラスタ内ではMPIを用いる Ninf-G/MPIハイブリッドによる実装を行った。各ソケット内ではOpenMPによるマルチスレッドを用いた。Ninf-Gのカスケード接続機能を利用して、さらに深い階層構造を実現し、ユーザからいったん高速なネットワーク環境への入り口となるサーバに接続した後、そこから高速な広域ネットワーク環境によって接続された複数のクラスタを利用する方法についても実装をして性能評価を行った。ただし、グリッドの利用環境が整備されていない現状では特殊な利用環境となるため、公開予定のソフトウェアではカスケード接続は行わず、ユーザの計算機から直接複数のクラスタにグリッドRPCである Ninf-Gによって接続する方式とした。カスケード接続の有効利用やグリッド計算のためのポータルについては、今後のグリッド利用環境とそのためのミドルウェアの整備、および計算機資源を提供する組織間の協力体制の確立が望まれる。



図 3.2-②-1 Ninf-G/MPI/OpenMP ハイブリッドによる並列化

グリッド計算を行うときのタスクは、通信をシンプルにするために基本的に円領域ごとに分割した。これらのタスクをキューによって管理し、空いているクラスタに順次投入する。ある程度の数の領域について計算を行うときには、計算機資源の性能差を吸収することが可能となる。また、超並列クラスタ内で利用する場合でも、小規模なキューを複数実行することが可能となるため、多数の計算機資源が一度に空くまで待つ必要がなくなる。領域ごとのロードバランスは比較的よいが、かならずしも均一ではないため、一つの領域だけ負荷が大きいときには全体の並列効率への影響は大きくなる。事前にネットワーク状況や接続されている各クラスタの性能などのプロファイルリストを作成し、



これを参照しながらロードバランスの崩れを小さくするための負荷の予測や、方程式ごとのより下位の階層での動的な分散処理については今後の課題である。

計算局所性が高いことから、あるノードでの計算結果が他のノードに与える影響が狭い範囲に止まる。そのため、一部の計算コアやネットワークに障害が生じたときも、限られた範囲の計算だけ再実行するだけで計算が継続される耐故障性のある方法の実現が考えられる。図 3.2-②-2.に耐故障性のテスト結果を示す。ここでは、64 ノードに対して Ninf-G によって方程式ごとに順次行列データを配信し、タスクの実行を開始している。ノードの故障を想定してランダムにリモートノードの実行を停止した。図において途中から白くなっている部分は実行を停止したノードを表す。一定時間待って反応がないノードについて、そのノードをリストから削除し、結果の返ってこないパラメータを別のノードに割り当てた。

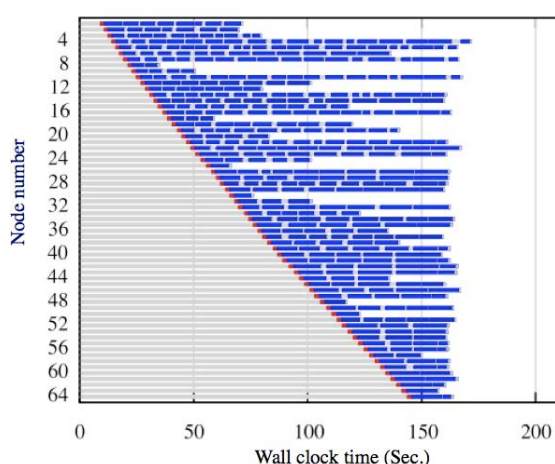


図 3.2-②-2 耐故障性のテスト

分子軌道計算で現れる行列は、用いる基底関数のサポートが広範囲にわたっており、依存関係のある要素が多い。図 3.2-②-3.に EGFR で現れる Fock 行列と重なり行列の非零構造を示す。図からわかるように行列全体にわたって非零要素が分布し、その分布も一定ではない。非零要素の割合も大きく、従来広く用いられてきた疎行列向きの解法が有効でない場合が多い。我々の予備実験において、前処理なしではどの Krylov 部分空間法を用いてもまったく収束しないため、前処理の利用が必要とされることが分かった。しかし、不完全コレスキー分解に基づく方法が分子軌道計算で現れる行列に対して有効でないことが判明した。複素シフトによって収束性が改善する場合も見られたが、固有値分布に対する依存性が高く実用的ではなかった。また、差分法などから現れる大規模行列で有効であるとされる Sparse Approximate Inverse(SAI)法はその計算量が非零要素数の増加に対して大きく増大してしまうため、やはり有効ではなかった。

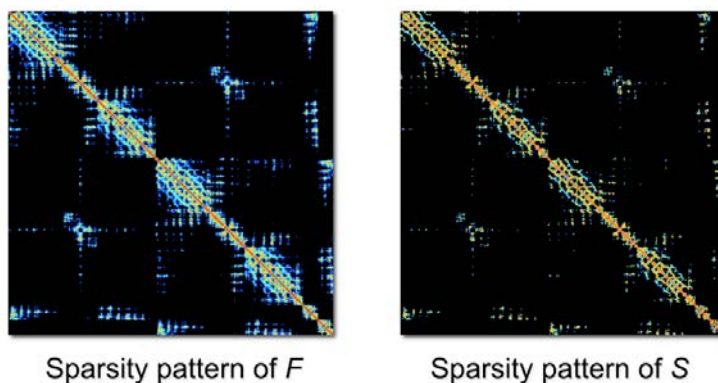


図 3.2-②-3 Fock 行列の非零構造

前処理行列は与えられた行列に対してその分解した行列や逆行列の何らかの近似行列を求めている。これに対して、我々は先に与えられた行列の近似行列を求め、その近似行列に対する前処理行列を求める方法を提案した。近似行列の生成法としては、非零要素の中で値の小さい要素を棄却するドロップ処理を行う。さらに、この近似行列に対して疎行列直接解法を適用すると安定性の高い前処理行列が得られることが判明した。この前処理手法はナノシミュレーションのような広い範囲で要素間の影響があるような場合に幅広く適用可能である。そのため、他の解法での前処理としても今後は発展する可能性がある。近年、そのままでは有効性が認められなかった SAI 法でもフィルインを制御することで有効性の高い前処理行列が得られることがわかってきた。SAI 法は並列性が高く、SS 法のもつ並列性と組み合わせることで多段層の並列性が得られる。そのため、数千コア以上の超並列環境での並列固有値解法の開発が期待される。

前処理や後述の代数的部分構造化法、シルベスター慣性則を高速に実行するために、行列の要素の並び順を変えるオーダリングが用いられる。とくに Fock 行列では Nested Dissection (ND) オーダリングが有効であることが分かった。ND オーダリングを適用するとツリー構造の数多くの部分行列が得られる。Fock 行列では非零要素数が多く、得られた部分行列の多くは高い割合で非零要素を含む。そのため、我々はこのオーダリング後の各種の計算を高速化するために、GotoBLAS を利用して密行列向きの計算を組み合わせ、高い CPU 利用率を得た。また、LAPACK についても最適化をほどこしたコードを用い、より性能を高めた。このような密行列向きの手法を組み合わせることで、疎行列計算で低くなる CPU 利用率を高めることができた。これらの方法はとくにマルチコア CPU において高い効果を発揮する。

大規模問題では連立一次方程式を Krylov 部分空間反復法で解くため、そこで用いられる行列とベクトルの積の高速化は前処理と並んで重要となる。疎行列の行列ベクトル積の計算は最近のプロセッサでは効率が悪く、ナイーブな実装ではピーク性能の数パーセント程度しか得られない。マルチコアではさらにその傾向が強くなり、1 パーセント以下になることもある。我々はとくにマルチコア環境での高速化を目指し、ヘテロなマルチコアである Cell Broadband Engine を対象とした高速化技術の開発を行った。この技術は汎用的なプロセッサにおいてもキャッシュの利用や SIMD 命令の活用など、多くの共通性を持つ。とくに Fock 行列は疎行列と密行列の中間的な非零要素数であり、我々はこれを semi-sparse 行列と呼んでいる。上述の BLAS や LAPACK の利用、オーダリングとの組み合わせなども併せてソフトウェア実装に反映させた。

### ③ 実用性を高めるための技術

Block SS 法では複数の右辺ベクトルに対する連立一次方程式が現れるが、これに対して Block Krylov 部分空間法が有効であることが判明した。この方法は部分空間反復法の収束性を改善するのみではなく、行列のデータの再利用性を高める効果もあり、マルチコアプロセッサにおいて並列性能の向上をもたらす。マルチコアを用いたスーパーコンピュータはごく最近利用可能となったところであり(たとえば T2K-Tsukuba システムは 2008 年 10 月に一般利用開始)、本 CREST プロジェクトの期間内では対応することができなかった。次世代スーパーコンピュータを見すえたソフトウェアの更なる改善は今後の課題となる。

SS 法では周回積分のための積分路の設定が必要である。Block SS-RR 法の場合、円の内部に 10~50 個程度の固有値を含むように設定する。厳密な固有値数を与える必要はないが、ある程度の粗い固有値の分布情報が必要である。FMO-MO 法と組み合わせる場合には、FMO 法から得られる固有値がこの推定に利用できる。これを用いて適当な数の固有値を含む Envelope を生成する。いくつかの分子軌道計算における数値実験から、FMO 法の結果を用いた推定と実際に求めた固有値の数は、1 つの円あたりほぼ 1/2~2 倍程度となっており、SS 法の計算には十分であった。図 3.2-③-1. に Envelope 生成とその結果配置した円の様子を示す。

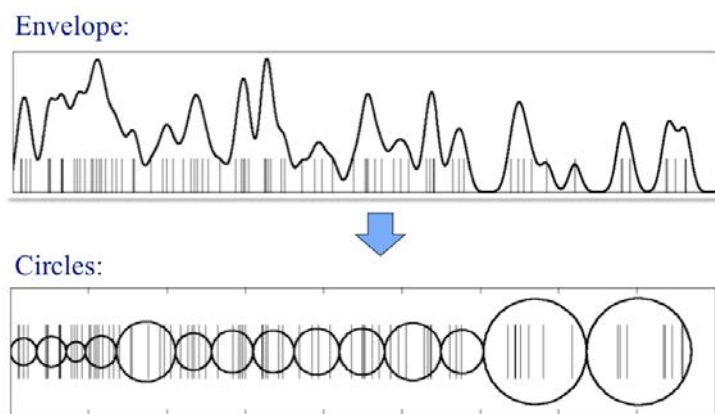


図 3.2-③-1 固有値分布情報を用いた積分路設定

開発した固有値解法ソフトウェアをより一般的に固有値解法として利用する場合には、FMO-MO 法のように分布の推定が事前に分かることを前提とはできない。代数的部分構造化 (Algebraic Sub-structuring, AS)法は、行列のオーダリングによって得られた部分構造を利用する固有値解法で、一部の部分構造を無視するために精度は低いが高速な計算が期待できる。Fock 行列の場合には非零要素が多いためそのままではこの AS 法を高速に実行できなかった。しかし、近似行列を生成してそれに対して適用することで高速に計算することが可能となった。この方法によって得られた固有値分布推定から円配置を行うと FMO 法の結果を用いた場合よりもより高い確度で推定を行うことが可能となった。

AS 法は全体の分布推定を行うわけではないため、HOMO-LUMO の位置はこの方法では得られない。部分的に求めた固有値分布推定において HOMO-LUMO のギャップを与えるために、シルベスター慣性則を適用した。一般化固有値問題に対する固有値の誤差解析と値の小さい要素を棄却する高速化手法との組み合わせによって、高速に HOMO-LUMO のギャップを推定することが可能となった。

複数の疎行列データの読み込みへの対応や問題に応じた連立一次方程式ソルバの選択、複数の前処理の選択など、ソフトウェアパッケージとしてより汎用性を高めるための各種のライブラリも組み込んだ。

以上の成果により、研究開始時の想定より効率の良い計算方法の開発に成功した。これらの開発手法をもとに並列プログラムの実装を行った。上皮成長因子の受容体で肺がん等の抗癌剤の標的分子として注目されているタンパク質 (EGFR 二量体) を対象とし、GFMO-MO で得られた行列の HOMO-LUMO 近傍の固有対を求めた。分子軌道数 (次元数) 96,234 で、行列の非零要素数は約 5 億である。産総研の AIST Super Cluster 上での性能評価では、図 3.2-③-2. に示すように、128 ノード (256 CPU) で 94 固有対を 602 秒で求めることができた。このとき、計算開始時の行列データのブロードキャスト後は、Rayleigh-Ritz プロセスまでノード間の通信は行っていない。また、Rayleigh-Ritz プロセスについても 16 ノード (32 CPU) の小グループ間でのみ通信を行い、全体の通信は必要ない。連立一次方程式はそれぞれ 1 ノード (Dual CPU) で OpenMP を用いて解いた。

この数値例では HOMO 付近、および LUMO 付近のそれぞれに 4 つずつの領域を設定し、合計で 0 番から 7 番の 8 つの領域としている。図から分かるように 6 番と 7 番の領域の計算時間が大きく、他の領域を担当したクラスタが先に処理を終了している。一般に LUMO より上のエネルギーでは計算時間が大きくなる傾向があり、この例のように HOMO より下と LUMO より上の領域を同時に計算するとロードバランスが悪くなる。ただし、他の領域を担当したクラスタがすべての領域の計算の終了を待つ必要はないため、計算機資源は開放することができ、計算機資源の利用効率という面では大きな問題とはならない。また、この例ではすべての領域の計算を同時に開始したが、領域ごとに独立に計算できる特徴から、計算機資源が空いたところから順に投入することも可能であり、

必要なすべての計算機資源が空くまで待つ必要はない。これが本方法の大きな特徴である。

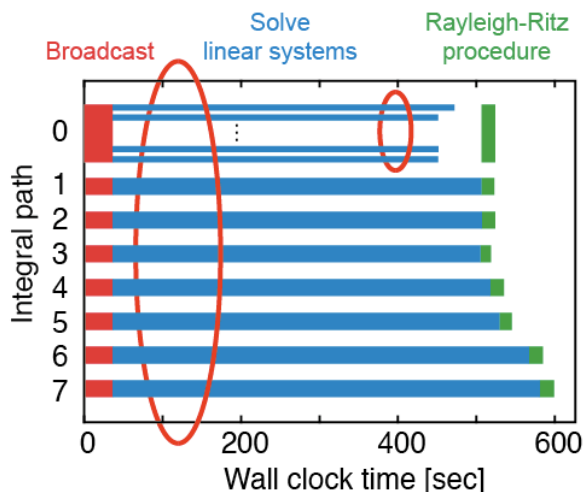


図 3.2-③-2 計算時間

十分なチューニングができていない段階であるが、開発中のソフトウェアを利用して T2K-Tsukuba システムの 32 ノード (512 コア) において計算したとき、上記の問題を 1/3 程度の時間で解いた結果が得られている。このとき、4 ノードずつを 1 プロセスとして実行しており、32 ノードすべてが空くことを待つ必要はない。また、求める固有値数をさらに増やしたときには、それに応じて領域数を増やすだけで対応でき、より多数の演算コアを用いた計算が実現できる。

#### (2)研究成果の今後期待される効果

大規模分子を対象とした分子軌道計算においてボトルネックの一つである対角化に対して、分散した計算機資源を有効に利用するソフトウェアの提供が実現できた。また、グリッド環境で高い効率を示す固有値解法という従来にはない新しい解法を実用化することが可能となった。分散した並列計算環境を想定してアルゴリズム段階から設計された固有値解法はこれまで提案されておらず、その独自性は高い。また、分子シミュレーションで現れる問題を対象として、解法を実用化するための各種の技術を実装している。開発されたソフトウェアは、従来困難であったような規模の分子シミュレーションへの利用が期待できる。

グリッド環境を有効に利用するために開発した手法は、小規模クラスタを有効に利用して大規模計算を行うことが可能となるため、分子軌道以外の各種のシミュレーションにおいてもコストを大幅に下げることが期待される。さらに、グリッド環境で性能を発揮するように設計された本方法は、次世代のペタフロップス級計算機のような超並列環境においても高いスケーラビリティが予想される。また、計算局所性が高いことから、あるノードでの計算結果が他のノードに与える影響が狭い範囲に止まるため、一部の計算コアやネットワークに障害が生じたときも、限られた範囲の計算だけ再実行するだけで計算が継続される耐故障性のある方法の実現が考えられる。本 CREST プロジェクト期間内では最近実用に供されるようになってきたマルチコアプロセッサへの対応はできなかったが、開発した手法のもつ階層的並列構造やブロック化によるデータ再利用性は、ここでも有効性が期待できる。

SS 法では  $z$  をパラメータとする行列関数  $T(z) = zS - F$  に対して周回積分を行っている。この理論的な基礎は Weierstrass の標準形に基づいている。近年、Smith の標準形を考えることで  $T(z)$  がより一般に行列多項式の場合へと自然に拡張できることが判明した。さらに Global Smith 形を用いることで meromorphic function へ拡張することも可能となる。そのため、SS 法は一般化固有値問題のみでなく非線形固有値問題の解法としても実装可能であり、Newton 法のような初期値依存性が

無く、与えられた領域内のすべての固有値を求める解法としては他に類を見ない解法である。非線形固有値問題は遅延微分方程式や電磁場解析、大規模な連成シミュレーションにおいて現れ、今後の新たな展開が期待される。

本研究は固有値解法という極めて一般性の高い課題を扱っているため、その理学・工学分野への波及効果は大きい。より大規模の分子軌道計算への適用はもとより、半導体回路の設計や自動車などの振動解析、新規素材開発など幅広い分野での利用が期待される。本 CREST プロジェクトで開発したソフトウェアを、このような新たなニーズへ展開し有効に活用していくことは、今後の重要な課題である。

本 CREST プロジェクトで対象とした Fock 行列は、従来よく研究されてきた差分法や有限要素法などで現れる行列とその性質が大きく異なっていた。そのため、Fock 行列の性質の解析から始めて、多くの新規の要素技術を開発することとなった。しかし、これらの要素技術は分子軌道計算だけでなく、他の分野への応用も見いだされつつある。たとえばカーボンナノチューブのシミュレーションで現れる行列に対しても前処理技術や近似行列生成手法の有効性が確認されている。また、ブロック化技術が格子 QCD における物理量計算で計算時間を数十パーセント削減する成果につながった。実空間密度汎関数法の SCF 計算においても収束性を改善するための固有空間の選択法に利用している。これは要素技術の開発が持つ波及効果の大きさを示している。

本プロジェクトでは、分子軌道計算を対象として新規のアルゴリズムを用いたグリッド技術を開発するため、その対象とする分野や技術は幅広く、数値解析分野の研究者と計算化学や計算機科学分野の研究者との緊密な協力関係が不可欠であった。そのため、プロジェクトに携わった若手研究員や大学院生は、計算数学や数値解析の知識の習得だけでなく、グリッド技術や並列化、ソフトウェア実装のための計算機科学、FMO 法や FMO-MO 法のために必要な化学、さらに応用としての生命科学といった幅広い分野の境界領域で活躍する学際的な知識を身につけることができた。このような人材は我が国において決定的に不足しており、計算科学分野の人材育成の面からも大きな成果であったと考える。

### 3.3 横浜市立大学 立川グループ

#### (1)研究実施内容及び成果

立川グループの研究項目はプロトンの波動性を考慮した方法(MC\_MO 法)の FMO 法への導入である。

水素結合系やプロトン(水素)移動反応など、多くの実験結果から原子核の量子力学的取り扱いの重要性が指摘されている。中でも水素(H)と重水素(D)の違いが引き起こす同位体効果は、水素結合が重要な役割を担っているタンパク質などの生体内分子の機能解明に向けて、水素・重水素置換に伴う構造の安定性や反応性、溶媒( $H_2O$  や  $D_2O$ )との相互作用に関する詳細な実験的な解析が盛んである。しかしながら、現在の計算科学的手法では、原子核の量子効果を直接考慮することは困難である。

近年我々は、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンやデューترونなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC\_MO)法を開発している。すでに、この MC\_MO 法は従来の MO 法では取り扱いの困難であったプロトン・デューترونの量子性の違いが引き起こす幾何学的同位体効果や速度論的同位体効果の解析に有効であることが示されている。タンパク質などの生体内分子における同位体効果の解析を実現するためには、MC\_MO 法の大規模分子系に対する拡張が必要である。そこで我々は、巨大分子系に対する同位体効果解析法確立に向けて、フラグメント分子軌道(FMO)法と MC\_MO 法に基づいた FMO-MC\_MO 法を開発した。さらに FMO-MC\_MO 法による定量的な大規模生体分子の取り扱いを見据えて、密度汎関数理論(DFT)により多体効果を評価した MC\_DFT 法の開発を行った。また、実験と直接比較し得る解析手法の確立を目的に、核の波動的性質を顕に考慮した、分子の磁化率および磁気遮蔽定数の解析手法の開発を行った。

#### 【FMO-MC\_MO 法の開発】

タンパク質のプロトタイプとして取り扱ったグリシンポリマーに対する FMO-MC\_MO 計算では、

MC\_MO 法同様に H/D 置換に伴う構造変化を再現することができた。また、水素結合部分を含んだフラグメント間相互作用エネルギーはHよりもDのほうが小さく、重水素置換によって水素結合が弱くなっていることがわかった。また、原子核に対する基底関数開発に向けて、Fig.1 に示したようにプロトン・デュートロンに対する GTF 中に含まれる軌道指数、軌道中心について詳細な解析を実行した。

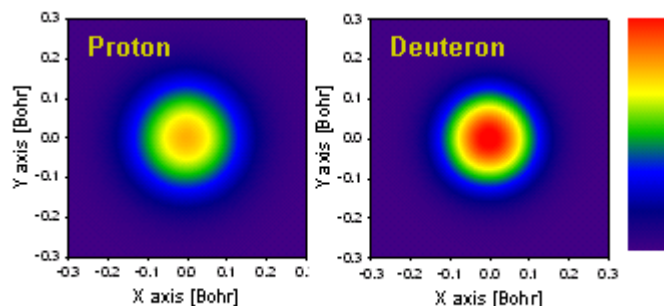


Fig. 1 Distribution of protonic and deuteronic wavefunctions.

#### 【多成分密度汎関数理論(MC\_DFT)の開発】

MC\_DFT の開発においては、Colle-Salvetti 型の相関関数の取り扱いを応用して、特に電子-核相関の新規相関汎関数の開発を行った。その新規汎関数を用いることにより、小分子に対して精密計算を再現することに成功した。

#### 【核の量子性を考慮した磁気遮蔽定数の計算法の開発】

X 線結晶構造解析は、タンパク質の構造決定法として広く普及している。しかしながら、所望のタンパク質の結晶化が容易ではない場合が多く、また結晶中という特殊な環境下における構造決定になってしまうといった問題が知られている。一方、核磁気共鳴(NMR)分光法は、生体内に極めて近い環境下において分子の構造決定を行える手法であり、近年のNMR装置の精度向上に伴って、X 線結晶構造解析と同様、生体分子の構造決定法として広く普及している。

一般的にNMR分光法から得られるスペクトルから構造を予測するためには、ケミカルシフトやスピンカップリング等を「読み取る」必要があり、分子サイズが大きく多様な構造をとる生体分子などに対しては、その作業は極めて複雑かつ困難になる。NMRスペクトルから構造を予測する方法としては、現在、大きく分けて二つの方法がある。その一つはデータベースを用いる手法である。既に構造が決定されている構造データと対応するNMRスペクトルをデータベース化しておき、このデータベースを参照する事で、構造が未知のタンパク質のNMRスペクトルから構造を予測する。この手法は注目したタンパク質の構造が、データベースに登録済みの分子と近い構造を持つ場合には、高い精度で構造を予測できるが、全く未知の構造に対しては予測性能が低下してしまうといった問題がある。もう一つの方法は、第一原理計算を用いたNMRスペクトルの理論的な予測である。分子の磁気遮蔽定数を算出するための手法である gauge-including atomic orbital (GIAO)法や continuous set of gauge transformations (CSGT)法に、種々の電子相関法や密度汎関数理論を併用する事により、構造が未知な分子に対しても精度良くNMRスペクトルを予測する事が可能となる。また近年、Q.Gao, S.Yokojima, S. Nakamuraらによって、FMO法を用いてNMRケミカルシフトを理論的に解析する手法が開発され、タンパク質全体のNMRスペクトルを予測する事も可能に成りつつある。

一方、現在広く用いられているNMRスペクトルの理論的解析では、原子核を点電荷とみなし(Born-Oppenheimer 近似)、構造最適化によって得られた平衡核配置の下で、核が感じる電子が作る遮蔽磁場を算出している。しかしながらこのようなアプローチでは、たとえ高精度な電子相関法を用いたとしても、一般的に実験値と比較して磁気遮蔽定数を過大評価してしまう事が知られており、より高精度なNMRスペクトルの予測には、温度効果や量子効果といった原子核自身の「揺らぎ」の効果を検討した理論的な解析が必要となる。原子核の「揺らぎ」を考慮した磁気遮蔽定数の

解析手法としては、これまでに経路積分モンテカルロ法や、分子全体の振動回転状態を考慮した方法論が提案されている。しかしながらタンパク質のような巨大分子に対して、これらの手法を適用する事は、現在の計算機を用いたとしても現実的に困難である。またいずれの手法も本質的には Born-Oppenheimer 近似の下で得られたポテンシャルエネルギー曲面上において、原子核の「揺らぎ」の効果を取り込む手法であり、磁気遮蔽定数に対する原子核の量子効果を詳細に解析するためには、原子核の量子揺らぎを顕に取り込んだ理論的手法が必要である。

そこで本研究では、タンパク質などの巨大分子に対しても、原子核の揺らぎの効果を検討した NMR スペクトルの理論的な解析手法の確立に向けて、原子核の量子効果を顕に考慮した分子の磁気遮蔽定数の解析方法を開発した。開発した手法は、これまでに我々が開発している MC\_MO 法に、磁気遮蔽定数の算出方法である GIAO 法および CSGT 法を組み合わせたものである。本手法により、Hartree-Fock 法および密度汎関数法を用いて、原子核の量子揺らぎを顕に考慮した磁気遮蔽定数の算出が可能となった。

開発した手法を用いて、Fig.2 に示す幾つかの小分子に対して、磁気遮蔽定数および分子の磁

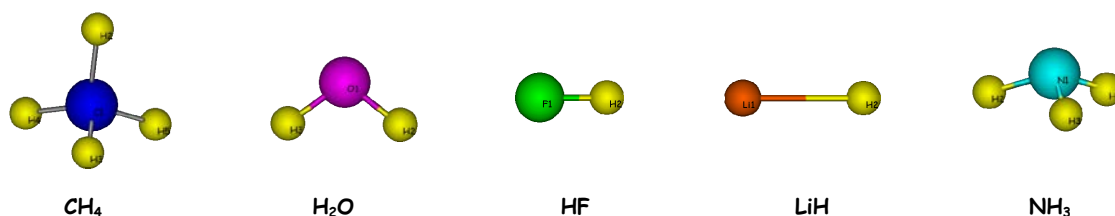


Fig.2: Test molecules

化率を解析した。Figure3 は、これらのテスト分子 (H体とD体) に対して、Hartree-Fock 法と密度汎関数法 (汎関数 B3LYP) によって得られた、プロトンとデューترون上の磁気遮蔽定数を「原子核を点電荷として近似した場合との比」としてプロットしたものである。この Fig.3 から、プロトンを量子的に取り扱う事により、誘導電流によって生ずる遮蔽定数が、点電荷近似を用いた場合と比較して小さくなっている事がわかる。またプロトンと比較して2倍の質量比を持つデューترونは、相対的に大きい遮蔽磁場を感じており、これは外部磁場によって生ずる電子の誘導磁場に対する顕著な同位体効果の存在を示唆するものである。

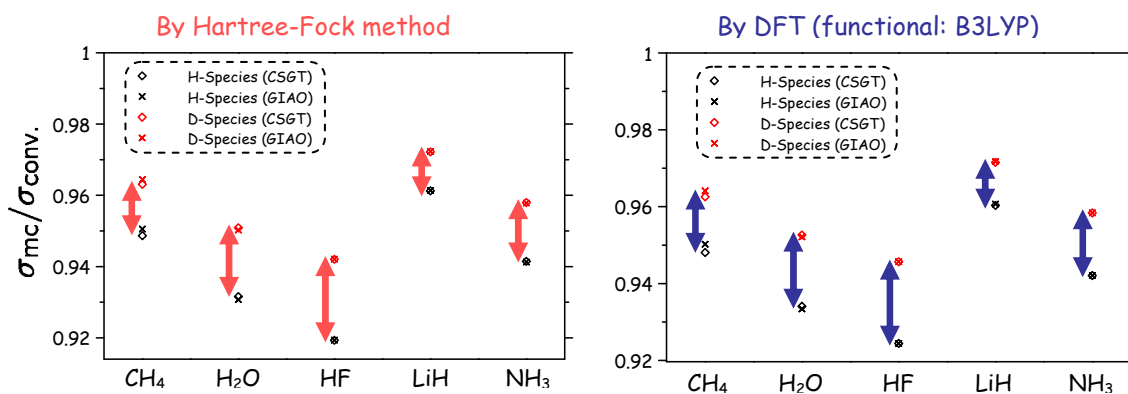


Fig.3: Ratio of the absolute isotropic nuclear magnetic shielding on H/D

また同様の同位体効果は、分子磁化率に対しても現れる事がわかった。Figure4は、CSGT法によって得られたテスト分子 (H体とD体) の分子磁化率を「点電荷近似を用いた場合との比」としてプロットしたものである。この Fig.4 より、核の量子効果によって分子磁化率は促進されている事が

わかる。また全てのテスト分子に対して、D体はH体よりも相対的に小さな分子磁化率を持っており、磁気遮蔽定数の時と同様に顕著な同位体効果が生じている事がわかる。

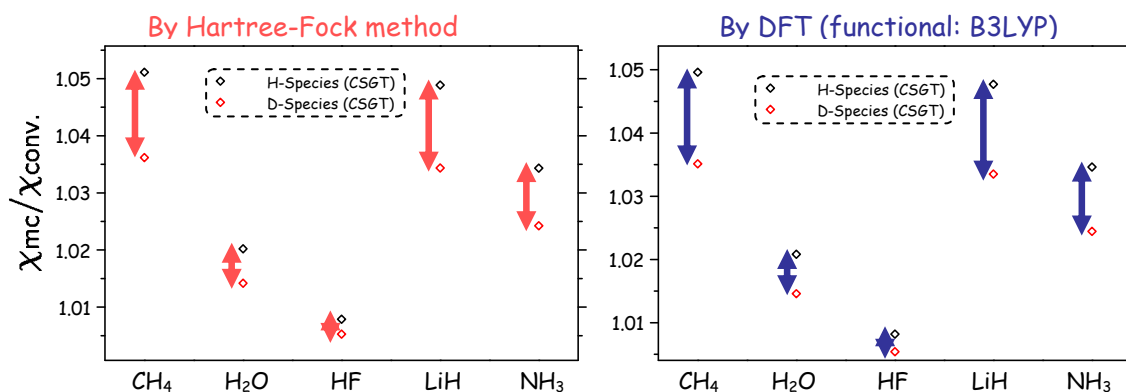


Fig.4: Ratio of the magnetic susceptibility for test molecules

以上示した核の量子性に起因する分子の磁気的な性質に対する同位体効果は、プロトンとデュートロンの空間的な広がりの違いによって説明できる。デュートロンはプロトンと比較して2倍の質量比を持っており、したがってその空間的な広がりにはプロトンよりも狭くなる。事実、今回の解析で用いたHartree-Fock レベルで最適化されたプロトンとデュートロンの軌道指数は、それぞれ  $g_H=24.18$  と  $g_D=35.62$  であり、相対的に大きな軌道指数を持ったデュートロンは、プロトンと比較して空間的により局在している事を意味している。このような原子核の空間分布の違いは、その近傍における電荷分布にも大きな変化を及ぼす事が知られており、相対的に非局在化しているプロトンは、デュートロンと比較して電子を引き付ける「力」が弱くなる。そのためデュートロン（もしくは点電荷近似の場合）と比較して、プロトン近傍における電子が外部磁場からの影響を強く受ける事によって、原子核近傍に生ずる常磁性電流が促進され、結果として原子核の感じる遮蔽効果が弱められる。Figure3に示されているプロトン上における磁気遮蔽定数の減少およびH/D同位体効果は、このような機構によって生じたものであると考えられる。同様に、原子核の非局在性に起因した電子に対する相対的なクーロン引力の低下によって、外部磁場に対する電子の応答が促進され、このような効果が Fig.4 において示されている分子磁化率に関する同位体効果としても観測されたのだと考えられる。

本手法によって理論的に示された磁気遮蔽定数に対する H/D 同位体効果は、原子核近傍における局所的な電子状態の変化に起因するものである。したがってこの同位体効果は今回、解析した小分子だけでなく、タンパク質のような生体高分子においても同様に生ずる効果であると考えられる。事実、本手法を最小の生体分子の一つであるグリシン分子に適用したところ、Fig.3 で示した磁気遮蔽定数に関する H/D 同位体効果と全く同様の効果を得ることができた。Fig.6はグリシン分子内の3つの等価なプロトン/デュートロン上の磁気遮蔽定数の比をプロットしたものである。磁気遮蔽定数に対する H/D 同位体効果の局所性を反映し、グリシン分子においても、小分子と全く同じ傾向の同位体効果が現れている事がわかる。

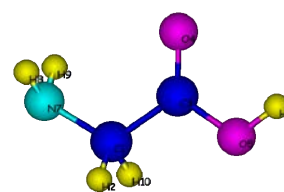


Fig.5: Glycine



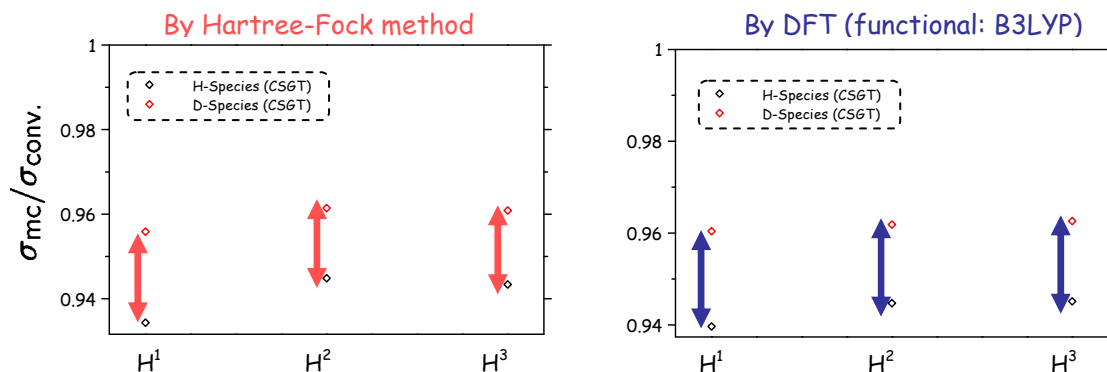


Fig.6: Ratio of the absolute isotropic nuclear magnetic shielding on H/D in Glycine

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、生体ペプチド分子において、プロトン自身の量子効果を与える影響を見出すことに成功した。さらに DFT への応用、磁気遮蔽定数といった物理量を算出するのにも成功した。本研究成果により、本手法自身の基礎的部分が解決したと考えられるので、今後は実験系研究者との共同研究などを通し、より実在系の計算を実行する。特に酵素反応においては、水素結合、水素移動反応がキーとなる場合が多いので、水素移動が伴う酵素反応もターゲットにしていきたい。

§ 4 研究参加者

- ①長嶋グループ (1)FMO-MO 法の開発
- (2)FMO-MO 計算プログラム GFMO-MO の開発と評価
- (3) ポテンシャル面探索分散処理システムの開発

	氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
○	長嶋雲兵	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	主幹研究員	研究総括	H15.10~H21.3
	平野恒夫	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	客員研究員	精密計算手順の設計	H15.10~H21.3
	梅田宏明	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	特別研究員	GFMO-櫻井・杉浦法の 開発 GFMO-MO の開発	H15.10~H16.3
*	梅田宏明	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	CREST 研究員	GFMO-櫻井・杉浦法の 開発 GFMO-MO の開発	H16.4~H20.11
*	渡邊寿雄	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	CREST 研究員	GFMO の開発	H16.12~H21.3
*	石元孝佳	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	研究補助員	FMO-MC_MO の開発	H15.10~H16.3
*	石元孝佳	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	CREST 研究員	FMO-MC_MO の開発	H16.4~H21.1
	石元孝佳	九州大学稲森フロンテ ィア研究センター	研究員	FMO-MC_MO の開発	H21.2~H21.3

	稲富雄一	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	特別研究員	GFMO の開発	H15.10～H16.3
*	稲富雄一	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	CREST 研究員	GFMO の開発	H16.4～H18.2
	稲富雄一	九州大学稲森フロンティア 研究センター	研究員	GFMO の開発	H18.3～H21.3
	福田朋子	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	テクニカルスタッフ	総合事務	H15.10～H21.3
	神部順子	江戸川大学メディアコ ミュニケーション学部	准教授	多変量解析手法の設計	H18.4～H21.3
	友成六美	NEC 基礎環境研究所	研究員	精密計算手順の設計	H18.4～H21.3
*	八木 徹	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	研究補助員	GFMO の開発	H20.5～H21.3
	宇田川太郎	立教大学大学院理学 研究科	M2	FMO-MO の開発	H16.4～H17.3
*	宇田川太郎	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	研究補助員	FMO-MO の開発	H17.4～H18.3
*	家入寛子	立教大学大学院理学 研究科	研究補助員	FMO-MC_MO の開発	H15.10～H17.3

②櫻井グループ (射影法による一般化固有値問題の解法:櫻井-杉浦法の開発)

	氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
○	櫻井鉄也	筑波大学大学院システム 情報工学研究科	教授	櫻井-杉浦法の開発	H15.10～H21.3
	山本有作	名古屋大学大学院工 学研究科	准教授	並列化手法の開発	H17.4～H21.3
*	多田野寛人	筑波大学大学院システム 情報工学研究科	研究補助員	反復解法の効率化	H15.11～H18.3
*	多田野寛人	筑波大学大学院システム 情報工学研究科	CREST 研究員	反復解法の効率化	H18.4～H19.3
	多田野寛人	京都大学大学院情報 学研究科	助教	反復解法の効率化	H19.4～H20.3
	多田野寛人	筑波大学大学院システム 情報工学研究科	助教	反復解法の効率化	H20.4～H21.3
	岡田真幸	筑波大学大学院システム 情報工学研究科	M1	前処理法の開発	H16.4～H16.5

*	岡田真幸	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	前処理法の開発	H16.6～H21.3
*	先崎健太	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	固有値分布推定法の開発	H19.4～H21.3
	朝倉順子	筑波大学大学院システム情報工学研究科	M1	反復解法の効率化	H19.4～H19.9
*	朝倉順子	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	反復解法の効率化	H19.10～H21.3
*	飯塚直之	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	反復解法の効率化	H20.4～H21.3
*	片岡弘幸	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	並列化手法の開発	H20.4～H21.3
*	山崎育朗	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	前処理法の開発	H20.4～H21.3
*	牛 暁明	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	プログラム並列化	H15.10～H16.3
	牛 暁明	立命館大学	研究員	前処理法の開発	H16.4～H17.3
*	早川賢太郎	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	プログラム並列化	H16.4～H17.3
*	高松朋紀	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	プログラム並列化	H16.4～H17.3
	伊東 拓	筑波大学大学院システム情報工学研究科	D3	プログラム並列化	H17.4～H18.3
	木原崇智	筑波大学大学院システム情報工学研究科	M1	プログラム並列化	H18.4～H18.5
*	木原崇智	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	プログラム並列化	H18.6～H20.3
	小瀧義久	筑波大学大学院システム情報工学研究科	M1	プログラム並列化	H17.4
*	小瀧義久	筑波大学大学院システム情報工学研究科	研究補助員	プログラム並列化	H17.5～H20.3

③立川グループ (プロトンの波動性を考慮した方法(MC\_MO 法)の FMO 法への導入)

	氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
○	立川仁典	横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科	教授	多成分系 FMO 法の開発	H19.4～H21.3

*	北 幸海	横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科	CREST 研究員	多成分系 FMO 法を用いた 具体的計算	H19.4～H21.3
*	西澤香奈子	横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科	研究補助員	FMO 法のデータ作成および 出力整理	H19.4～H21.3
*	宇田川太朗	横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科	研究補助員	多成分系 FMO 法を用いた 具体的計算	H19.4～H20.3
*	鈴木机倫	横浜市立大学大学院 国際総合科学研究科	研究補助員	多成分系 FMO 法を用いた 具体的計算	H20.4～H21.3

## § 5 招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Zhaojun Bai (カリフォルニア大学、 教授)	研究代表である長嶋雲兵 主催の Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis in 2005 (CCNA05)での講演 及び京都大学で開催される RIMS 研究集会での講演	産総研、京大	平成 17 年 11 月 29 日～12 月 7 日
Martin H. Gutknecht (スイス連邦工科大学、教授)	研究代表である長嶋雲兵 主催の Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis in 2005 (CCNA05)での講演	産総研	平成 17 年 12 月 2～7 日
Chantal Daniel (ルイパスツール大学、主任研 究員)	CREST の大規模分子軌 道計算プログラム開発の 成果を応用するための系 の選定に関する研究打ち 合わせと、適用分野の調 査	産総研・お茶大・ 京大・北大	平成 18 年 2 月 27 日～3 月 11 日
Peter Arbenz (ETH Zurich 大学、教授)	チームセミナーでの講演	産総研	平成 19 年 1 月 16 日～1 月 19 日

## § 6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 19 件、国際(欧文)誌 58 件)

稲富雄一, 梅田宏明, 渡邊寿雄, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵,  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算,  
情報処理学会論文誌:コンピューティングシステム、Vol. 46, No. SIG 7 (ACS 10), pp. 44-51, 2005.

稲富雄一, 梅田宏明, 渡邊寿雄, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵,

FMO-MO 法における大規模分子軌道計算 —解くべき固有値問題の特徴—,  
日本応用数学会論文誌、Vol. 15, No. 2, pp 169-179, 2005.

中村健太, 本田宏明, 梅田宏明, 小松晴信, 村上和彰,  
分子軌道計算専用計算機用 LSI(ERIC)の開発,  
日本コンピュータ化学会 論文誌(Journal of Computer Chemistry, Japan), Vol. 4, No. 4,  
pp.155-164, 2005.

梅田宏明, 稲富雄一, 本田宏明, 長嶋雲兵,  
分子軌道計算専用計算機のためのフォック行列並列計算アルゴリズムの開発,  
日本コンピュータ化学会 論文誌(Journal of Computer Chemistry, Japan), Vol. 4, No. 4,  
pp.179-188, 2005.

Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Tokiwa, Hiroyuki Teramae, and Umpei Nagashima,  
Theoretical study of intramolecular interaction energies during dynamics simulations of  
oligopeptides by the fragment MO-Hamiltonian algorithm (FMO-HA) method,  
Journal of Chemical Physics, 122, 094905, 2005.

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Hiroaki Tokiwa, and Umpei Nagashima,  
Kinetic and geometrical isotope effects in hydrogen-atom transfer reaction, as calculated by the  
multi-component molecular orbital method,  
Chemical Physics, 314, 231, 2005.

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Hiroaki Tokiwa, and Umpei Nagashima,  
Isotope Effect on Hydrogen (Deuterium)-Absorbing Pt Clusters Calculated Using the  
Multi-Component Molecular Orbital Method,  
Journal of the Physical Society of Japan, 74, 3112, 2005.

M. S. Petkovic, T. Sakurai and L. Rancic,  
Family of simultaneous methods of Hansen-Patrick's type, Appl. Numer. Math., Vol. 50, No.  
3-4, pp. 489-510 (2004).

T. Sakurai, H. Tadano, Y. Inadomi and U. Nagashima,  
A moment-based method for large-scale generalized eigenvalue problems, Appl. Num. Anal. Comp.  
Math., Vol. 1, No. 3, pp. 516-523 (2004).

T. Sakurai, H. Tadano, Y. Inadomi and U. Nagashima,  
A moment-based method for large scale eigenvalue problems, Proc. ICNAAM, Chalkis, pp.  
333-336 (2004).

H. Tadano and T. Sakurai,  
A method for avoiding breakdown in product-type iterative methods and its behavior for Toeplitz  
linear systems, Proc. ICNAAM, Chalkis, pp. 384-387 (2004).

小笠原匡, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 伊藤祥司,  
Shifted Linear Systems に対する Krylov 部分空間反復法と固有値問題への応用,  
応用数学会論文誌, Vol. 14, No. 3, pp. 193-205 (2004)

稲富雄一, 小原繁, 長嶋雲兵,

2 電子積分計算プログラムの性能評価,  
日本コンピュータ化学会 論文誌(Journal of Computer Chemistry, Japan), Vol. 4, No. 4,  
pp.175-178, 2005.

稲富雄一, 佐々木徹, 長嶋雲兵,  
Partially Direct SCF 法の性能評価,  
日本コンピュータ化学会 論文誌(Journal of Computer Chemistry, Japan), Vol. 4, No. 4,  
pp.189-196, 2005.

Koki Tsukamoto, Toshio Watanabe, Umpei Nagashima and Yutaka Akiyama,  
Hartree-Fock and density functional theory calculations for the reaction mechanism of nitric oxide  
reductase cytochrome P450nor from *Fusarium oxysporum*,  
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Vol. 732, No. 1-3, pp 87-98, 2005.

櫻井鉄也, 多田野寛人, 早川賢太郎, 佐藤三久, 高橋大介, 長嶋雲兵, 稲富雄一, 梅田宏明, 渡  
邊寿雄,  
大規模固有値問題の master-worker 型並列解法,  
情報処理学会 ACS 論文誌, Vol. 46, No. 10, pp. 1-8 , 2005.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
Lanczos プロセスのリスタートによる CGS 法の安定化,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 15, No. 2, pp. 85-99 , 2005.

大濱潤二, 櫻井鉄也, 奈良高明,  
双極子推定逆問題に対する直接解法の誤差評価,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 15, No. 3, pp. 483-494, 2005.

呂毅斌, 伊東拓, 伊藤祥司, 櫻井鉄也,  
Pade 近似を用いた数値等角写像計算の Arnoldi 法による精度改善,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 15, No. 3, pp. 495-300, 2005.

H. Tadano and T. Sakurai,  
A method for avoiding breakdown in product- type iterative methods and its behavior for Toeplitz  
linear systems,  
Appl. Num. Anal. Comp. Math., Vol. 2, No. 2, pp. 254-261 (2005).

Y. Lu, T. Itoh, S. Itoh, T. Sakurai,  
Improving the accuracy of numerical conformal mapping by Pade approximation using the Arnoldi  
method,  
J. Inform. Comput. Sci., Vol. 2 No. 2, pp. 289-294 (2005).

T. Sakurai, K. Hayakawa, M. Sato and D. Takahashi,  
A parallel method for large sparse generalized eigenvalue problems by OmniRPC in a grid  
environment,  
Lecture Notes in Computer Science, No. 3732, pp. 1151-1158 (2005).

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe and U. Nagashima,  
A hybrid parallel method for large sparse eigenvalue problems on a grid computing environment  
using Ninf-G/MPI,

Lecture Notes in Computer Science, No. 3743, pp. 338–345 (2006).

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,  
A fragment molecular–orbital–multicomponent molecular–orbital method for analyzing H/D isotope effects in large molecules,  
Journal of Chemical Physics, 124, 014112, 2006.

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,  
Analysis of exponent values in Gaussian–type function for development of protonic and deuteronic basis functions,  
International Journal of Quantum Chemistry, 106, 1465, 2006.

Taro Udagawa, Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Tokiwa, Umpei Nagashima, and Masanori Tachikawa,  
Geometrical isotope effect in various intermolecular and intramolecular C–H···O hydrogen bonds using the multi–component molecular orbital method,  
Journal of Physical Chemistry A, 110, 7279 (2006).

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,  
Electron–electron and electron–nucleus correlation effects on exponent values of Gaussian–type functions for quantum protons and deuterons,  
The Journal of Chemical Physics, 125, 144103 (2006).

Tomoo Aoyama, Junko Kambe, and Umpei Nagashima,  
Discrete Expressions for the Water Purification in a River, Based on Neural Network Calculations under Incomplete Data Set,  
The Journal of Computer Chemistry, Japan, Vol.5, No.2, pp.101 (2006).

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, Vladimír Špirko, and Per Jensen,  
A theoretical study of FeNC in the  ${}^6\Delta$  electronic ground state,  
Journal of Molecular Spectroscopy, 236, 234 (2006).

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe and U. Nagashima,  
A hybrid parallel method for large sparse eigenvalue problems on a grid computing environment using Ninf–G/MPI,  
Lecture Notes in Computer Science, No. 3743, pp. 338–345 (2006).

岡田真幸, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
複素対称行列に対する前処理の評価方法について,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 16, No. 4, pp.497–505 (2006).

X. Niu, T. Sakurai and H. Sugiura, A verified method for bounding clusters of zeros of analytic functions,  
J. Comput. Appl. Math., Vol. 199, No. 2, pp. 263–270 (2007).

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Kaori Fukuzawa, Tatsuya Nakano, Shigenori Tanaka, Lennart Nilsson, and Umpei Nagashima  
DNA and Estrogen Receptor Interaction Revealed by Fragment Molecular Orbital Calculations  
J. Phys. Chem. B, Vol. 111, No. 32, pp 9621–9627, 2007.

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Umeda, Tetsuya Sakurai, Umpei Nagashima

Molecular Orbital Calculation for Large Molecule

The Journal of Computer Chemistry, Japan, Vol. 6, No. 3, pp 217–226, 2007.

Katsuhiko Tamura, Yuichi Inadomi, and Umpei Nagashima

Fragmentation Position Dependency of the Total Energy and Atomic Charge Difference between the Fragment MO Method and Conventional Ab Initio SCF–MO Method. A Case of (–)-Epicatechin Gallate with STO–3G Basis Set

*Bulltin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 80, No. 4, pp 721–723, 2007.

Katsuhiko Tamura, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

Difference in the Potential Energy Surfaces from the Fragment MO Method and Conventional Ab Initio SCF–MO Method. A Case of a Surface for Ring Rotation of (–)-Epicatechin Gallate Using the STO–3G Basis Set

*Bulltin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 80, No. 10, pp 1939–1941, 2007.

Katsuhiko Tamura, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

Ab Initio MO–MD Simulation Based on the Fragment MO Method. A Case of (–)-Epicatechin Gallate with STO–3G Basis Set

*Bulltin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 81, No. 1, pp 110–112, 2008.

Katsuhiko Tamura, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, and Umpei Nagashima

FMO–MO Method as an Initial Guess Generation for SCF Calculation: Case of (–)-Epicatechin Gallate with STO–3G Basis Set

*Bulltin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 81, No. 2, pp 254–256, 2008.

長嶋 雲兵, 渡辺 寿雄, 稲富 雄一, 石元 孝佳, 梅田 宏明, 櫻井 鉄也

グリッド技術を用いた大規模分子軌道計算プログラムの開発 – FMO–MO 法による Lysozyme の溶媒和と分子軌道 –

CICSJ Bulletin, Vol. 25, No. 2, pp 40–46, 2007.

Kyouhei Tsuchiya, Hiroyuki Teramae, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima,

Conformation Analysis of Enkephalin Using Hamiltonian Algorithm –Effect of Mixing Coefficient in HA–,

Journal of Computer Chemistry, Japan, 5, 275 (2007).

Rei Sato, Hiroyuki Teramae, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima,

Effective Time Difference for Biological MD Simulation –Glycine, Alanine, Valine, Leucine, and Isoleucine Trimer–,

The Journal of Computer Chemistry, Japan, 5, 295 (2007).

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, and Per Jensen,

Ab initio molecular orbital study of ground and low-lying electronic states of CoCN,

The Journal of Chemical Physics, 127, 014303 (2007).

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, and Per Jensen,



A theoretical study of CoCN in the  $^3\Phi$  electronic ground state  
Molecular Physics, 105, 599 (2007).

Mutsumi Tomonari, Rei Okuda, Umpei Nagashima, Kiyoshi Tanaka, and Umpei Nagashima,  
“Ab initio calculation of the electronic structures of the  $^3\Phi$  ground state and  $^5\Phi$  excited states of  
CoH,  
The Journal of Chemical Physics, 126, 014307 (2007).

Tsuneo Hirao, Rei Okuda, Umpei Nagashima, Yoshihiro Nakashima, Keiichi Tanaka, and Per  
Jensen,  
A theoretical study of BrCN<sup>+</sup> in the  $^2\Pi$  electronic ground state: Large amplitude bending motion,  
Journal of Molecular Spectroscopy, 243, 202 (2007).

Tsuneo Hirao, Michiko Amano, Yukari Mitsui, Sachiko S. Itono, Rei Okuda, Umpei Nagashima, and  
Per Jensen,  
A theoretical study of FeCN in the  $^6\Delta$  electronic ground state,  
Journal of Molecular Spectroscopy, 243, 267 (2007).

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
近似係数行列に対する疎行列用直接解法を用いた前処理,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 17, No. 3, pp. 319-329 (2007).

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Tadano, H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe, U. Nagashima, A  
Master-Worker Type Eigensolver for Molecular Orbital Computations, Proc. Applied Parallel  
Computing. State of the Art in Scientific Computing, Lecture Notes in Computer Science, No. 4699,  
pp. 617-625 (2007).

S. Kishimoto, M. Murakata, T. Nakanishi, T. Sakurai, T. Kitagawa, Problem solving support system  
for mathematics, Proc. the Third IEEE International Workshop on Databases for Next Generation  
Researchers, Istanbul, pp. 79-84 (2007).

木原崇智, 小瀧義久, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
GridRPC/MPI ハイブリッドによる修正多重リスタート付き Arnoldi 法,  
情報処理学会 ACS 論文誌, Vol. 48, No. SIG8, pp. 94-103 (2007).

相田祥昭, 中島佳宏, 佐藤三久, 建部修見, 櫻井鉄也,  
Grid RPC における広域データ管理レイヤの利用,  
情報処理学会 ACS 論文誌, Vol. 48, No. SIG8, pp. 127-144 (2007).

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
AMLS 法による固有値分布の推定法, 日本応用数学会論文誌,  
Vol. 17, pp. 511-521 (2007).

T. Sakurai, H. Tadano,  
CIRR: a Rayleigh-Ritz type method with contour integral for generalized eigenvalue problems, Proc.  
The First China-Japan-Korea Joint Conference on Numerical Mathematics, Special Issue of  
Hokkaido Mathematical Journal, Vol. 36, pp. 745-757 (2007).

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Tadano, D. Takahashi, M. Sato, U. Nagashima,

A parallel method for large sparse generalized eigenvalue problems using a GridRPC system, *Future Generation Computer Systems*, Vol. 24, pp. 613–619 (2008)

S. Yokojima, K. Ryuo, M. Tachikawa, T. Kobayashi, K. Kanda, S. Nakamura, T. Ebisuzaki, T. Fukaminato, and M. Irie,  
"Conformational dependence of energy transfer rate between photochromic molecule and fluorescent dye", *Physica E*, *40*, 301–305 (2007).

M. Tachikawa,

"The first-principles multi-component molecular orbital approach to bound states of positron with 2-deoxyglucose molecule as a reagent of positron emission tomography", *J. Phys. Condensed Matter*, *19*, 365235 (7 pages) (2007).

R. J. Buenker, H. -P. Liebermann, L. Pichl, M. Tachikawa, and M. Kimura,

"Role of the electric dipole moment in positron binding to the ground and excited states of the BeO molecule", *J. Chem. Phys.* *126*, 104305 (7 pages) (2007).

Y. Itou, S. Mori, T. Udagawa, M. Tachikawa, T. Ishimoto, and U. Nagashima,

"Quantum Treatment of Hydrogen Nuclei in Primary Kinetic Isotope Effects in a Thermal [1,5]-Sigmatropic Hydrogen (or Deuterium) Shift from (Z)-1,3-pentadiene", *J. Phys. Chem. A*, *111*, 261–267 (2007).

A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa,

"H/D isotope effect on the dihydrogen bond by *ab initio* path integral molecular dynamics simulation", *Molecular Simulation*, *33*, 185–188 (2007).

M. Shiga and M. Tachikawa,

"*Ab initio* quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics using multiple-time-scale approach and perturbation", *Molecular Simulation*, *33*, 171–184 (2007).

H. Umeda, Y. Inadomi, H. Honda, U. Nagashima

Parallel Fock Matrix Construction Program for Molecular Orbital Calculation Specific Computer  
*Journal of Computational Chemistry*, in press (Aug. 26, 2008, published online)

T. Watanabe, Y. Inadomi, H. Umeda, K. Fukuzawa, S. Tanaka, T. Nakano, U. Nagashima

Fragment Molecular Orbital (FMO) and FMO-MO Calculations of DNA: Accuracy Validation of Energy and Interfragment Interaction Energy  
*J. Comput. Theor. Nanosci.*, accepted, 2008.

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,

Analytical Optimization of Exponent Values in Protonic and Deuteronic Gaussian-type Functions by Elimination of Translational and Rotational Motions from Multi-Component Molecular Orbital Method,

*International Journal of Quantum Chemistry*, *108*, 472 (2008)

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,

Simultaneous analytical optimization of variational parameters in Gaussian-type functions with full configuration interaction of multi-component molecular orbital method by elimination of translational and rotational motions: Application to isotopomers of hydrogen molecules,

The Journal of Chemical Physics, 128, 164118 (2008).

Takayoshi Ishimoto, Yasuyuki Ishihara, Hiroyuki Teramae, Masaaki Baba, and Umpei Nagashima, H/D isotope effect of methyl internal rotation for acetaldehyde in ground state as calculated from a multi-component molecular orbital method, The Journal of Chemical Physics, 128, 184309 (2008).

Yoko Kikuta, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima, Geometrical and Kinetic Isotope Effects on R-H(D)···R Type Intramolecular Hydrogen Bonds (R = CH<sub>2</sub>, NH, and O) Using a Multi-Component Molecular Orbital Method, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 81, 820, (2008).

H. Tadano and T. Sakurai, On single precision preconditioners for Krylov subspace iterative methods, Proc. 6th International Conference on Large-Scale Scientific Computations (LSSC'07), Lecture Notes in Computer Science, Vol. 4818, pp. 721-728 (2008).

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Tadano, D. Takahashi, M. Sato and U. Nagashima, A parallel method for large sparse generalized eigenvalue problems using a grid RPC system, Special Issue of Future Generation Computer Systems on Applications of Distributed and Grid Computing, Vol. 24, pp. 613-619 (2008).

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 精度混合型 Krylov 部分空間反復法における疎行列ベクトル積の Cell BE 上での実装と性能評価, 情報処理学会論文誌コンピューティングシステム Vol. 1, pp. 51-60 (2008).

山崎育朗, 岡田真幸, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 寺西慶太, Cuto?を2重に用いた前処理の性能評価, 日本応用数学会論文誌 (accepted).

K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Temperature and isotope effects on water cluster ions with path integral molecular dynamics based on 4th order Trotter expansion", J. Chem. Phys. in press (2008).

T. Takayanagi, T. Yoshikawa, A. Kakizaki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Molecular dynamics simulations of small glycine-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 2-7) clusters on semiempirical PM6 potential energy surfaces", J. Mol. Structure (Theochem), in press (2008).

J. Koseki, R. Maezono, M. Tachikawa, M. D. Towler, and R. J. Needs, "Quantum Monte Carlo study of porphyrin transition metal complexes", J. Chem. Phys. 128, 085103 (5pages) (2008).

T. Kuchitsu, J. Okuda, and M. Tachikawa, "Evaluation of molecular integral of Cartesian Gaussian type basis function with complex-valued center coordinates and exponent via the McMurchie-Davidson recursion formula, and its application to electron dynamics", Int. J. Quant. Chem. in press (2008).

M. Yamamoto, M. Suzuki, M. Tachikawa, A. Fujishima, T. Miyazaki, H. Hisamitsu, K. Kojima, and Y. Kadoma,

"Film Formation from Mixed Solutions of 1,3,5-Triazine-2,4-dithione and Phosphate onto Au, Ag, and Cu Substrates", J. Phys. Chem. C , *112*, 6914-6923 (2008).

H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa,  
"Geometric Isotope Effect on the  $N_2H_7^+$  Cation and  $N_2H_5^-$  Anion by *Ab Initio* Path Integral Molecular Dynamics Simulation", ChemPhysChem (Communication), *9*, 383--387 (2008).

Y. Maruyama, K. Hongo, M. Tachikawa, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara,  
"Ab initio interpretation of Hund's rule for the methylene molecule: Variational optimization of its molecular geometries and energy component analysis", Int. J. Quant. Chem. *108*, 731--743 (2008).

(2)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 1件、国際会議 12件)

稲富 雄一、梅田 宏明、渡邊 寿雄、櫻井 鉄也、長嶋 雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算  
ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム (HPCS 2005)  
2005年1月18日

Umpei Nagashima

Role of Water in the Interaction between DNA and Estrogen Receptor - DNA and Estrogen Receptor Interaction Revealed by the Fragment Molecular Orbital Method -  
Japan-China Joint Workshop for Biosystem 2005, Beijing, China, September, 2005.

Umpei Nagashima, Yuichi Inadomia, Hiroaki Umedaa, Toshio Watanabea, Takayoshi Ishimotoa and Tetsuya Sakurai,

Molecular Orbital of Fragment Molecular Orbital Method with Sakurai-Sugiura Method on Grid Computing Environment.

The 3rd bio and nuclear physics crossover workshop, Urumuqie, China, Aug., 2006.

Toshio Watanabe and Umpei Nagashima

Interaction between DNA and Estrogen Receptor Revealed by the Fragment Molecular Orbital Method -

Japan-China Crossover Science Symposium (JCCSS) 2006, (Bio-chemical-physics, Protein Physics and Chemistry, Signal Transduction, and Bioinorganic Chemistry),

Oct., 2006, Mito, Ibaraki, Japan

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Kaori Fukuzawa, Shigenori Tanaka, Tatsuya Nakano, Lennart Nilsson, Umpei Nagashima

DNA and Estrogen Receptor Interaction Revealed by the Fragment Molecular Orbital Method  
EABS & BSJ 2006, Fifth East Asian Biophysics Symposium & Forty-Fourth Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Multidisciplinary Approach towards Understanding Mechanisms of Life - From Molecules to Systems -, Nov. 12-16, 2006, Okinawa, Japan.

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,

H/D isotope effect on hydrogen bond by multi-component molecular orbital method,

5<sup>th</sup> Japan–China Crossover Science Symposium (JCCSS5), Mito, 2008 年 2 月 29 日.

T. Sakurai, A Rayleigh–Ritz type method for large–scale generalized eigenvalue problems, 1st China–Japan–Korea Workshop on Computational Mathematics (CJK2006), 2006 年 8 月 6 日

Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Yutaka Tamura, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Umpei Nagashima

Interaction analysis between EGF receptor and EGF by fragment molecular orbital calculation  
5<sup>th</sup> Japan–China Crossover Science Symposium (JCCSS5), Mito, 2008, 29<sup>th</sup> February.

T. Sakurai, H. Tadano,

An error analysis of the contour integral Rayleigh–Ritz method for generalized eigenvalue problems, International Workshop on Applied Mathematics and Computational Science (IWAMCS2007), Tokyo, 2007 年 9 月 27 日.

T. Sakurai, H. Tadano, U. Nagashima,

A parallel eigensolver using contour integration for generalized eigenvalue problems in molecular simulation, Recent Advances in Numerical Methods for Eigenvalue Problems (RANMEP2008), Hsinchu, 2008 年 1 月 7 日.

T. Sakurai, H. Tadano,

On convergence behavior of mixed precision Krylov subspace methods, International Workshop on Numerical Verification and its Applications (INVA2008), Okinawa, 2008 年 3 月 5 日.

T. Watanabe, H. Umeda, Y. Inadomi, T. Ishimoto, T. Sakurai, U. Nagashima

Molecular Orbital Calculation for Large Molecule with Sakurai–Sugiura Method on Grid Computing Environment

Initiative for Parallel Bioinformatics (IPAB) and Asia Hub for e-Drug Discovery (AHeDD), Tokyo, Japan, 2008 年 10 月 16 日

Masanori Tachikawa,

Geometric Isotope Effect on  $N_2H_7^+$  Cation by Ab Initio Path Integral Molecular Dynamics Simulation, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008 年 9 月

② 口頭発表 (国内会議 88 件、国際会議 35 件)

Tsuneo Hirano and Umpei Nagashima, Tina Erica Odaka and Per Jensen,

GEOMETRIES AND POTENTIAL ENERGY SURFACES OF THE HOORADICAL IN RELATION WITH DOUBLE RENNER EFFECT: A THEORETICAL STUDY,

International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, USA, 2004 年 6 月 20 日

Tsuneo Hirano, Rei Fukui, and Umpei Nagashima,

TOO SHORT CN BOND LENGTHS FOUND IN Fe, Co, AND Ni ISOCYANIDE AND CYANIDES, International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, USA, 2004 年 6 月 20 日

Tsuneo Hirano and Umpei Nagashima, Per Hensen, Gisbert Winnewisser,

AN AB INITIO PREDICTION OF THE STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC CONSTANTS OF FeOH

The 18th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, Czech) 2004  
年 9 月 20 日

岡田真幸, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵, 稲富雄一,  
分子軌道計算に現れる行列に対する反復法について,  
第33回数值解析シンポジウム, 熱海, 2004年5月20日.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵, 稲富雄一,  
分子軌道計算に現れる行列に対する反復法について,  
日本応用数理学会2004年度会, 東京, 2004年9月18日.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
Toeplitz行列に対する積型反復解法の振る舞いについて,  
第33回数值解析シンポジウム, 熱海, 2004年5月20日.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
Toeplitz行列に対する積型反復解法の振る舞いについて,  
日本応用数理学会, 東京, 2004年9月18日.

高松朋紀,  
モーメントを用いた形状再構成問題,  
2004年度計算数学研究会, 滋賀, 2004年11月22日.

櫻井鉄也,  
有理関数近似による固有値解法,  
2004年度計算数学研究会, 滋賀, 2004年11月22日.

多田野寛人,  
リスタートによる連立一次方程式の積型反復解法の安定化,  
2004年度計算数学研究会, 滋賀, 2004年11月22日.

高松朋紀, 櫻井鉄也, 奈良高明,  
モーメントを用いた形状逆問題の計算法, 第33回数值解析シンポジウム,  
熱海, 2004年5月20日.

T. Sakurai, K. Hayakawa, M. Sato and D. Takahashi,  
A parallel method for large sparse generalized eigenvalue problems by OmniRPC in grid environment, PARA'04, Copenhagen, June 23, 2004.

T. Sakurai, H. Tadano, Y. Inadomi and U. Nagashima,  
A moment-based method for large scale eigenvalue problems, ICNAAM'04, Chalkis, September 11, 2004.

H. Tadano and T. Sakurai,  
A method for avoiding breakdown in product-type iterative methods and its behavior for Toeplitz linear systems, ICNAAM'04, Chalkis, September 11, 2004.

X. Niu, T. Sakurai and H. Sugiura,  
A verified method for bounding clusters of zeros of analytic functions, SCAN2004, Fukuoka,  
October 7, 2004.

奥田 玲、平野恒夫、長嶋雲兵  
CN 基を含む遷移金属化合物の分光光学定数:CoCN  
分子構造総合討論会 2005, 東京, 2005 年 9 月 30 日

平野恒夫、奥田 玲、長嶋雲兵  
CN 基を含む遷移金属化合物の分光光学定数:FeCN  
分子構造総合討論会 2005, 東京, 2005 年 9 月 30 日

長嶋雲兵、奥田 玲、平野恒夫  
FeCO の電子構造、分光光学定数に関する超高精度 ab Initio 分子軌道法計算  
分子構造総合討論会2005, 東京, 2005年9月30日

櫻井鉄也, 多田野寛人, 早川賢太郎, 佐藤三久, 高橋大介, 長嶋雲兵, 稲富雄一, 梅田宏明, 渡  
邊寿雄,  
大規模固有値問題のmaster-worker型並列解法,  
HPCS2005 (2005).

稲富雄一, 梅田宏明, 渡邊寿雄, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵,  
FMO-MO法による大規模分子軌道計算,  
HPCS2005 (2005).

高松朋紀, 奈良高明. 櫻井鉄也,  
固有値解法を用いた 3 次元形状再構成問題,  
日本応用数理学会平成 17 年研究部会連合発表会, 京都, 2005 年 3 月 4 日.

稲富雄一, 梅田宏明, 渡邊寿雄, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵\*  
FMO- MO 法を用いた大規模分子軌道計算,  
RIMS 研究集会「計算科学の基盤技術とその発展」, 京都, 2005 年 11 月.

Umpei Nagashimaa, Yuichi Inadomia, Hiroaki Umedaa, Toshio Watanabea, Takayoshi Ishimotoa,  
Tetsuya Sakuraila,b , Tsuneo Hiranoa, Mutsumi Tomonar,  
Development of a Large Scale Molecular Simulation Program for A Large Scale Molecular Orbital  
Calculation using Fragment Molecular Orbital Method and Grid Computation Technique,  
Japan-China Joint Workshop of Nuclear Radiation for Biosystem 2005, Tianjin, China, Sept. 2005.

Yuichi Inadomi  
Large-scale molecular orbital calculation with FMO-MO method,  
Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis: CCNA2005, Tokyo,  
December, 2005.

長嶋雲兵  
分子軌道法における固有値問題の計算規模と高速化のニーズ  
日本応用数理学会 2005 年度年会, 仙台, 2005 年 9 月

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Umeda, Yuichi Inadomi, T. Watanabe, U. Nagashima,

A hybrid parallel method for large sparse eigenvalue problems on a grid computing environment using Ninf-G/MPI,  
5th International Conference on Large-Scale Scientific Computations, Sozopol, Jun. 2005.

Y. Lu, T. Itoh, S. Itoh, T. Sakurai,  
Improving the accuracy of numerical conformal mapping by Pade approximation using the Arnoldi method,  
International Symposium on Computing and Its Applications in Information Science, Hefei, Aug. 2005.

H. Tadano, T. Sakurai,  
A stabilization of the CGS method by avoiding near-breakdown,  
International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics 2005, Rhodos, Sep. 2005.

M. Okada, H. Tadano, T. Sakurai, U. Ngashima,  
On preconditioners for complex symmetric systems of linear equations in a parallel eigensolver,  
SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing, San Francisco Feb. 2006.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
CGS 法における数値的 breakdown の影響とその回避法.  
第 34 回数値解析シンポジウム, 浜松, 2005 年 6 月.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 柿原正伸, 藤野清次, 長嶋雲兵,  
分子軌道計算で現れる行列に対する反復法の前処理について(その 2),  
第 34 回数値解析シンポジウム, 浜松, 2005 年 6 月.

小瀧義久, 櫻井鉄也\*, 梅田宏明, 稲富雄一, 渡邊寿雄, 長嶋雲兵,  
Ninf-G/MPI ハイブリッドによる大規模一般化固有値問題の並列解法,  
第 34 回数値解析シンポジウム, 浜松, 2005 年 6 月.

生野壮一郎, 齋藤歩, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 神谷淳,  
メッシュレス法により得られる連立 1 次方程式 Krylov 部分空間法による求解,  
日本応用数学会 2005 年度年会, 仙台, 2005 年 9 月.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
CGS 法における数値的不安定性の回避法,  
日本応用数学会 2005 年度年会, 仙台, 2005 年 9 月.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 柿原正伸, 藤野清次, 長嶋雲兵,  
分子軌道計算で現れる行列に対する反復法の前処理について,  
日本応用数学会 2005 年度年会, 仙台, 2005 年 9 月.

Hiroto Tadano and Tetsuya Sakurai,  
A method for avoiding near-breakdown in the CGS method,  
Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis: CCNA2005, Tokyo, Dec. 2005.

小瀧義久, 櫻井鉄也,  
Ninf-G/MPI ハイブリッドによる大規模一般化固有値問題の並列解法,



応用数理サマーセミナー, 札幌, 2005 年 9 月.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
CGS 法における数値的不安定性の回避法,  
応用数理サマーセミナー, 札幌, 2005 年 9 月.

岡田真幸, 櫻井鉄也,  
分子軌道計算で現れる行列に対する反復法の前処理について,  
応用数理サマーセミナー, 札幌, 2005 年 9 月.

Umpei NAGASHIMA, Yuichi INADOMI, Hiroaki UMEDA, Toshio WATANABE, Takayoshi ISHIMOTO, Tetsuya SAKURAI,  
MOLECULAR ORBITAL CALCULATION FOR LARGE MOLECULE WITH SAKURAI-SUGIURA METHOD ON GRID COMPUTING ENVIRONMENT,  
MATH/CHEM/COMP 2006, The 21st International Course & Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry & Computer Sciences, June 19-24, 2006, Dubrovnik, Croatia

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, Vladimír Špirko, and Per Jensen,  
On the Too-short Experimentally Determined CN Bond Lengths in MCN and MNC Molecules with  $M = \text{Fe, Co, Ni}$ : A detailed Study of FeNC,  
High Resolution Molecular Spectroscopy, 19th Colloquium, Salamanca, Spain, 2005 年 9 月

Tsuneo Hirano, Umpei Nagashima, and Per Jensen,  
Computational Molecular Spectroscopy: A Challenge to The New Field,  
Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis: CCNA2005, Tokyo, 2005 年 12 月

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, and Per Jensen,  
A THEORETICAL STUDY OF NiCN IN THE  ${}^2\Delta$  ELECTRONIC GROUND STATE,  
61st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, USA, 2006 年 6 月 20 日

平野 恒夫, 長嶋 雲兵  
計算分子分光學: 候補星間分子の超高精度 *ab Initio* 計算  
星間物質シンポジウム, 札幌, 2006 年 7 月 31 日

馬場正昭, 森耕一, 山脇三知, 笠原俊二, 山中孝弥, 長嶋雲兵  
9-メチルアントラセンの  $S_0$  および  $S_1$  状態における  $\text{CH}_3$  内部回転準位  
2006 分子構造総合討論会, 静岡 2006 年 9 月 23 日

長嶋 雲兵, 奥田 玲, Per Jensen, 平野 恒夫  
Computational Molecular Spectroscopy: NiCN  
2006 分子構造総合討論会, 静岡, 2006 年 9 月 23 日

平野 恒夫, 長嶋 雲兵, Per Jensen, 中嶋 吉弘, 田中 桂一  
Computational Molecular Spectroscopy: BrCN<sup>+</sup>  
2006 分子構造総合討論会, 静岡, 2006 年 9 月 23 日

小瀧義久, 櫻井鉄也,

Ninf-G/MPI ハイブリッドによる大規模一般化固有値問題の並列解法,  
Ninf-G Workshop 2006, 東京, 2006 年 1 月.

多田野寛人, 岡田真幸, 櫻井鉄也,  
複素対称行列に対する前処理の評価方法について,  
平成 18 年日本応用数学会連合発表会, 東京, 2006 年 3 月.

櫻井鉄也  
計算アルゴリズムと量子化学計算  
第2回「計算科学による新たな知の発見・統合・創出」シンポジウム 2006 年 4 月 4 日

櫻井鉄也  
内部固有値問題の並列解法と分子シミュレーションへの応用  
日本応用数学会年会, 2006 年 9 月 17 日

T. Sakurai, Y. Kodaki, H. Tadano, H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe, U. Nagashima  
A master-worker type eigensolver for large-scale molecular orbital computations, Workshop on  
State-of-Art in Scientific and Parallel Computing (PARA'06), 2006 年 6 月 6 日

T. Sakurai,  
A Rayleigh-Ritz type method for large-scale generalized eigenvalue problems  
1st China-Japan-Korea Workshop on Computational Mathematics (第1回中日韓数値数学ワーク  
ショップ) 2006 年 8 月 6 日

N. Emad and T. Sakurai,  
Resolution of Large Scale Eigenproblem using YAML Workflow Framework,  
4th International Workshop on Parallel Matrix Algorithms and Applications (PMAA06), 2006 年 9  
月 7 日

多田野 寛人、先崎 健太、櫻井 鉄也、長嶋 雲兵、  
一般化固有値問題で現れる複素対称連立一次方程式に対するオーダリングによる前処理の性能  
評価  
2006 年度日本応用数学会年会 2006 年 9 月 16 日

小瀧義久, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵  
周回積分を用いた固有値解法の部分空間反復による精度改善  
2006 年度日本応用数学会年会 2006 年 9 月 13 日

木原 崇智, 小瀧 義久, 多田野 寛人, 櫻井 鉄也,  
多重リスタート付き Arnoldi 法の性能評価  
2006 年度日本応用数学会年会 2006 年 9 月 17 日

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
一般化固有値問題で現れる複素対称連立一次方程式に対する反復解法の性能評価,  
第 35 回数値解析シンポジウム, 大阪, 2006 年 6 月.

T. Sakurai,  
A Rayleigh-Ritz type method for large-scale generalized eigenvalue problems, 1st  
China-Japan-Korea Joint Conference on Numerical Mathematics (CJK2006), Sapporo, 2006 年 8 月

6 日.

多田野寛人, 櫻井鉄也, 長嶋雲兵,  
周回積分を用いた固有値解法による一般化固有値問題の求解 – 複素対称連立一次方程式への  
前処理付き反復解法の適用 –,  
京都大学数理解析研究所 RIMS 研究集会, 2006 年 11 月.

木原崇智, 小瀧義久, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
GridRPC/MPI ハイブリッドによる修正多重リスタート付き Arnoldi 法,  
行列・固有値問題の解法とその応用研究部会第 2 回研究会, 東京, 2006 年 11 月.

木原崇智, 小瀧義久, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
GridRPC/MPI ハイブリッドによる修正多重リスタート付き Arnoldi 法,  
HPCS2007, つくば, 2007 年 1 月.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
周回積分法による標準固有値問題の求解 – Rayleigh-Ritz Procedure による精度改善 –,  
日本応用数学会平成 19 年度研究部会連合発表会, 名古屋, 2007 年 3 月.

岡田真幸, 櫻井鉄也,  
Cutoff した行列に対して疎行列用直接解法を用いた前処理と反復法について,  
日本応用数学会平成 19 年度研究部会連合発表会, 名古屋, 2007 年 3 月.

小瀧義久, 櫻井鉄也,  
カスケードリング RPC を用いた周回積分法の高速化,  
日本応用数学会平成 19 年度研究部会連合発表会, 名古屋, 2007 年 3 月.

木原崇智, 小瀧義久, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
大規模疎行列に対する Grid 環境向き Arnoldi 法,  
日本応用数学会平成 19 年度研究部会連合発表会, 名古屋, 2007 年 3 月.

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
AMLS による周回積分法の円領域推定,  
日本応用数学会平成 19 年度研究部会連合発表会, 2007 年 3 月.

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Umpei Nagashima, and Per Jensen,  
WHAT IS A MEANINGFUL, VIBRATIONALLY AVERAGED BONDLENGTH VALUE OF FeNC,  
CoCN, AND NiCN: AN ANSWER TO THE "TOO-SHORT CN BONDS" ISSUE,  
The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Praha, 2007 年 8  
月

Tsuneo Hirano, Rei Okuda, Per Jensen, and Umpei Nagashima,  
Computational molecular spectroscopy of the first-row transition metal containing cyanides and  
isocyanides: FeCN and FeNC,  
The 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Praha, 2007 年 8  
月

平野恒夫, 友成六美, 長嶋雲兵, 田中皓  
“含 Fe、Co、Ni ラジカルにおける High-spin/Low-spin 状態の電子構造と物性”

第 1 回分子科学討論会、仙台、2007、9 月 18 日

友成六美、平野恒夫、長嶋雲兵

“CoH、MnH 分子の高精度計算による電子状態の研究”

日本コンピュータ化学会秋季年会 2007、姫路、2007、10 月 7 日

平野恒夫、奥田玲、長嶋雲兵、Per Jensen

“高精度 ab initio 計算に基づく計算分子分光学:FeCN”

日本コンピュータ化学会秋季年会 2007、姫路、2007、10 月 7 日

Y. Kodaki, H. Tadano, T. Sakurai,

A parallel method for generalized eigenvalue problems using cascading GridRPC, 6th International Conference on Large-Scale Scientific Computations (LSSC07), Sozopol, 2007 年 6 月 5 日.

H. Tadano, T. Sakurai,

On a single precision preconditioner for Krylov subspace iterative methods, 6th International Conference on Large-Scale Scientific Computations (LSSC07), Sozopol, 2007 年 6 月 6 日.

T. Kihara, H. Tadano, T. Sakurai,

A single precision preconditioner for Krylov subspace iterative methods on the CELL processor, International Conference On Preconditioning Techniques For Large Sparse Matrix Problems In Scientific And Industrial Applications (Precond07), Toulouse, 2007 年 7 月 9 日.

M. Okada, T. Sakurai, K. Teranishi,

A preconditioner for Krylov subspace method using a sparse direct solver in biochemistry applications, International Conference On Preconditioning Techniques For Large Sparse Matrix Problems In Scientific And Industrial Applications (Precond07), Toulouse, 2007 年 7 月 9 日.

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也,

AMLS 法による固有値分布の推定法,

日本応用数理学会「行列・固有値問題の解法とその応用」研究部会第 3 回研究会,  
旭川, 2007 年 7 月 31 日.

木原崇智, 小瀧義久, 多田野寛人, 櫻井鉄也,

線形方程式の反復解法における Cell プロセッサ向き前処理法,

日本応用数理学会「行列・固有値問題の解法とその応用」研究部会 第 3 回研究会,  
旭川, 2007 年 7 月 31 日.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,

疎行列直接解法を用いた Krylov 部分空間反復解法の前処理,

日本応用数理学会 2007 年度年会, 札幌, 2007 年 9 月 15 日.

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也,

単精度演算を利用した前処理法とその Cell プロセッサ上での実装,

日本応用数理学会 2007 年度年会, 札幌, 2007 年 9 月 16 日.

朝倉順子, 櫻井鉄也, 多田野寛人,

周回積分を用いた固有値解法の近接固有値に対する誤差解,

日本応用数理学会 2007 年度年会, 札幌, 2007 年 9 月 16 日.

多田野寛人, 木原崇智, 櫻井鉄也,  
Cell プロセッサによる周回積分を用いた固有値解法の高速度化,  
日本応用数学会 2007 年度年会, 札幌, 2007 年 9 月 16 日.

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
疎行列ベクトル積の Cell Broadband Engine 上での実装と性能評価,  
第 5 回 計算数学研究会, 新潟, 2007 年 10 月 29 日.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
疎行列直接解法を用いた Krylov 部分空間反復解法の前処理,  
第 5 回計算数学研究会, 新潟, 2007 年 10 月 29 日.

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也, Z. Bai,  
AS 法による固有値分布の推定法,  
第 5 回計算数学研究会, 新潟, 2007 年 10 月 29 日.

朝倉順子, 櫻井鉄也, 多田野寛人,  
周回積分を用いた固有値解法の近接固有値に対する誤差解,  
第 5 回計算数学研究会, 新潟, 2007 年 10 月 29 日.

多田野寛人, 木原崇智, 櫻井鉄也,  
Cell Broadband Engine における CIRR 法の実装と性能評価,  
RIMS 研究集会「計算科学の基盤技術としての高速アルゴリズムとその周辺」, 京都, 2007 年 11 月

H. Tadano, T. Kihara, T. Sakurai,  
An implementation of the CIRR method with shifted linear systems on the Cell Broadband Engine,  
Recent Advances in Numerical Methods for Eigenvalue Problems (RANMEP2008), Hsinchu, 2008  
年 1 月 7 日.

K. Senzaki, H. Tadano, T. Sakurai, Z. Bai,  
A method for estimating a distribution of eigenvalues using the AS method, Recent Advances in  
Numerical Methods for Eigenvalue Problems (RANMEP2008), Hsinchu, 2008 年 1 月 7 日.

T. Ikegami, T. Sakurai, U. Nagashima,  
Block Sakurai-Sugiura method for filter diagonalization, Recent Advances in Numerical Methods for  
Eigenvalue Problems (RANMEP2008), Hsinchu, 2008 年 1 月 7 日.

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
精度混合型 Krylov 部分空間反復法における疎行列ベクトル積の Cell BE 上での実装と性能評価,  
ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム HPCS2008,  
東京, 2008 年 1 月 18 日.

山崎育朗, 岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
Cutoff を 2 重に用いた前処理の性能評価,  
日本応用数学会平成 20 年連合発表会, 東京, 2008 年 3 月 8 日.

T. Sakurai, H. Tadano, T. Kihara,  
A mixed precision Krylov subspace method for QCD simulation, SIAM Parallel Processing for

Scientific Computing (SIAMPP08), Atlanta, 2008 年 3 月 14 日.

宇田川太郎、常田貴夫、立川仁典、  
電子-核相関評価のための新規相関汎関数の開発、  
日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

北 幸海、前園涼、立川仁典、  
第一原理量子モンテカルロ法による水素クラスターの研究、  
日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

鈴木 机倫、志賀基之、立川仁典、  
経路積分法を用いた水クラスターイオンの温度依存性と同位体効果の解析、  
日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

宇田川太郎、常田貴夫、立川仁典、  
電子-核相関評価のための新規相関汎関数の開発、  
日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3 月

北幸海、前園涼、立川仁典、  
多成分量子モンテカルロ法による水素イオンクラスターの研究、  
日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3 月

奥田順子、朽津敬史、立川仁典、  
古典的及び量子的な核の挙動を考慮した新規多成分量子波束法の開発、  
日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学、2008 年 3 月

北幸海、前園涼、立川仁典、  
多成分量子モンテカルロ法による多原子分子への陽電子吸着に関する理論的研究、  
日本物理学会第 62 回年次大会、北海道大学、2007 年 9 月

杉本昌崇、志賀基之、立川仁典、  
核の量子効果が水素イオンクラスターに与える影響の考察、  
日本物理学会第 62 回年次大会、北海道大学、2007 年 9 月

宇田川太郎、立川仁典、  
核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論の開発、  
第 10 回理論化学討論会、名古屋大学野依記念学術交流館、2007 年 6 月

長嶋雲兵、櫻井鉄也、立川仁典、石元孝佳、梅田宏明、北幸海、渡邊寿雄、稲富雄一  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
第 2 回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008 年 9 月 24 日

渡邊 寿雄, 石元 孝佳, 田村裕, 稲富雄一, 梅田 宏明, 長嶋 雲兵  
フラグメント MO 法による EGFR の特異的分子認識の解析  
第 2 回分子科学討論会報告, 福岡, 2008 年 9 月 25 日

平野恒夫、長嶋雲兵、Per Jensen  
FeCO の Low-spin 状態と動的電子相関  
第 2 回分子科学討論会, 福岡, 2008 年 9 月 25 日

友成六美、平野恒夫、長嶋雲兵  
MnH の高精度計算による電子状態と分光定数  
第 2 回分子科学討論会, 福岡, 2008 年 9 月 25 日

T. Sakurai, M. Okada, H. Tadano, K. Senzaki, K. Teranishi,  
Parallel performance of CIRR method with complete factorization preconditioner on multi-core,  
9th International Workshop on State-of-the-Art in Scientific and Parallel Computing,  
Trondheim, May 15, 2008.

J. Asakura, T. Sakurai, H. Tadano, T. Ikegami, K. Kimura,  
A Linearization Method for Polynomial Eigenvalue Problems Using a Contour Integral,  
International Workshop on Accurate Solution of Eigenvalue Problems VII, Dubrovnik, June 10,  
2008.

T. Sakurai, H. Tadano,  
An Inner/Outer Loop Free Parallel Method for Interior Eigenvalue Problems,  
International Workshop on Accurate Solution of Eigenvalue Problems VII, Dubrovnik, June 10,  
2008.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
ナノシミュレーションで現れる行列に対し疎行列直接法を適用した前処理について,  
第 13 回日本計算工学会講演会, 仙台, 2008 年 5 月 20 日.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
ナノシミュレーションで現れる行列に対し疎行列直接法を適用した前処理について,  
2008 並列/分散/協調処理に関するサマー・ワークショップ, 佐賀, 2008 年 8 月 5 日.

櫻井鉄也, 多田野寛人,  
精度混合演算を用いた Cell プロセッサ上での高性能線形計算,  
先駆的計算科学に関するフォーラム, 福岡, 2008 年 9 月 4 日.

朝倉順子, 櫻井鉄也, 多田野寛人, 池上努, 木村欣司,  
周回積分を用いた非線形固有値問題の数値解法,  
日本応用数理学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 17 日.

片岡弘幸, 多田野寛人, 櫻井鉄也,  
倍精度/多倍長精度混合演算を用いた Krylov 部分空間反復解法の収束性改善,  
日本応用数理学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

山崎育朗, 岡田真幸, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 寺西慶太,  
Semi-Sparse 行列に対する Cuto? を 2 重に用いた前処理  
日本応用数理学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

多田野寛人, 櫻井鉄也,  
Block CIRR 法に対する Block Krylov 部分空間反復法の適用と性能評価,  
日本応用数理学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

岡田真幸, 櫻井鉄也, 寺西慶太,

ナノシミュレーションで現れる行列に対し完全分解を用いた前処理とその評価法,  
日本応用数学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也, 後藤和茂,  
Cutoff を用いた高速な固有値番号推定法  
日本応用数学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

飯塚直之, 渡邊寿雄, 梅田宏明, 稲富雄一, 長嶋雲兵, 櫻井鉄也  
フラグメント分子軌道法を用いた Hartree-Fock 法の初期値改善  
日本応用数学会平成 20 年度年会, 千葉, 2008 年 9 月 19 日.

北幸海, 前園涼, 立川仁典,  
多成分量子モンテカルロ法を用いた 全自由度量子計算, 第1回分子科学討論会,  
福岡, 2008 年 9 月

杉本 昌崇, 志賀 基之, 立川 仁典,  
Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた電子スペクトルの解析,  
第1回分子科学討論会, 福岡, 2008 年 9 月

鈴木 机倫, 志賀基之, 立川仁典,  
経路積分法を用いた水イオンクラスターの同位体効果と温度依存性,  
日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学, 2008 年 9 月

北幸海, 前園涼, 立川仁典,  
多成分量子モンテカルロ法による水素イオンクラスターの研究,  
日本物理学会 2008 年秋季大会, 岩手大学, 2008 年 9 月

③ ポスター発表 (国内会議 80 件, 国際会議 64 件)

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Hiroaki Honda and Umpei Nagashima  
Parallelization performance of Fock matrix construction on SH4 multi-processor system  
2004 年 8 月 2 日  $\mu$  TheoChem (Lucca, Italy)

梅田宏明 稲富雄一 本田宏明 長嶋雲兵  
SH4 マルチプロセッサシステムに対応した分子軌道計算プログラムの開発と並列性能評価  
2004 年 9 月 29 日 分子構造総合討論会 2004

梅田宏明・稲富雄一・渡邊寿雄・多田野寛人・櫻井鉄也・長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算:グリッド化に向けて  
2005 年 ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム (HPCS 2005)  
2005 年 1 月 18 日

Umpei Nagashima, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto and  
Tetsuya Sakurai,  
Molecular Orbital of Fragment Molecular Orbital Method with Sakurai-Sugiura Method on Grid  
Computing Environment.  
2005 年 1 月 20 日 WATOC 2005 (World Association of Theoretically Oriented Chemists)南アフリ  
カ



Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Tetsuya Sakurai, and Umpei Nagashima  
Large-scale molecular orbitals based on fragment molecular orbital method solved by projection method

平成 17 年 3 月 15 日 229th ACS National Meeting, 2005 · San Diego, California, USA

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Hiroaki Honda, and Umpei Nagashima

Parallel Fock matrix construction on layered multi-processor system

平成 17 年 3 月 15 日 229th ACS National Meeting, 2005 · San Diego, California, USA

Yuichi Inadomi, Tetsuya Sakurai and Umpei Nagashima

Molecular Orbital of Fragment Molecular Orbital Method with Projection Method

$\mu$  TheoChem, Lucca, Italy, 2004 年 8 月 3 日

T. Watanabe, Y. Inadomi, S. Tanaka, K. Fukuzawa, T. Nakano, L. Nilsson, and U. Nagashima

DNA and estrogen receptor interaction revealed by the fragment molecular orbital calculation

229th ACS National Meeting, San Diego, California, USA, 2005 年 3 月 15 日

Interaction Energy Dynamics of Oligopeptides Using FMO-HA

Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Tokiwa, Hiroyuki Teramae, Umpei, Nagashima

$\mu$  TheoChem, Lucca, Italy, 2004 年 8 月 3 日

石元孝佳・立川仁典・常盤広明・長嶋雲兵

水素移動反応における速度論的同位体効果に関する理論的研究

分子構造総合討論会 2004、広島、2004 年 9 月 29 日

石元孝佳、立川仁典、長嶋雲兵

プロトン・デューترونに対する基底関数の解析

第 9 回理論化学討論会、京都、平成 17 年 5 月 17 日

石元孝佳、立川仁典、長嶋雲兵

プロトン・デューترونに対する基底関数の開発

日本コンピュータ化学会春季年会 2005、東京、2005 年 5 月 20 日

稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、石元孝佳、櫻井鉄也、長嶋雲兵

グリッド技術を用いた FMO-MO 法による大規模分子軌道計算

第 9 回理論化学討論会、京都、平成 17 年 5 月

稲富 雄一、梅田 宏明、渡邊 寿雄、石元 孝佳、櫻井 鉄也、

FMO-MO 法による大規模分子軌道計算

分子構造総合討論会 2005、東京、平成 17 年 9 月

稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、櫻井鉄也、長嶋雲兵

FMO-MO 法を用いた大規模分子軌道計算、

日本コンピュータ化学会 2005 秋季年会、徳島、平成 17 年 10 月

Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Umpei Nagashima and Takayoshi Ishimoto

Accuracy of FMO-MO for Large Scale Molecule

The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA、平成 18 年 3 月

梅田宏明・稲富雄・渡邊寿雄・多田野寛人・櫻井鉄也・長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算:グリッド化に向けて  
日本コンピュータ化学会 2005 春季年会、東京、平成 17 年 5 月

稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、石元孝佳、櫻井鉄也、長嶋雲兵  
FMO による大規模系の分子軌道計算 (研究展示)  
日本コンピュータ化学会 2005 春季年会、東京、平成 17 年 5 月

梅田宏明・稲富雄一・渡邊寿雄・多田野寛人・櫻井鉄也・長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算:グリッド化の可能性  
分子構造総合討論会 2005、東京、平成 17 年 9 月

梅田宏明、本田宏明、中村健太、稲富雄一、小松晴信、佐々木徹、小原繁、長嶋雲兵、上原正光、村上和彰  
分子軌道専用計算機の開発と性能評価  
日本コンピュータ化学会 2005 秋季年会、徳島、平成 17 年 10 月

稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、石元孝佳、櫻井鉄也、長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算 - A Large Scale Molecular Orbital Calculation Using  
Fragment Molecular Orbital Method - (研究展示)  
日本コンピュータ化学会 2005 秋季年会、徳島、平成 17 年 10 月

梅田宏明・稲富雄一・渡邊寿雄・多田野寛人・櫻井鉄也・長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算:グリッド化の可能性  
分子構造総合討論会 2005、東京、平成 17 年 9 月

Umeda, Hiroaki, Inadomi Yuichi, Honda Hiroaki, Nagashima Umpei Performance benchmark of  
Fock matrix construction on layered multi-processor system  
PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA、平成 17 年 12 月.

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima  
Parallel Fock matrix construction on the Grid  
The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA、平成 18 年 3 月.

Umpei Nagashima, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Tetsuya  
Sakurai, Tsuneo Hirano, Mutsumi Tomonari,  
Development of a Large Scale Molecular Simulation Program for A Large Scale Molecular Orbital  
Calculation using Fragment Molecular Orbital Method and Grid Computation Technique,  
分子構造総合討論会 2005、東京、平成 17 年 9 月

渡邊寿雄、稲富 雄一、梅田 宏明、石元 孝佳、長嶋雲兵  
FMO-MO 法における大規模分子軌道計算:溶媒の影響  
日本コンピュータ化学会 2005 春季年会、東京、平成 17 年 5 月 20 日

渡邊寿雄、稲富 雄一、梅田 宏明、石元 孝佳、長嶋雲兵  
FMO-MO 法における大規模分子軌道計算:溶媒の影響  
分子構造総合討論会 2005、東京、平成 17 年 9 月 27 日

渡邊寿雄、稲富 雄一、梅田 宏明、石元 孝佳、長嶋雲兵  
FMO-MO 法における大規模分子軌道計算: 溶媒の影響その2  
日本コンピュータ化学会 2005 秋季年会、徳島、平成 17 年 10 月 15-16 日

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Shigenori Tanaka, Kaori Fukuzawa, Tatsuya Nakano, Lennert Nilsson and Umpei Nagashima  
DNA and Estrogen Receptor Interaction Revealed by the Fragment Molecular Orbital Calculation  
PACIFICHEM 2005, Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto and Umpei Nagashima  
Application of FMO-MO for Large-Scale Molecule: Effect of solvent molecules  
The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA, March, 2006

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Umpei Nagashima  
Kinetic and geometrical isotope effects in hydrogen-atom transfer reaction: Application of multi-component MO method  
229th ACS National Meeting, 2005 · San Diego, California, USA, 2005 年 3 月 15 日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
FMO-MC\_MO 法の開発と同位体効果の解析  
分子構造総合討論会 2005, 東京, 2005 年 9 月 28 日

宇田川太郎、石元孝佳、長嶋雲兵、常盤広明、立川仁典  
分子内 C-H...O 型水素結合における幾何学的同位体効果に関する理論的研究  
分子構造総合討論会 2005, 東京, 2005 年 9 月 28 日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
FMO-MC\_MO 法の開発と同位体効果への応用  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2005, 徳島、2005 年 10 月 5 日

宇田川太郎、石元孝佳、長嶋雲兵、常盤広明、立川仁典  
分子内 C-H...O 型水素結合における幾何学的同位体効果の理論的研究  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2005, 徳島、2005 年 10 月 5 日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, and Umpei Nagashima,  
Analysis of exponent values in Gaussian-type functions for development of protonic and deuteronic basis functions,  
Pacifichem 2005 Congress, Honolulu, Hawaii, USA, 2005 年 12 月 18 日

Taro Udagawa, Takayoshi Ishimoto, Hiroaki Tokiwa, Umpei Nagashima, and Masanori Tachikawa,  
Geometrical isotope effect in various inter- and intramolecular C-H...O hydrogen bonds revealed by multi-component molecular orbital calculation,  
Pacifichem 2005 Congress, Honolulu, Hawaii, USA, 2005 年 12 月 18 日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,  
Development of protonic and deuteronic basis functions using Gaussian-type functions,  
The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA, 2006 年 3 月 28 日.

Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Umpei Nagashima and Takayoshi Ishimoto  
Accuracy of FMO-MO for Large Scale Molecule  
The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA, 平成 18 年 3 月

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima  
Parallel Fock matrix construction on the Grid  
The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA, 平成 18 年 3 月.

Hiroaki Umeda, Hiroaki Honda, Kenta Nakamura, Yuichi Inadomi, Umpei Nagashima  
Fock Matrix Construction on Layered Multi-Processor System  
Computational Science Workshop 2006 2006 年 4 月 18 日

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Umpei Nagashima  
Fock matrix construction with GridRPC programming model  
XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2006 年 5 月 22 日

Umpei Nagashima, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto and  
Tetsuya Sakurai,  
Molecular Orbital Calculation for Large Molecule with Sakurai-Sugiura Method on Grid Computing  
Environment,  
XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2006 年 5 月 22 日

梅田宏明・稲富雄一・渡邊寿雄・石元孝佳・長嶋雲兵  
グリッド技術を用いた並列フォック行列計算プログラムの開発  
日本コンピュータ化学会春季年会 2006 2006 年 6 月 1 日

稲富雄一・梅田宏明・渡邊寿雄・石元孝佳・多田野寛人・岡田真幸・小瀧義久・櫻井鉄也・長嶋雲  
兵  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
日本コンピュータ化学会春季年会 2006 2006 年 6 月 1 日

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima  
PARALLEL FOCK MATRIX CONSTRUCTION ON THE GRID  
Electronic Structures: Principles and Applications (ESPA2006)2006 年 7 月 19 日

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima  
Fock matrix construction using Ninf-G GridRPC programming middleware  
The 232<sup>nd</sup> ACS National Meeting & Exposition San Francisco, USA 2006 年 9 月 12 日

梅田宏明・稲富雄一・渡邊寿雄・石元孝佳・長嶋雲兵  
グリッド技術を用いたフォック行列計算プログラムの開発  
2006 分子構造総合討論会 2006 年 9 月 23 日

梅田宏明、稲富雄、渡邊寿雄、石元孝佳、長嶋雲兵  
FMO-MO 法による大規模分子軌道計算:グリッド環境下での FMO 計算  
日本コンピュータ化学会 2006 秋季年会 2006 年 10 月 15 日

Umpei Nagashima, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto and  
Tetsuya Sakurai,

Molecular Orbital of Fragment Molecular Orbital Method with Sakurai-Sugiura Method on Grid Computing Environment.

The 233rd ACS National Meeting & Exposition, Chicago, USA, 2007年3月11日

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto and Umpei Nagashima  
Application of FMO-MO for Large-Scale Molecule: Effect of solvent molecules

The American Chemical Society's 231st National Meeting, Atlanta, GA, USA, March, 2006

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

Application of FMO-MO for Large-Scale Molecule: Effect of solvent molecules

Computational Science Workshop 2006 2006年4月18日

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

Application of FMO-MO for Large-Scale Molecule: Effect of solvent molecules

XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2006年5月22日

Nobuaki Koga, Toshio Matsushita, Kenro Hashimoto, Masahiko Hada, Haruo Hosoya, Hidenori Matsuzawa, Shinkoh Nanbu, Umpei Nagashima, Takeshi Nishikawa, Keiko Takano, Hiroaki Wasada and Shinichi Yamabe

QCLDB II: Quantum Chemistry Literature Data Base II

XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) 2006年5月22日

渡邊寿雄、稲富雄一、梅田宏明、石元孝佳、長嶋雲兵

FMO-MO法による大規模分子軌道計算:溶媒の影響その3

日本コンピュータ化学会春季年会 2006 2006年6月2日

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

FMO-MO calculation for Large-Scale Molecule: Effect and Fluctuation of Solvation

Electronic Structures: Principles and Applications (ESPA2006) 2006年7月19日

Toshio Watanabe, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Takayoshi Ishimoto, and Umpei Nagashima

Application of FMO-MO method for Large-Scale Molecule: Fluctuation of Solvation

The 232<sup>nd</sup> ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA, 2006年9月11日

渡邊寿雄、稲富雄、梅田宏明、石元孝佳、長嶋雲兵

FMO-MO法による大規模分子軌道計算:溶媒和構造の影響

2006分子構造総合討論会 静岡 2006年9月22日

寺前裕之、土屋恭平、石原康行、小山晃弘、佐藤麗、清野巧、坪寛之、石元孝佳、長嶋雲兵

高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターに関する研究

2006分子構造総合討論会 2006年9月

馬場正昭、森耕一、山脇三知、笠原俊二、山中孝弥、長嶋雲兵

9-メチルアントラセンの  $S_0$  および  $S_1$  状態における  $CH_3$  内部回転準位

2006分子構造総合討論会 9月

長嶋雲兵、櫻井鉄也

グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発

日本コンピュータ化学会 2006秋季年会 2006年10月14-15日

U.Nagashima

DNA and Estrogen Receptor Interaction Revealed by the Fragment Molecular Orbital Method  
IUSSTF & DST sponsored Lecture series on discrete mathematical chemistry (with applications to drug discovery, environmental protection, genomics, and proteomics), Bangalore, India, 2007年1月7日—12日.

U. Nagashima, T. Higuchi, T.Aoyama

High-speed pseudo-orthogonalization for the Car-Parrinello method  
The 233rd ACS National Meeting & Exposition, Chicago, USA, 2007年3月11日

Umpei Nagashima<sup>1</sup>, T. Watanabe, T. Kohzuma, Y Uchida, O. Yamauchi

Ab Initio MO Studies of the Weak Interaction in Cu-Histamine-Tyrosine Complex as an Mode of Pseudoazurin M16Y Mutant  
IC'07(Joint conference of the inorganic chemistry division of Royal Australian Chemical institute and Inorganic and organometallic specialist group of New Zealand institute of chemistry), Hobart, Australia, 2007年、2月3日-10日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,

FMO-MC\_MO method for analyzing H/D isotope effects in large molecules,  
Computational Science Workshop 2006, Tsukuba, 2006年4月18日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,

A fragment molecular orbital-multi-component molecular orbital method for analyzing H/D isotope effects in large molecules,  
XII-th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), Kyoto, 2006年5月22日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,

Development of protonic and deuteronic basis functions based on multi-component molecular orbital method,  
Electronic Structures: Principles and Applications (ESPA2006), Santiago de Compostela, Spain, 2006年7月17日

Takayoshi Ishimoto, Hiroyuki Teramae, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,

Intramolecular interaction energies during dynamics simulations of oligopeptides by fragment molecular orbital-Hamiltonian algorithm method,  
The 232<sup>nd</sup> ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, USA 2006年9月12日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
プロトン・デュートロンの基底関数に対する相関効果の影響  
日本コンピュータ化学会春季年会 2006 2006年6月2日

石元孝佳・立川仁典・稲富雄一・梅田宏明・渡邊寿雄・長嶋雲兵  
核の基底関数開発に向けた GTF の解析

分子構造総合討論会 2006、静岡、2006 年 9 月 23 日

寺前裕之、土屋恭平、石原康行、小山晃弘、佐藤麗、清野巧、坪寛之、石元孝佳、長嶋雲兵  
高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターに関する研究  
分子構造総合討論会 2006、静岡、2006 年 9 月 22 日

友成六美、平野恒夫、長嶋雲兵  
CoH 分子の MRCPA 計算による電子状態  
分子構造総合討論会 2006、静岡、2006 年 9 月 23 日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵、  
MC\_MO 法に基づいた分子動力学計算  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2006、函館、2006 年 10 月 15 日

土屋恭平、寺前裕之、石元孝佳、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
高次元アルゴリズムを用いた Enkephalin の構造解析(II)  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2006、函館、2006 年 10 月 15 日

神部順子、中山榮子、青山 智夫、長嶋雲兵  
大気汚染物質 (SPM と NO<sub>x</sub>) に関する分析(その1) -2004 年三軒茶屋データと東京都環境局データを用いて-  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2006、函館、2006 年 10 月 14 日

中山榮子、神部順子、青山 智夫、長嶋雲兵  
大気汚染物質 (SPM と NO<sub>x</sub>) に関する分析(その2)-2004 年三軒茶屋データを中心に-  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2006、函館、2006 年 10 月 15 日

青山 智夫、長嶋雲兵  
Car-Perrinello 法の加速のための近似ベクトル正規直交化法  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2006、函館、2006 年 10 月 15 日

菊田洋子、石元孝佳、長嶋雲兵、  
分子内水素結合における核の量子性 -速度論的同位体効果-  
第 29 回情報化学討論会、新潟、2006 年 11 月 14 日

多田野寛人、先崎健太、櫻井鉄也、長嶋雲兵  
周回積分を用いた固有値解法による一般化固有値問題の求解 -複素対称連立一次方程式への  
前処理付き反復解法の適用-、  
第 4 回計算数学研究会、京都、2006 年 12 月。

岡田真幸、  
複素対称行列に対する前処理の評価方法について、  
第 4 回計算数学研究会、京都、2006 年 12 月。

小瀧義久、櫻井鉄也、長嶋雲兵  
周回積分を用いた固有値解法の部分空間反復による精度改善、  
第 4 回計算数学研究会、京都、2006 年 12 月。

木原崇智、小瀧義久、櫻井鉄也

GridRPC/MPI ハイブリッドによる修正多重リスタート付き Arnoldi 法,  
第 4 回計算数学研究会, 京都, 2006 年 12 月.

先崎健太, 多田野寛人, 櫻井鉄也  
行列の部分構造化を用いた固有値分布の推定法,  
第 4 回計算数学研究会, 京都, 2006 年 12 月.

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Umpei Nagashima  
Grid-enabled Parallel Fock Matrix Construction  
MATH/CHEM/COMP 2007 (MCC'07), Dubrovnik, Croatia, 2007 年 6 月 14 日

Hiroaki Umeda, Yuichi Inadomi, Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Umpei Nagashima  
Efficient parallel Fock matrix construction on the Grid  
American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2007 年 8 月 21  
日

長嶋雲兵, 櫻井鉄也, 石元孝佳, 梅田宏明, 渡邊寿雄  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2007 春季年会, 東京, 2007 年 5 月 24 日

梅田宏明, 稲富雄一, 渡邊寿雄, 石元孝佳, 長嶋雲兵  
大規模 Fock 行列計算プログラムの開発  
第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007 年 9 月 20 日

梅田宏明, 稲富雄一, 渡邊寿雄, 石元孝佳, 長嶋雲兵  
大規模 Fock 行列生成プログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会, 姫路, 2007 年 10 月 7 日

長嶋雲兵, 櫻井鉄也, 立川仁典, 石元孝佳, 梅田宏明, 渡邊寿雄  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2007 秋季年会, 姫路, 2007 年 10 月 6 日

渡邊 寿雄, 石元 孝佳, 田村裕, 稲富雄一, 梅田 宏明, 長嶋 雲兵  
フラグメント MO 法による Epidermal Growth Factor (EGF) 受容体の解析  
日本コンピュータ化学会 2007 春季年会, 2007 年 5 月 25 日

Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Yutaka Tamura, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Umpei  
Nagashima  
Interaction analysis between EGF receptor and EGF by fragment molecular orbital calculation  
International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems”, 2007 年 7 月 27 日

Toshio Watanabe, Takayoshi Ishimoto, Yutaka Tamura, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Umpei  
Nagashima  
Interaction analysis between EGF receptor and EGF by fragment molecular orbital calculation  
American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2007 年 8 月 21  
日

渡邊 寿雄, 石元 孝佳, 田村裕, 稲富雄一, 梅田 宏明, 長嶋 雲兵  
FMO 法による上皮細胞増殖因子受容体(EGFR)の相互作用解析



第1回分子科学討論会、2007年9月19日

渡邊 寿雄, 石元 孝佳, 田村裕, 稲富雄一, 梅田 宏明, 長嶋 雲兵  
FMO法による上皮細胞増殖因子受容体(EGFR)の相互作用解析  
日本コンピュータ化学会2007秋季年会, 2007年10月7日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,  
Development of protonic and deuteronic basis functions based on multi-component molecular orbital method,  
MATH/CHEM/COMP2007, Dubrovnik, Croatia, 2007年6月12日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,  
Multi-component molecular orbital calculation of hydrogen molecule,  
International Symposium on "Molecular Theory for Real Systems", Kyoto, 2007年7月27日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Yuichi Inadomi, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, and Umpei Nagashima,  
Analysis of protonic and deuteronic basis functions using Gaussian-type functions  
American Chemical Society 234th National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2007年8月21日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
多成分分子軌道法を用いた水素分子のエネルギー計算  
第10回理論化学討論会、名古屋、2007年5月14日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
多成分分子軌道法によるH<sub>2</sub>分子のエネルギー計算  
日本コンピュータ化学会春季年会2007、東京、2007年5月25日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
多成分分子軌道法を用いた水素分子に対するエネルギー計算  
第1回分子科学討論会、仙台、2007年9月18日

寺前裕之、石原康行、上夏井勝、五色裕紀、石元孝佳、長嶋雲兵  
高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターに関する研究(II)  
第1回分子科学討論会、仙台、2007年9月18日

友成六美、平野恒夫、長嶋雲兵  
遷移金属ハイドライドの高精度計算による電子状態と分光定数  
第1回分子科学討論会、仙台、2007年9月19日

石元孝佳、立川仁典、稲富雄一、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
MC<sub>2</sub>MO-full-CI法による水素分子のエネルギー計算  
日本コンピュータ化学会秋季年会2007、姫路、2007年10月6日

寺前裕之、石原康行、上夏井勝、五色裕紀、石元孝佳、長嶋雲兵  
高次元アルゴリズムにおける混合性パラメーターの検討

日本コンピュータ化学会秋季年会 2007、姫路、2007 年 10 月 6 日

石原康行、寺前裕之、石元孝佳、長嶋雲兵  
多成分分子軌道法によるメチル基回転に伴う H/D 同位体効果に関する研究  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2007、姫路、2007 年 10 月 7 日

菊田洋子、石元孝佳、長嶋雲兵  
水・アンモニアクラスターにおける水素結合の同位体効果  
第 30 回情報化学討論会、京都、2007 年 11 月 15 日

金子 真人、宇田川太郎、立川仁典、多成分分子軌道法を用いた機能性分子の水素結合に関する理論的研究、日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

畠山允、立川仁典、MALDI における分子イオン化過程に対する分子動力学シミュレーション、日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

杉本昌崇、志賀基之、立川仁典、Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた電子スペクトルの解析、日本化学会第 88 春季年会、立教大学・池袋キャンパス、2008 年 3 月

鈴木 机倫、志賀 基之、立川 仁典、経路積分法を用いた水とイオンクラスターの解析、第 1 回分子科学討論会、東北大学川内北キャンパス、2007 年 9 月

宇田川 太郎、常田 貴夫、立川 仁典、核-電子相関評価のための新しい相関汎関数の開発、第 1 回分子科学討論会、東北大学川内北キャンパス、2007 年 9 月

Taro Udagawa, Takao Tsuneda, Masanori Tachikawa,  
Development of the Multi-component Density Functional Theory, The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APCTC III), Conference center of Jihua Spa and Resort (Beijing), 2007 年 9 月

Kimichi Suzuki, Motoyuki Shiga, Masanori Tachikawa,  
Temperature and isotope effects on hydroxylated water clusters with path integral molecular dynamics, The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APCTC III), Conference center of Jihua Spa and Resort (Beijing), 2007 年 9 月

Kimichi Suzuki, Motoyuki Shiga and Masanori Tachikawa,  
Temperature and isotope effects on hydroxylated water clusters with path integral molecular dynamics, The 1st International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, 京都大学桂キャンパス、2007 年 7 月

H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe, T. Ishimoto, T. Yagi, U. Nagashima  
Grid-enabled Large Fock Matrix Construction for FMO-MO Calculation  
World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2008, Sydney, Australia, 2008 年 9 月 15 日

梅田宏明、稲富雄一、渡邊寿雄、八木徹、石元孝佳、長嶋雲兵  
グリッド技術を用いた大規模 Fock 行列計算プログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2008 秋季年会、高知、2008 年 9 月 28 日

長嶋雲兵, 櫻井鉄也, 立川仁典, 石元孝佳, 梅田宏明, 渡邊寿雄  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2008 春季年会, 東京, 2007 年 5 月 22 日

長嶋雲兵, 櫻井鉄也, 立川仁典, 石元孝佳, 梅田宏明, 八木徹, 渡邊寿雄  
グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発  
日本コンピュータ化学会 2008 秋季年会, 高知, 2008 年 9 月 27 日

H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe, T. Ishimoto, T. Yagi, U. Nagashima  
FMO-MO - molecular orbitals of the fragment molecular orbital method -  
IPAB2008 / AHeDD2008 合同シンポジウム, 東京, 2008 年 10 月 17 日 (予定)

H. Umeda, Y. Inadomi, T. Watanabe, T. Ishimoto, T. Yagi, U. Nagashima  
Grid-enabled Large Fock Matrix Construction for FMO-MO method  
IPAB2008 / AHeDD2008 合同シンポジウム, 東京, 2008 年 10 月 17 日 (予定)

H. Umeda, H. Tadano, T. Watanabe, T. Sakurai, T. Ikegami, U. Nagashima  
Molecular orbital calculation with 100,000 bases using FMO-MO method: Distributed parallel  
construction and diagonalization of semi-sparse Fock matrix  
SC08, Austin, USA, 2008 年 11 月 18 日 (予定)

T. Watanabe, T. Ishimoto, Y. Tamura, Y. Inadomi, H. Umeda, U. Nagashima  
Interaction Analysis between the EGF Receptor and EGF by FMO Calculation  
WATOC-2008, PP327, Sydney, NSW, Australia, 2008 年 9 月 15 日

T. Watanabe, U. Nagashima, T. Sakurai, M. Tachikawa, Y. Inadomi, H. Umeda, T. Ishimoto  
Molecular Orbital Calculation for Large Molecule with Sakurai-Sugiura Method on Grid Computing  
Environment  
WATOC-2008 Satellite Meeting: COMPUTATIONAL METHODS FOR LARGE SYSTEMS, P01,  
Sydney, NSW, Australia, 2008 年 9 月 12 日

渡邊 寿雄, 稲富雄一, 梅田 宏明, 長嶋 雲兵  
フラグメント MO 法及び FMO-MO 法による DNA の電子状態計算  
日本コンピュータ化学会 2008 秋季年会, 高知, 2008 年 9 月 28 日

Takayoshi Ishimoto, Yasuyuki Ishihara, Hiroyuki Teramae, Masaaki Baba, and Umpei Nagashima,  
H/D isotope effect of methyl internal rotation for acetaldehyde using multi-component molecular  
orbital method,  
Electronic Structures: Principles and Applications (ESPA2008), Mallorca, Spain, 2008 年 9 月 3 日

Takayoshi Ishimoto, Masanori Tachikawa, Hiroaki Umeda, Toshio Watanabe, Umpei Nagashima,  
Simultaneous Analytical Optimization of Variational Parameters in GTFs with the Full-CI of  
MC\_MO Method: Application to Isotopomers of the Hydrogen Molecule  
WATOC2008 (World Association of Theoretical and Computational Chemists), Sydney, Australia,  
2008 年 9 月 15 日

石元孝佳, 立川仁典, 梅田宏明, 渡邊寿雄, 長嶋雲兵  
多成分分子軌道法の開発と H/D 同位体効果の解析  
第 2 回分子科学討論会, 仙台, 2008 年 9 月 24 日

石元孝佳、立川仁典、梅田宏明、渡邊寿雄、長嶋雲兵  
多成分分子軌道法の開発と同位体効果の解析  
日本コンピュータ化学会秋季年会 2008、姫路、2008 年 9 月 28 日

小関準、立川仁典、  
GFP スペクトルのレッドシフトメカニズムの解明、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

金子 真人、宇田川太郎、立川仁典、  
多成分分子軌道法を用いた機能性分子の水素結合に関する理論的研究、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

古賀 菊丸、立川 仁典、梶原 康宏、  
シアル酸転移反応の理論的解析、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

畠山允、立川仁典、  
MALDI における分子プロトン化過程の理論的研究、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

竹田知弘、北幸海、前園涼、立川仁典、  
多分量子モンテカルロ法による陽電子ハロゲン化物複合体の理論的解析、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

小泉 亮人、志賀 基之、立川 仁典、  
Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた水酸化ナトリウム水和クラスターの解析、  
第 2 回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月

Yukiumi KITA, Ryo MAEZONO, and Masanori TACHIKAWA  
Development of Translational and Rotational Free Quantum Monte Carlo Method, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008 年 9 月

Kimichi Suzuki, Motoyuki Shiga, and Masanori Tachikawa  
Temperature and isotope effects on water cluster ions with path integral molecular dynamics, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008 年 9 月

Takashi Kuchitsu, Junko Okuda, Motoyuki Shiga, and Masanori Tachikawa  
Excited State Dynamics of Molecule by Using Gaussian Wave Packet, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008 年 9 月

Masato Kaneko, Taro Udagawa, Masanori Tachikawa  
Theoretical Study of the Hydrogen Bonds in Functionalized Molecules using Multi-Component Molecular Orbital (MC\_MO) method, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008 年 9 月

Makoto Hatakeyama, Masanori Tachikawa

Molecular Dynamics simulation for the Protonation process in Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008年9月

Tomohiro Takeda, Yukiomi Kita, Ryo Maezono, Masanori Tachikawa  
Theoretical Analysis on Positron Halide Complex by Multi-Component Quantum Monte Carlo Method, The World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC2008), Sydney, Australia, 2008年9月

Masanori TACHIKAWA  
Development of Multi Component Molecular Theory and its Application, Electronic Structure: Principles and Applications, Mallorca, Spain, 2008年9月

Yukiomi KITA and Masanori TACHIKAWA  
NUCLEAR QUANTUM EFFECTS ON MAGNETIC PROPERTIES OF MOLECULES, Electronic Structure: Principles and Applications, Mallorca, Spain, 2008年9月

鈴木 机倫、志賀基之、立川仁典、  
経路積分法を用いた水クラスターイオンの温度依存性、  
第11回理論化学討論会、慶応大学、2008年6月

朽津 敬史、志賀 基之、立川仁典、  
ガウス型波束を用いた $\beta$ 崩壊後の電子ダイナミクス、  
第11回理論化学討論会、慶応大学、2008年6月

(3)特許出願

- ①国内出願 (0件)
- ②海外出願 (0件)

(4)受賞等

平成19年度 文部科学大臣表彰 科学技術賞 (若手科学者賞):  
立川仁典

「計算科学分野における水素系量子シミュレーションの研究」

日本化学会第87回春季大会「学生講演賞」

北幸海

「第一原理量子モンテカルロ法による多原子分子への陽電子吸着に関する理論的研究」

日本化学会第88回春季大会「学生講演賞」:

鈴木 机倫

「経路積分法を用いた水クラスターイオンの温度依存性と同位体効果の解析」

日本応用数学会 2007年度年会若手優秀講演賞:

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也.

「単精度演算を利用した前処理法とそのCellプロセッサ上での実装」.

2008年度日本応用数学会論文賞:

呂毅斌, 伊東拓, 櫻井鉄也,  
「多重連結領域数値等角写像の Pade 近似を用いた電荷点配置法」,  
日本応用数学会論文誌, Vol. 16, No. 3, pp. 149-164 (2006).

日本情報処理学会ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム HPCS2008 最優秀論文賞:

木原崇智, 多田野寛人, 櫻井鉄也.

「精度混合型 Krylov 部分空間反復法における疎行列ベクトル積の Cell BE 上での実装と性能評価」,  
情報処理学会ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学シンポジウム HPCS2008 論文集,  
pp.99-106 (2008).

#### (5)その他特記事項

総説:

T. Udagawa and M. Tachikawa,

"Review of Multi-component Molecular Orbital Theory" (Progress in Quantum Chemistry Research, NOVA Science Publishers, Ed. Erik O. Hoffman), 123-162 (2007).

立川仁典, 季村峯生, L. Pichl, 「陽電子の分子への付着過程:PET(陽電子断層撮影法)の基礎として」日本物理学会誌, vol.62, 622-626 (2007). (in Japanese)

## §7 研究期間中の主な活動

ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2005年12月5日	Joint Workshop on Computational Chemistry and Numerical Analysis in 2005 (CCNA05)	東京(産総研秋葉原サイト)	63	計算化学と数値計算の融合に関する研究討論
2005年11月30日~12月2日	京都大学数理解析研究所(RIMS)共同研究集会「計算科学の基盤技術とその発展」(共催)	京都	72	計算科学の基盤技術とその発展に関する研究討論
2005年9月24日	応用数理学会年会オーガナイズドセッション「計算材料化学、行列・固有値問題の解決法とその応用」(共催)	仙台	80	計算化学と数値計算の融合に関する研究討論
2008年1月19日	チームセミナー	茨城(産総研)	15	講演公聴及び、研究討論

## §8 結び

研究の目標等から見た達成度は高く、得られた成果の意義は大きいものであった。CREST の終了に伴いグループは解散するので、今後の研究の展開は参加した研究者が個々に行っていくことになる。

研究代表者としてのプロジェクト運営については、チームの独立性を維持し、なおかつ緊密な研究協力体制を維持することができ、計画時に予想した以上の研究成果を得ることができた。研究費の大部分は人件費と旅費に充てられ、研究自体と研究成果の発表に使われた。研究費が使えなくなる 4 月 5 月 (時には 6 月) の間に開催される重要な国際会議に出席がかなわなかったりすることがあり、残念であった。若手研究者の育成については、積極的にを行い、プロジェクト途中で移動した学生の内、4 名が学位を取得し、そのうち 2 名が助教のポストを得ることができた。また、研究協力者である学生が、日本化学会において学生講演賞を、ハイパフォーマンスコンピューティングと計算科学 HPCS2008、日本応用数学会において最優秀論文賞を受賞することができた。

本研究は、大規模分子軌道計算をグリッド計算環境(超並列環境)で実行するための道具作りであり、計算化学における大規模計算機シミュレーションの超並列計算機環境の利用に関して、ある時期に集中して行わなければならなかったものである。本 CREST の制度により、それを実行することができたのは、非常に大きな事であり、プログラム開発の第一歩を実行することができた。この点において CREST に深く感謝する。

しかしながら、CREST 終了に当たり、今後の予算措置の目処が立たないため、ポスドクを含む研究チームの解散を余儀なくされ、また本研究成果であるプログラムを維持管理していくことが非常に難しく、成果の経常的な維持の方策が見えず、途方に暮れているところである。

CREST で開発されたプログラムの整備普及に関するプロジェクト創設などを希望する。