

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象  
の統合シミュレーション」  
研究課題「大規模系への超高精度  $O(N)$ 演算法と  
ナノ・バイオ材料設計」

## 研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成25年3月

研究代表者：青木 百合子  
(九州大学 大学院総合理工学研究院  
エネルギー物質科学部門、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

物質を構成する個々の分子の性質をミクロな立場から明らかにする方法として、非経験的分子軌道(ab initio MO)法が量子化学分野でこの 30 年間に急速に発展した。分子系に対する Schrödinger 方程式を近似なしに解くことは不可能であるため、実際には多電子系全体の作る平均場の中で独立に運動をする電子の波動関数を解く一電子近似のもとで定式化した Hartree-Fock(HF)近似を用いる。さらに、HF 近似を超え、電子間の相互作用(電子相関効果)を導入するための、Møller-Plesset (MP)摂動法、配置間相互作用(CI)法などの一連の post HF 法がある。しかし、量子力学的に厳密に解く方法に基づいたこれらの方法では、系に含まれる基底関数の数の増大とともに膨大な計算コストがかかり、現在の発展した計算機をもってしても大規模系では HF 法レベルですら計算が困難である。基底関数の数を  $N$  とすれば、HF 法レベルでは  $N^3 \sim 4$ 、post HF 法レベルでは  $N^5 \sim 7$  の計算時間がかかる。有機、生体、無機材料開発における今後の量子化学の重要な役割は、物性・機能をミクロな立場から精度よく予測し、合成や機能性材料開発の手助けになることであり、演算高速化のために粗い近似で計算精度を落としたのでは、化学的精度をもって高信頼性の物質設計は期待できず、利用価値がなくなってしまう。

代表者らは、従来法(既存プログラムで全系をまともに扱う通常の量子化学計算)と同じ結果を与え、かつ従来法では取り扱い困難な大規模複雑系を扱うための方法として、超高精度効率的電子状態計算法-Elongation(ELG)法 (A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, 95, 5419-5431 (1991))-を開発してきた。本方法を、計算化学分野の代表的なプログラムである半経験的分子軌道法(MOPAC)、非経験的分子軌道法(Gaussian、GAMESS、Crystal)、密度汎関数法(GAMESS、DeMon)などに組み込んできた。ただし、ELG 法は当初より高分子を扱うことを前提としており、近年まで擬一次元系への適用に限定されていた。

本研究課題では、一次元系を超えるあらゆる系に使用できるよう一般化を目指し、その結果、二次元や三次元系に対しても適用可能となるよう手法を拡張することが最重要課題であり、計算方法の確立とプログラミング、高分子からみ合い系への応用を行った。さらに従来法では系が大きくなると取り扱い困難となる非局在化系に対しても、高精度で電子状態を得る手法を ELG 法に導入することにより演算可能とし、相対論効果を導入することにより重金属が含まれる系にも適用できることを確認した。さらに、本計算方法は、高分子や固体のもつ様々な物性(導電性、強磁性、非線形光学特性など)を抽出するための物性計算手法を組み込むことにより、材料の機能設計に向けた実用化を試みた。ソフトウェア開発においては、

- ①得られた計算結果の信頼性に最大限の重きを置き、系全体の電子状態を正確に求めるという条件下で如何に計算時間を削減するか、という観点から開発を行う。
- ②あらゆる系に対して利用できるよう可能な限り一般化する。

という二つの指針下で開発を行った。

### (2) 顕著な成果

#### 1. ソフトウェア(ELG 法)の試作

概要:一次元、二次元、三次元系に対応した ELG 法を FORTRAN プログラム言語で作成し、GAMESS プログラムパッケージに導入した。本方法を HF 法、UHF 法、ROHF のレベルで開発し、Local MP2 法、Local CI 法、構造最適化法を組み込み、機能物性(導電性解析のためのバンド構造、局所状態密度、磁性特性、非線形光学特性)などが得られるように発展させた。また Input-Output 処理用グラフィックインターフェース「ELGView」と連動して使いやすくした。

#### 2. Y. Aoki and F. L. Gu, An elongation method for large systems toward bio-systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (21), 7640 - 7668 (2012). Invited PERSPECTIVE.

概要:これまで開発してきた逐次的電子状態合成法-Elongation 法-と、その並列的合成法

に関する方法論の詳細と応用例に関する総まとめをレビューした。三次元系にも適用可能となるよう展開するとともに、生体系や非局在化系の非線形光学特性計算に適用し、全エネルギーの高次微分にもかかわらず高精度が実現出来ていること、Linear scaling が達成されていること、従来法では扱えないサイズでも本法では精度を維持したまま計算可能であることを示した。

3. Y. Aoki, O. Loboda, K. Liu, M. A. Makowski, and F. L. Gu, Highly accurate O(N) method for delocalized systems, *Theor. Chem. Acc.*, 130 (4-6), 595-608 (2011).

概要:フラグメンテーションの概念に基づく他のオーダーN法では、基本的に全系に電子が広がった $\pi$ 電子非局在化系への適用は困難であり、従来のダイレクト法によっても系のサイズとともにHOMO-LUMOギャップがゼロに近づくとやがてSCFが収束しなくなる。ELG法でも、広がった軌道は局在化しにくいことから高精度な演算が困難であった。そこで、非局在化した必要最低限の軌道を自動的に選択して対角化に含めるOrbital shift法を考案してELG法プログラムに導入したことにより、 $\pi$ 電子非局在化系でも非常に高い精度で演算可能となった。

## § 2 研究構想

### (1) 当初の研究構想

提案者のグループで高分子の電子状態計算のために開発してきた超高精度オーダーN計算方法—高分子の理論的重合(Elongation)法—を大規模PCクラスタ上で稼働させ、さらに次世代スーパーコンピュータに実装可能とすることにより、マイクロメゾマクロな視点でナノ・バイオ系の機能を高精度で抽出できるマルチフィジックスのための実用性の高い機能性材料の分子設計統合システムを確立することを目的としている。そのために、本方法に電子相関効果を導入するための基礎方法論を確立し、三次元系に適用可能になるよう発展させ、完全にオリジナルな日本発の計算方法を展開する。一方で機能材料設計法およびナノ～マイクロサイズにおけるMD-Elongation連成シミュレーション法を導入し、ナノ・バイオ機能設計とマルチフィジックス計算が可能となる持続性の高いエンジンを完成させることが当初の計画であった。電子状態計算部においては実験値と合わせるためのパラメータは一切取り入れず、特定の系に限ることなく、あらゆる物質の機能を非経験的電子状態理論によって高精度で予測できる高性能機能演算システムを世界に発信することを目指した。基盤構築と応用を網羅した以下の項目を立てた。

1. 二次元・三次元系への応用
2. 全エネルギー計算の高速化
3. 並列化プログラミングと大規模計算
4. 電子相関効果の導入
5. 構造最適化と遷移状態解析
6. 機能設計解析法の導入
7. ダイナミクスとの結合
8. ナノ・バイオ系への応用

研究期間の前半は基盤プログラムの整備が優先されるべきとの考えから、特に初期段階においては項目1～3に力を入れる計画を立てた。しかし現実には、開発の展開の過程で行った応用計算により見出した問題を解決するために、項目1～3に関する改良が最後まで続いた。それに伴い、開発の順番に前後が生じたとともに、基盤開発は期間全体を通して改良を続ける結果となった。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

当初の計画に入れていなかったが研究推進の過程で生まれた新展開としては

1. Fock 行列の再利用による高速化

2. ELG 法前ステップで得た電状状態を Initial Guess とすることによる効率化
3. 規格化された波動関数をベースとすることによる固有値問題の単純化
4. AO 基底 Fock に戻さずに RLMO 基底による Fock のままで SCF を行う手法の開発
5. 有限クラスタからエネルギーバンドを抽出する手法を導入
6.  $\pi$  電子非局在化系の扱いが、Orbital shift法の導入により可能
7. 重金属の計算が相対論的ELG法により可能
8. 従来法では到達できない安定構造にELG-OPT法では効率的に到達可能

などがある。

中間評価では、水の効果の導入の重要性が指摘されたためH22年度より分子動力学法との結合を行った。第1回サイトビジットで領域アドバイザーから分子動力学(MD)は本方法と結びつけるには適当ではないとのコメントにより開始を見合わせていたが、第2回サイトビジットにおいても、分子動力学法そのものが好ましくないとのコメントがあり、マルチスケール課題の方向を変え、最良の策と思われるRISM法との結合、次善の策としての分極効果が入ったPCMモデルと結合する方向に転換を行うことになった。上記のMD、RISM、PCM法全てに着手したが、本報告では当初の提案時の計画であったElongation-MD法に重点をおいて報告する。

### § 3 研究実施体制

#### (1)「青木」グループ

##### ① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
青木 百合子	九州大学総合理工学研究院	教授	H19.10～H25.3
Gu, Feng Long	同上	学術研究員 (特任准教授)	H20.04～H21.06 (共同研究者へ移行)
Ren, Yanliang	華中師範大学化学学院	助教	H20.04～H25.3
Makowski, Marcin	九州大学総合理工学研究院	学術研究員	H19.10～H25.3
Loboda, Okeksandr	同上	同上	H21.4～H21.08
吉澤 輝高	同上	同上	H21.4～H21.10
Li, Shaopeng	同上	同上	H23.6～H24.9
Yan, Yun-an	同上	同上	H24.4～H24.10
Molayem, Mohammad	同上	同上	H24.2～H25.3
Price, David	同上	同上	H24.7～H25.3
Pomogaeva, Anna	九州大学総合理工学府	D3	H21.4～H21.09
Liu, Kai	同上	D1～3	H21.10～H25.3
Zhu, Xun	同上	同上	H21.10～H25.3
Xie, Peng	同上	同上	H21.10～H25.3
Jiang, Lizhi	同上	D1～2	H23.10～H25.3
Yang, Huaqing	同上	同上	H23.10～H25.3
大川 育子	同上	テクニカルスタッフ	H19.10～H25.3
村上 和彰	九州大学 システム情報科学研究院	教授	H19.10～H25.3
南里 豪志	同上	准教授	H19.10～H25.3
本田 宏明	九州先端科学技術研究所	特任研究員	H19.10～H25.3
今村 詮	広島国際学院大学	学長・顧問	H19.10～H25.3
仲 一成	広島大学	助教	H19.10～H25.3
折本 裕一	九州大学総合理工学研究院	特任助教	H24.4～H25.3
Champagne, Benoît	FUNDP, CTA Lab.	Research Director	H19.10～H25.3
Botek, Edith	同上	Researcher	H19.10～H25.3
Guillaume, Maxime	同上	同上	H19.10～H25.3

Quinet, Olivier	同上	同上	H19.10～H25.3
Guthmuller, Julien	同上	同上	H19.10～H25.3
Korchowiec, Jacek	Jagiellonian 大学化学部	Research Director	H19.10～H25.3
Lewandowski, Jakub	同上	M1～2	H19.10～H21.3
Wan, Jian	華中師範大学, 農薬化学生物学教育部	教授	H19.10～H25.3
Xiao, Wen-Jing	同上	同上	H19.10～H25.3
Kirtman, Bernie	カリフォルニア大学サンタバーバラ校	教授	H19.10～H25.3
Springborg, Michael	ザールランド大学	教授	H21.4～H25.3
Jalkanen, Karl	Nanochemistry Research Institute (NRI)	Adjunct Research Fellow	H21.7～H25.3
Wang, Feng	Swinburne University of Technology	教授	H23.9～H25.3
Chen, Phoebe	Latrobe University	教授	H23.11～H25.3

② 研究項目

- ・二次元・三次元系への応用
- ・並列化プログラミングと大規模計算
- ・電子相関効果の導入
- ・構造最適化と遷移状態解析
- ・機能設計解析法の導入
- ・ダイナミクスとの結合
- ・ナノ・バイオ系への応用

(2)「Gu」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
Gu, Feng Long	華南師範大学化学与环境学院	教授	H21.7～H25.3
Inerbaev, Talgat	同上	研究員	H21.11～H25.3
Price, David	同上	同上	H21.11～H25.3
Peng, Liang	同上	同上	H22.4～H25.3
Song, Kesheng	同上	同上	H22.7～H25.3
Chen, Yan	同上	テクニカルスタッフ	H21.7～H25.3
Nan, Qin	同上	同上	H23.4～H23.8
Li, jin	同上	同上	H22.6～H23.3
Chen, Liudan	同上	同上	H23.9～H25.3
Springborg, Michael	ザールランド大学	教授	H21.4～H25.3
Kirtman, Bernie	カリフォルニア大学サンタバーバラ校	教授	H19.10～H25.3
Yang, Weitao	Duke university	教授	H22.7～H25.3
Wang, Feng	Swinburne University of Technology	教授	H22.7～H25.3
Yan, Likai	東北師範大学化学学院	准教授	H22.5～H25.3
Li, Qianshu	華南師範大学化学与环境学院	教授	H21.7～H25.3
Li, Zhiru	吉林大学理化所	教授	H22.7～H25.3
Li, Guoliang	華南師範大学化学与环境学院	教授	H21.7～H25.3
Wang, Chaoyang	同上	准教授	H21.7～H25.3
Xiao, Xin	同上	同上	H21.7～H24.3
Peng, Bing	同上	D1～3, 研究員	H21.7～H25.3
Ren, Yanliang	華中師範大学化学学院	助教	H21.7～H25.3
Luo, Qiong	北京理工大学化学学院	助教	H21.8～H25.3

## ② 研究項目

- 全エネルギー計算の高速化
- 並列化プログラミングと大規模計算
- 電子相関効果の導入
- 構造最適化と遷移状態解析

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4. 1 二次元・三次元系への応用(九大青木グループ)

#### (1)研究実施内容及び成果

二次元・三次元系に展開する前置きとして Elongation(ELG)法とその改良について述べる。

#### Elongation 法について

Elongation 法は、小さなオリゴマーを出発クラスタとして、Initiation→Propagation→Termination と高分子の重合反応を計算機上で実現するものであり(図1)、Propagation において攻撃モノマーと順次相互作用させながら高分子鎖の電子状態を次々求めていく。攻撃モノマーと高分子側の反応末端との相互作用のみを取り扱い、局所的な計算を繰り返しつつ全系の正確な電子状態を得る。本方法では、分子軌道のもつ自由度—被占有軌道内および空軌道内のユニタリー変換は電子密度に影響を与えず、全エネルギーは不変—に基づいて作成した特定の領域に集まった局在化軌道(LMO)を利用することで上記取り扱いを実現する。

まず、適当な大きさのオリゴマー(出発クラスタと呼ぶ)を従来の MO 法によって計算する(図2)。これによって得られた系全体に広がった正準分子軌道(CMO)を、攻撃モノマーから離れた領域 A に局在化した Frozen 局在化軌道(LMO)と攻撃モノマーに近い領域 B に局在化した Active LMO に分ける。局在化には、結合上に局在化させる LMO ではなく、ある特定の領域に局在化させる独自の手法を用いており、領域(Region)局在化分子軌道(略して RLMO)と名付けている(特許第 4221351 号)。これによって、一般に用いられる $2 \times 2$ ユニタリー変換よりも高速に、図2に示すように Frozen RLMO と Active RLMO に軌道の形をきれいに分けることが可能となる。

次に、攻撃モノマーC を Active RLMO の組とのみ相互作用させる。つまり、Active RLMO と攻撃モノマーの MO のみを基底とした小さな相互作用領域の Fock 行列を対角化し、この空間だけの局所的な SCF 計算を行う。一方、A 領域はモノマーから十分離れており、攻撃モノマーC は Frozen RLMO の組と相互作用しない。ここで、モノマーと Frozen RLMO との相互作用にある閾値を設定し、相互作用が閾値以下になった時点で自動的に Frozen RLMO として相互作用領域から外すようにプログラムを組んでいる。不要な Frozen RLMO を、精度を落とすことなく除くことができ、モノマーとの相互作用は Active RLMO とのみを考えればよい。対角化を行うべき行列の次元は、Active RLMO の数とモノマーの CMO の数の合計のみとなる。

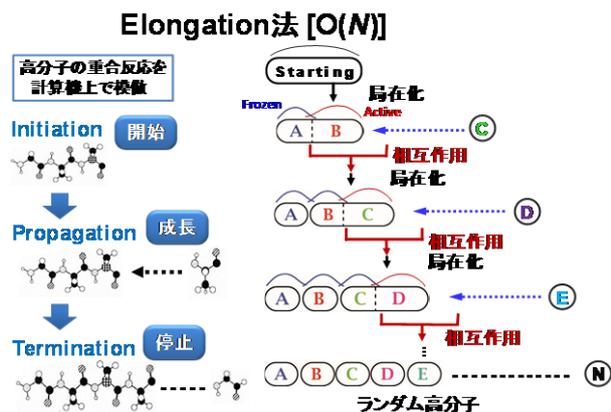


図1 Elongation 法の概念

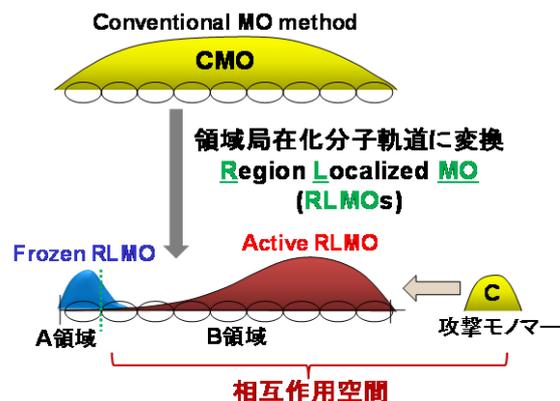


図2 領域局在化分子軌道(RLMO)

局所的な SCF 計算の結果得られる分子軌道は、出発クラスタ時と同様、領域 B と C に広がったいわば局所的 CMO で、系全体に広がった常識的な CMO とは異なる。これを次の出発として、新たに付加するモノマーとの相互作用に備えて、領域 B と C にそれぞれ局在化した Frozen RLMO と Active RLMO を再度構築する。そのあと、新しく作った Active RLMO のみが攻撃モノマーとの相互作用に関わる。モノマーを付加させる毎に局在化と対角化を繰り返し行い、その都度 Frozen RLMO は保存され、Active RLMO は一定数に保たれる。高分子鎖側の反応末端と付加モノマー間の局所的な相互作用のみを取り扱うため、全系をまともに扱う従来法に比べて、極めて効率よく電子状態を求めることができる。また、付加するフラグメントの種類に制限はなく、どのようなランダム系に対しても適用できる。

### 領域局在化分子軌道について

2004 年に提唱した新規な方法(F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 121, 10385-10391 (2004), 特許第 4221351 号)を Elongation 法に導入したことで、局在化度の高い RLMO を高速に得ることに成功した。この局在化の手順は A 領域、B 領域の密度行列から導き出されるが、その演算の効率性と局在化の質は大きく改善された。最終的に得られた RLMO の形を係数行列および軌道の形で示すと図3のようになっている。ここでは直交原子軌道(OAO)基底表現で描いているが、AO 基底でも同様である。

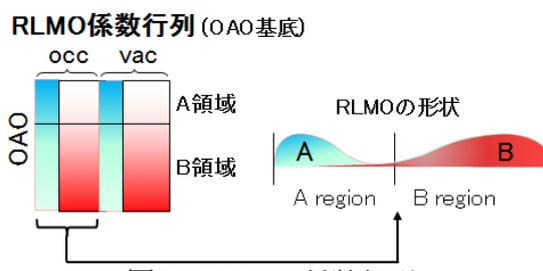


図3 RLMO の係数行列

### Elongation 過程について

軌道の局在化が終わると、次に鎖長伸長のための付加分子との相互作用を取り扱う。MO 計算は、クラスタの B 領域部分に局在化した RLMO(B)と接近するモノマーの CMO との相互作用のみで実行される。我々の扱いにおいて“相互作用”は、“反応領域の RLMO 基底 Fock 行列の対角化”を意味する。RLMO が得られた後、RLMO 基底 Fock 行列は Frozen および Active LMO の両方を含めて図4のように表される。

この式の左辺中央の AO 基底の Fock 行列は従来法で対角化すべき行列である。この大きな AO 基底行列を両側の RLMO 係数によって変換することで、AO 数と同じ次元を持つ RLMO 基底の Fock 行列を得る。ここで行列は、Frozen ブロック(青い部分)とモノマーと一緒に Active ブロック(赤い枠の部分)の2つの部分行列に分類できる。右辺の RLMO 基底 Fock 行列全体を対角化して得られる結果は、左辺中央の AO 基底 Fock 行列を対角化して得られる従来計算の結果と厳密に等しい。AO 基底のエルミート行列を対角化しても、ユニタリー変換後の RLMO 基底の行列を対角化しても得られる固有値は同じであり、RLMO 基底の固有ベクトルは同じ変換係数を用いて AO 基底に戻すことができる。

ELG 法では、図4において赤で示した RLMO(A)だけが灰色で示した攻撃モノマーの CMO との相互作用に加わり、青で示した RLMO(B)は相互作用から外される。言い換えると、RLMO 基底表現を用いることにより、結果に影響しない不要な軌道を削除することができる。この RLMO 基底表現の赤く囲った小行列は、たとえ系が大きくなっても、およそ一定のサイズに保たれる。

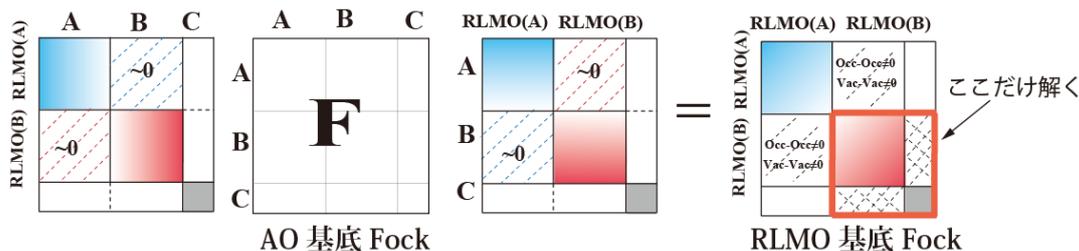


図4 Fock 行列の基底変換(AO 基底 → RLMO 基底)

しかしまだいくつかの値が図4の右側の RLMO 基底 Fock 行列の非対角部分に残っている。ユニタリー変換は RLMO を作るときに占有軌道の間または非占有軌道の間で行われるので、占有軌道と非占有軌道間の成分は全て0になるが、非対角ブロックでは占有軌道内および非占有軌道内のみにおいて0でない値がいくつか存在する。この非対角項の値は、一度対角化して得た固有値の固有ベクトルを局在化軌道に変換することに起因する。しかしながら、占有軌道と非占有軌道間で軌道を混ぜていないので密度行列が不変という事実により、これらの非対角ブロックを対角化問題から除外しても殆ど影響はでない。唯一影響が出るのは、Frozen RLMO が Active 側にわずかな浸み出しがあるにもかかわらず、ある閾値内で落とさざるを得ないことであり、本方法で使われている唯一の近似である。応用の項で述べるわずかな全エネルギーの誤差( $10^{-8}$  a.u./atom 程度)はここからくる。

このように、ELG 法の相互作用領域は攻撃モノマーの CMO と B 領域の RLMO のみで定義される。計算精度は出発クラスターのサイズに左右されるが、適切なサイズを試行錯誤なしに決めるため常に2ユニットで計算を始め、プログラム側が自動で Frozen 軌道を削除する条件が満たされ次第、それを出発クラスターと認識させて Elongation 法を開始させるようにしている。限られた作業領域の中だけで SCF 方程式を解き、得られた局所 CMO を新たな Frozen 領域と Active 領域に局在化して、Active RLMO のみを次の攻撃モノマーと相互作用させる。これらの手順を目的の鎖長に達するまで繰り返す。Elongation 法の特長は、HF 方程式を相互作用領域のみについて解くため、伸長の最初から最後まで、SCF の対象となる行列の次元はほぼ一定になることである。

#### Elongation AO-cutoff 法

伸長の過程で  $O(N)$  を達成するためには、対角化の次元が一定であっても、系のサイズに伴って増加する膨大な数の基底関数をいかにして一定に抑えるかを一方で考えなければならない。図4左辺中心の AO 基底 Fock 行列は、RLMO の数が一定でも、お構いなしに系と共に増大するからである。幸い攻撃モノマーから遠く離れている部分の基底関数の係数は、伸長過程でやがてゼロとなる。つまり、系を伸長し続けると反応末端の Active RLMO の軌道係数が完全にゼロになる領域が逆末端側に現れる(図5の赤い波線左側の白抜き領域)。この領域上の基底の係数はゼロであり、対角化する RLMO 基底 Fock 行列(図4右辺)には寄与しないため、その部分の AO を取り除くことができる(これらを Frozen AO と呼ぶ)。一方、係数が存在するために Active RLMO に含まれる AO を Active AO と呼ぶが、これは RLMO を作成するときに定義した A 領域と B 領域の区分とは異なる境界を持っている。前者を Cut 領域として定義し、これを AO-cutoff 法と名付けている(特許第 4583857 号)。基底変換前の AO 基底 Fock 行列でこの部分の計算を省く、言い換えれば、Active AO のみに関する Fock 行列さえ正確に計算すればよく、高分子の伸長過程を通して基底数(AO 数)を一定に保つことができ、特に膨大な計算時間を要する2電子積分の数を削減できる。Frozen 領域上の Active RLMO の係数がある閾値以下になったとき、対応する基底をはずすことにより、対角化の次元(RLMO の数)のみならず、基底数(AO 数)も一定に保ちながら高分子鎖を伸長でき、付加するユニット数に比例した計算時間で高分子鎖を伸長でき、 $O(N)$  が達成される。

また Frozen 側の Fock の値が固定された部分は保存しておき、のちほど全エネルギー計算で再利用する。さらに、効率的に2電

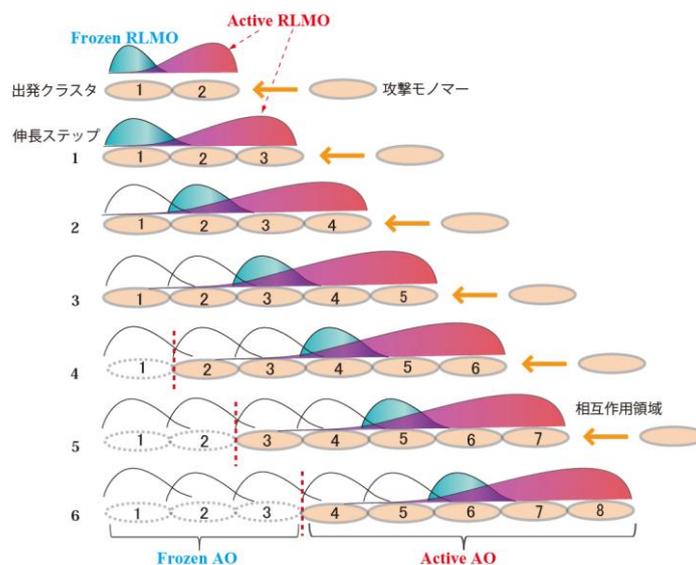


図5 Elongation 法の伸長過程における軌道の模式図

子積分を得る手法として一般的に使われている Quantum Fast Multiple Method (QFMM)と組み合わせている(AO-cutoff-QFMM-ELG 法)。Linear scaling が実現できる本方法を適用すれば、タンパク質や DNA のような巨大な系でも、効率的に、しかも従来法による計算と同じ精度で結果を得ることが可能となる。さらに、密度行列のゼロの部分に対応する二電子積分計算を最初から排除するなどの改良を行った。

以降、計算精度の比較を頻繁に示すが、我々のいう精度というのは実験値や真実にどれだけ近いかわかるという精度ではなく、既存の手法である従来法によって全体をまともに解いた場合を正しいと仮定し、それと全く同じ条件下で本 Elongation 法によって計算した場合、両者の結果がどれくらい一致しているかを精度の指標としている。模式図で両方法の比較を示すと図6のようになる。従来法では系が増大しても全体を丸ごと SCF 法で解かねばならないのに対し、Elongation 法では反応末端のみの局所 SCF 法が可能のため  $O(N)$  が達成できる。局在化が完全ではないことに起因し、従来法に比べて極めて僅かに不安定になる ( $10^{-8}$  a.u./atom 以内)。ELG 法は、局所空間内での対角化ではあるが、変分原理を満たしているため、丸め誤差に起因するものを除けば、従来法より安定になることはない。つまり本方法では、局在化度のみが精度を決定し、その他の近似を全く含んでいないので、局在化次第で従来法との一致は限りなくゼロに近づく。Elongation 法以外の  $O(N)$  法では、近似からくる変分原理の崩壊により、従来法より安定エネルギーを与えかねない。

次に最大の重要課題として、高分子の電子状態を高速かつ正確に解く目的で開発が始まった Elongation 法を、二次元、三次元系にも適用可能となるよう展開し、3D-Elongation 法と名付けた(図7)。一次元鎖が折れ曲がり、反応末端の Active 部位(赤)が、既に凍結した部位(青)に再接近した場合、Frozen されている RLMO を解凍して(青→赤)、反応末端との相互作用に再度参加させる。これにより、絡み合った高分子を高分子鎖に沿って一次的に伸長しても、自動的に必要な

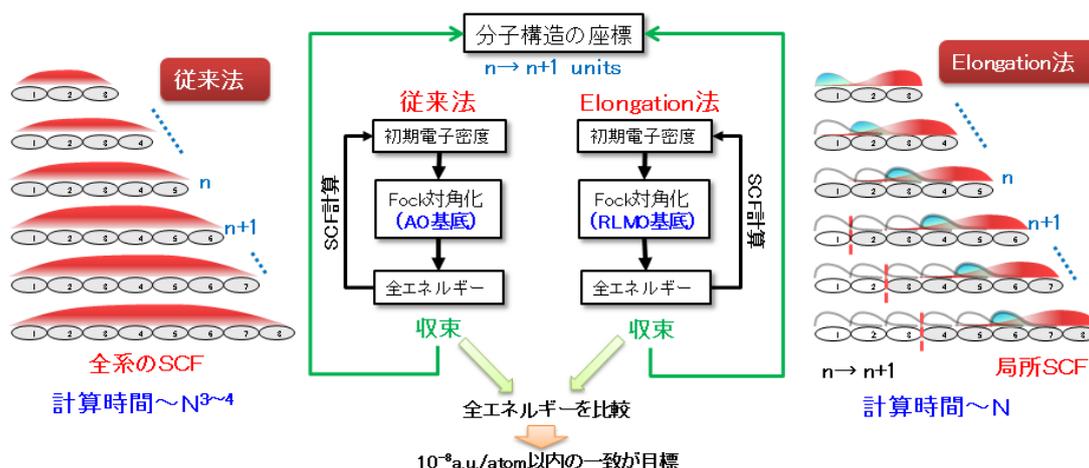


図6 従来法と Elongation 法の計算プロセスの比較

相互作用を拾いながら電子状態を合成していくため、必要最低限の相互作用評価だけで全系計算と同じ結果を得ることができる。二次元シート系の場合においても考え方は同様で、相互作用の必要な部分を Active 化し、不要な部分は Frozen 化する手続きを自動的に繰り返す(図8)。よって、特定の領域に注目すると、系の伸長過程において、反応スポットの位置により、Active になったり Frozen になったり変化する。三次元系も同様である。

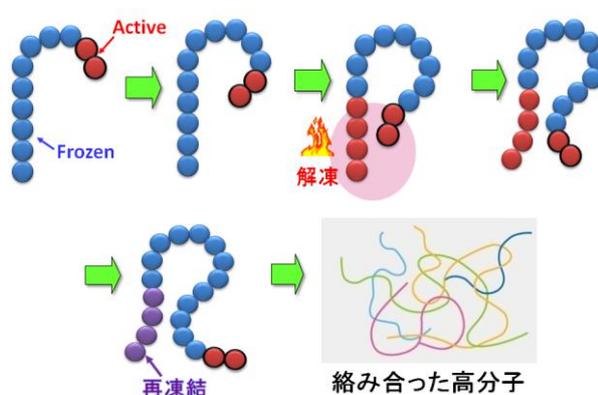


図7 3D-Elongation 法の概念図

モデル系として、二次元に配列した水クラスタ 100 個について、従来法との誤差を種々の相互作用半径に対して中心→周囲あるいはジグザグに伸長した場合について調べたところ、固有値問題に取り入れる RLMO 数は常に水分子 9 個分だけで、 $\text{Error} < 10^{-7} \text{ a.u./ユニット}$  という高精度計算が可能と分かった(図9)。

三次元系への適用性を調べるために、3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide (POM) 結晶に対して従来法によるダイレクト計算との全エネルギー比較を示すが(図 10)、 $\text{Error} < 10^{-8} \text{ a.u./atom}$  を達成していることがわかる。さらに、環状ペプチド(図 10)において相互作用が新たに生じた場合に、3D-ELG 法では一度凍結した領域を解冻することにより精度を落とさず計算できることを確認している。post HF 法である Local MP2 法レベルでも、三次元的に配列した水

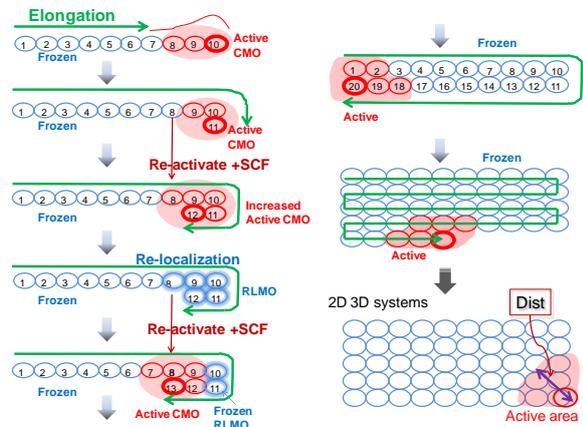


図8 二次元シートの場合

Two-dimensional water clusters

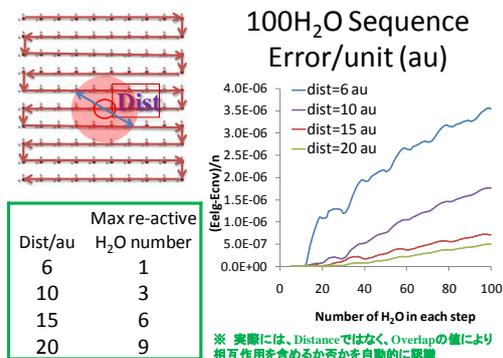
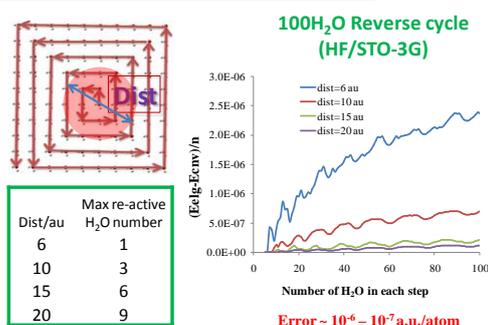
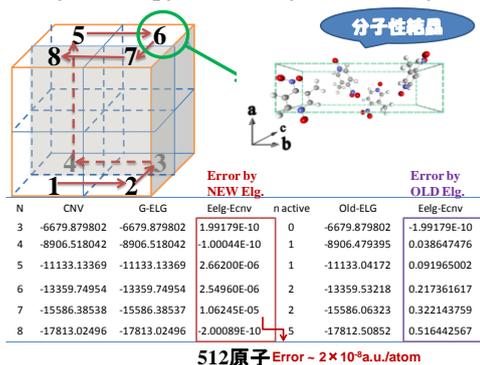


図9 3D-Elongation 法による水クラスタ(二次元配列)の計算

3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide (POM) crystal



512原子 Error - 2 × 10<sup>-8</sup> a.u./atom

Argifin (キナーゼの活性を阻害する環状ペプチド)

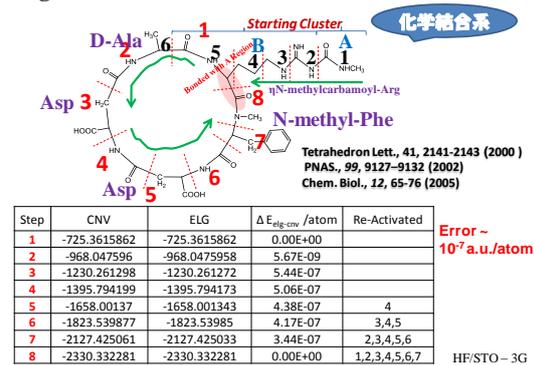


図10 3D-Elongation 法による POM 結晶の計算

クラスタの安定化エネルギーについて従来法との良好な一致を得ている。

より複雑な絡み合い系としてインスリンモデル系の Chain A と Chain B に 3D-Elongation 法を独立に適用した(図 11)。図中上の表から、Chain B に対する計算誤差は、 $10^{-7} \text{ a.u./atom}$  を達成している。下の表は Chain A に対する全エネルギー誤差であるが、左は通常の Chain A (Neutral)、右は長距離クーロン相互作用の影響を調べるための両性イオン系 (Charged 系) に対する結果を

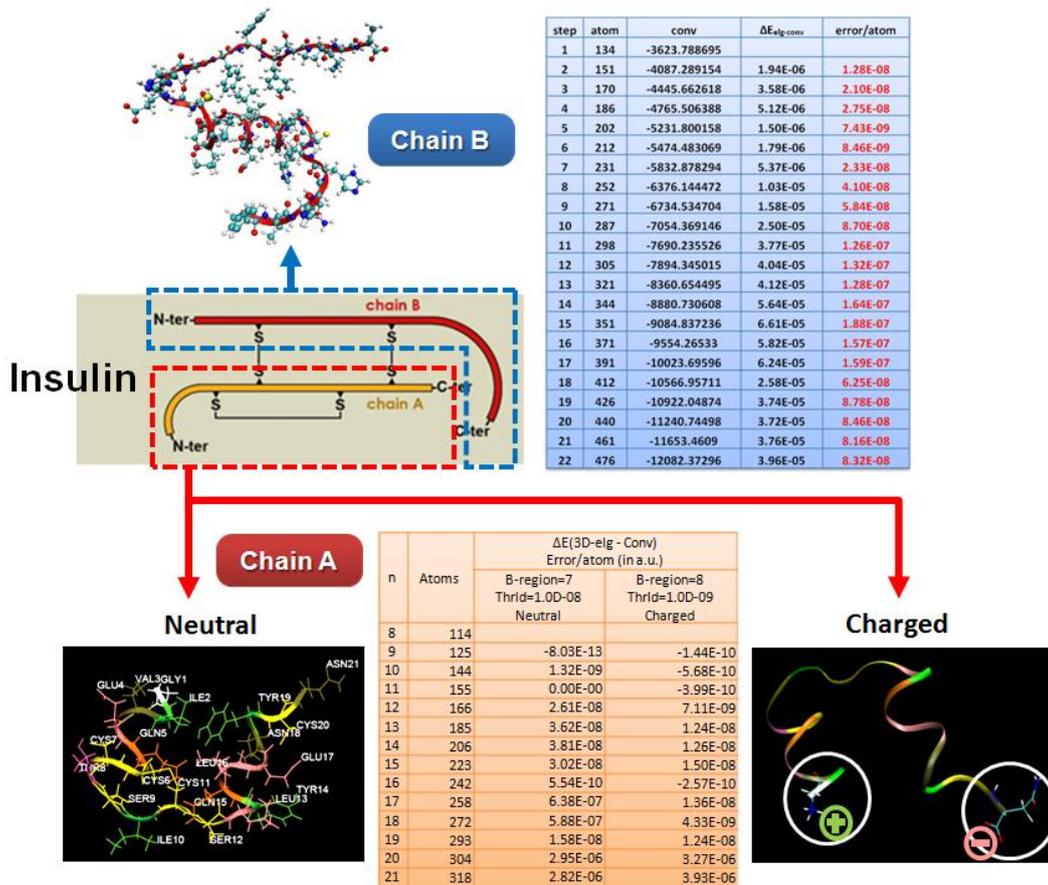
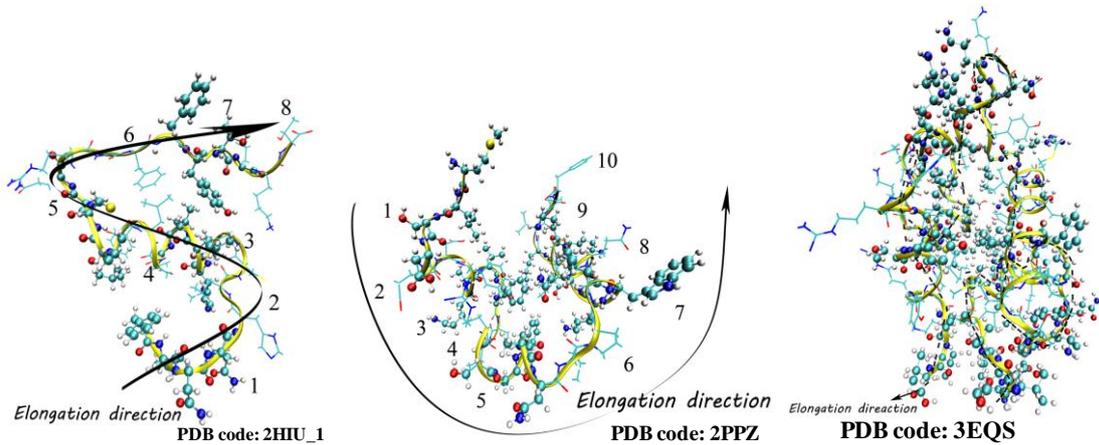


図 11 Elongation 法によるインスリンの計算と全エネルギーの誤差

示している。3D-Elongation 法では、Active 部分と Frozen 部分の相互作用を入れるかどうかを判断するための閾値を設けている。Frozen 部分と Active 部分の重なり積分の最大値  $X = \max \langle \chi_r^{Frozen} | \chi_s^{Active} \rangle$  を定義し、例えば図 11 の Neutral 系に対しては閾値 (Thrlid) =  $10^{-8}$  を用いているが、これは  $X > 10^{-8}$  以上の相互作用を固有値問題に含めることを指す。Neutral の Chain A では Chain B と同様、問題なく計算可能であるが、Charged 系に対して、それと同等の精度を得るには、閾値を Thrlid =  $10^{-9}$  と 1 桁厳しくすることにより Frozen 部分をより多く加える必要があり、さらに Neutral 系では、鎖方向の伸長における B 領域 (Active 部分) を 7 ユニットとしているが、Charged 系においては 8 ユニットを用いている。Charged 系で、Neutral 系と同じ精度を得るには、条件を多少厳しくする必要があるが、強く分極した系に対しても 3D-Elongation 法は適用可能であることを示している。本計算に、非局在化系に対して導入した Orbital shift 法を用いると、およそ 2 桁程度のさらなる誤差の改良が期待できる。よって、領域ベースと軌道ベースの両方を用いた最適な Active 軌道の選択の仕方について改良を行っている。

なお、幾つかの複雑酵素系にも適用し、例えば下に示すような酵素等複雑タンパク系に対して 3D-ELG 法によって計算し、誤差  $\sim 10^{-7}$  a.u./atom 以下の高精度を得ることができることを確認しているとともに、従来法では計算不可能な系に対しても、3D-ELG 法によって計算可能になる系もいくつか見出している。



## (2)研究成果の今後期待される展開

絡み合い高分子・表面・固体を含めた一般的な三次元大規模系への展開が可能となり、一次元高分子系のみならず、材料系の電子状態理論の立場からの機能設計が期待される。

## 4. 2 全エネルギー計算の高速化(華師大Guグループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### LMO 基底-二電子積分を用いる Elongation 法の開発

AO-cutoff-QFMM-ELG 法により、巨大系に対する ELG-SCF 計算の Linear scaling を達成した。一方で、AO 基底-二電子積分を局在化分子軌道 (localized molecular orbital (LMO)) 基底へ変換したものを保存しておくことで、直接 LMO から Fock 行列を得ることができる。このとき、Elongation 法の各伸長段階において変換に不必要な AO 基底-二電子積分を取り除くことで安定した Linear scaling が達成される。さらには、Cauchy-Schwarz 不等式と係数のスクリーニングを用いて、変換と AO 基底-二電子積分除去の効率化も図れる。この新しい手法によって変換時間が各ステップで一定となることが期待でき、実際に、水分子鎖および高分子鎖(ポリアセチレン、ポリエチレン等)の計算により、ELG-SCF 計算の Linear scaling 達成を確認した。通常、二電子積分の変換が  $O(N^5)$  に依存するため、post Hartree-Fock 法は少なくとも  $O(N^5)$  scaling となるが、二電子積分の RLMO への変換を行う本方法では、 $O(N^1)$  scaling が実現する。

具体的な変換の手続きは、まず、Active 領域(B+M)の分子軌道を対象として次式の変換を行う。

$$(pq|rs) = \sum_{\mu}^{N_{cut}} C_{\mu p} \sum_{\nu}^{N_{cut}} C_{\nu q} \sum_{\rho}^{N_{cut}} C_{\rho r} \sum_{\sigma}^{N_{cut}} C_{\sigma s} (\mu\nu|\rho\sigma)$$

この変換は、次の 4 つの部分変換に分割できる。

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\rho\sigma) &= \sum_{\sigma} C_{\sigma s} (\mu\nu|\rho\sigma), & (\mu\nu|rs) &= \sum_{\rho} C_{\rho r} (\mu\nu|\rho s), \\ (\mu q|rs) &= \sum_{\nu} C_{\nu q} (\mu\nu|rs), & (pq|rs) &= \sum_{\mu} C_{\mu p} (\mu q|rs). \end{aligned}$$

このとき、一定量の AO だけが各ステップの二電子積分に寄与するため、RLMO 基底-二電子積分の数は各伸長ステップで一定となる。

Active 領域との重なりに基づいた"AO-cutoff"は linear scaling を保証するものの、この二電子積分の変換を含む手法は、変換そのものにかかる時間のため実際には Active 領域が比較的小さい場合でも従来法よりも時間を必要としてしまう。この変換にかかる時間を小さくするため、まず、Cauchy-Schwarz 不等式によって AO 積分数を大きく削減する。さらに、第 1・第 2 部分変換の

RLMO 係数について係数最大積に基づいてスクリーニングを行う。ここで閾値を超える係数についてのみ、第2～第4部分変換に含める。

ELG-HF(LMO)法と従来法である QFMM のエネルギー差は、クラスタサイズと設定する閾値に依存する。表1に示すように、小さいクラスタでもエネルギー差(原子あたり)は小さく、サイズが大きくなるとともにさらに改善されていく。しかしながら、エネルギー差が  $10^{-7}$  a.u. に到達した後は、さらに精度を改善するために閾値は低くする必要がある。

表1 ELG-HF 法と QFMM(従来法)の全エネルギー比較  
(N は1ユニットに含まれる水分子数)

	E (a.u.)	$\Delta E$ (a.u.)	$\Delta E$ per atom
<b>ELG-HF / STO-3G</b>			
N=4	-8995.764190	5.76E-06	1.60E-08
N=5	-8995.764194	2.13E-06	5.90E-09
N=6	-8995.764195	9.20E-07	2.56E-09
N=8	-8995.764195	1.93E-07	5.37E-10
N=10	-8995.764196	-2.99E-08	-8.31E-11
N=12	-8995.764196	-1.14E-07	-3.16E-10
N=15	-8995.764196	-2.82E-07	-7.83E-10
Conv. HF	-8995.764196		
<b>ELG-HF / 6-31G</b>			
N=4	-9118.520912	2.05E-05	5.68E-08
N=5	-9118.520925	7.77E-06	2.16E-08
N=6	-9118.520928	4.50E-06	1.25E-08
N=8	-9118.520929	3.99E-06	1.11E-08
Conv. HF	-9118.520933		

### Fock 行列計算の高速化

Elongation AO-cutoff 法での Linear-scaling が示されたが、これは全 AO 空間のうち低次元部分空間のみの対角化を行うためである。RLMO 基底-電子密度に関して、Fock 行列に寄与しない二電子積分を SCF 計算前に取り除くことにより、Fock 行列作成および全エネルギー計算の高速化が図れる。さらに、巨大系では時間のかかる initial guess の計算について、Elongation 計算の各ステップで使用する initial guess に前回の伸長ステップの結果を使うことで、一連の Elongation ステップで初期電子密度にかかる時間を小さく保つことができる。

現在、Elongation 法は、AO 基底-Fock 行列を RLMO 基底に変換しているが、RLMO 基底-Fock 行列はまた RLMO 基底-二電子積分から直接得ることもできる。RLMO 基底の二電子積分は、次式のように AO 基底-二電子積分から作成することができ、この変換には  $N^8$  の時間がかかる。

$$(pq|rs) = \sum_{\mu\nu\rho\sigma}^{N_{AO}} C_{\mu p} C_{\nu q} C_{\rho r} C_{\sigma s} (\mu\nu|\rho\sigma)$$

しかしここで、次のような変換に変えることで、変換時間は  $N^5$  オーダーにまで減少する。

$$(pq|rs) = \sum_{\mu}^{N_{AO}} C_{\mu p} \sum_{\nu}^{N_{AO}} C_{\nu q} \sum_{\rho}^{N_{AO}} C_{\rho r} \sum_{\sigma}^{N_{AO}} C_{\sigma s} (\mu\nu|\rho\sigma)$$

RLMO 基底-Fock 行列を RLMO 基底-二電子積分から直接作成する利点の一つは、ELG-SCF に必要なステップ数を減少させらせることにある。以下、具体的に示すと、現在の方法では、

- (1) initial guess の作成
- (2) AO 基底-電子密度の計算

- (3) AO 基底-Fock 行列の作成
- (4) AO 基底-Fock 行列の RLMO 基底への変換
- (5) RLMO 基底における Hartree-Fock 係数の計算
- (6) RLMO 基底-Hartree-Fock 係数の AO 基底への変換
- (7) Hartree-Fock 係数が self-consistent になるまで(2)から(6)を繰り返す。

といった手順を踏むのに対し、直接 RLMO 基底-Fock 行列を作成する方法では、

- (1) initial guess の作成
- (2) AO 基底の一電子・二電子積分を RLMO 基底に変換後、frozen 領域の AO 基底-Fock 行列と RLMO 基底-Fock 行列を作成
- (3) RLMO 基底-電子密度と RLMO 基底-Fock 行列を作成
- (4) RLMO 基底における Hartree-Fock 係数を計算
- (5) Hartree-Fock 係数が self-consistent になるまで(3)と(4)を繰り返す

のような手順となる。手法はシンプルになったものの、いくつかの行列に対して AO 基底から RLMO 基底へ変換が必要となる。ただし、ここでの律速は二電子積分の変換である。

従来の AO 基底 Elongation 法では、Non-cutoff 領域 (Frozen+Active 領域) に対して Fock 行列の計算を行っていたため、Fock 行列の作成時間が Linear scaling ではなかった。新しい Elongation 法では、Frozen 領域と Active 領域の Fock 行列を別々に計算し、AO-cutoff のためのパラメータを新規に Frozen 領域に設定している。この場合、二電子積分に関する4つの軌道のうち1つでも Cutoff 領域に入れば、その積分は取り除くことができる(※古い Elongation 法では、Cutoff 領域に4つの軌道が入ったときにはじめて取り除かれていた)。これにより、新手法では Frozen および Active 領域の Fock 行列作成のための CPU 時間が Elongation 計算の各伸長ステップについてほぼ一定となった(図 12)。

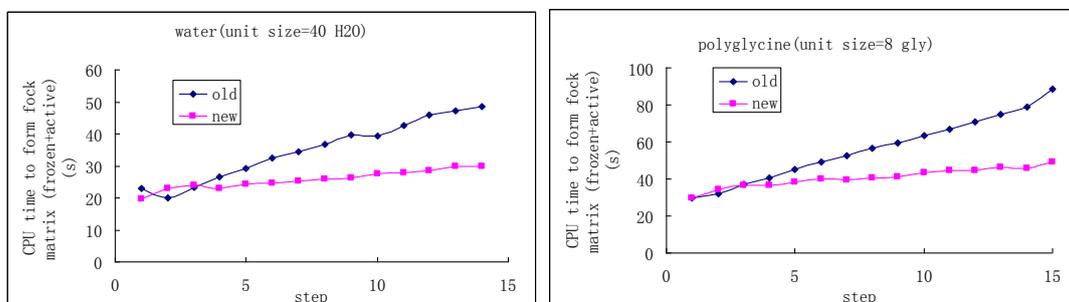


図 12 Non-cutoff 領域 (Frozen+Active 領域) の Fock 行列作成にかかる CPU 時間 (8 CPU による試験計算、RHF/STO-3G)

次に計算時間を従来法と比較する。図 13 の STO-3G レベルの結果が表すように、計算時間はサイズに一次比例している。ここでは、active 領域の分子軌道数に変換の有効性を決定する。STO-3G のような小さな基底関数と小さなクラスターサイズ (1ユニットのサイズが小さい) の組み合わせが最も変換が速いが、計算の進行とともに計算の他の部分 (frozen 領域に対する一電子積分計算、AO 基底-Fock 行列の作成等) がより重要になってくる。この図はさらに、より小さいユニットサイズ (水分子 5 個) において、STO-3G レベルの ELG-SCF(LMO) 計算が常に高速であることを示している。また、より大きいサイズ (水分子 10 個) でも、ELG-SCF(AO) よりも速いことが分かる。図 14 の 6-31G レベルの結果において、ELG-HF(LMO) と ELG-SCF(AO) のグラフの傾きを比較すると、ELG-HF(LMO) の傾きの方がユニットサイズ  $N=4$  で小さく、逆に  $N=6$  では大きい。これは、active 領域を小さくすることが計算時間短縮に有効であることを示している。

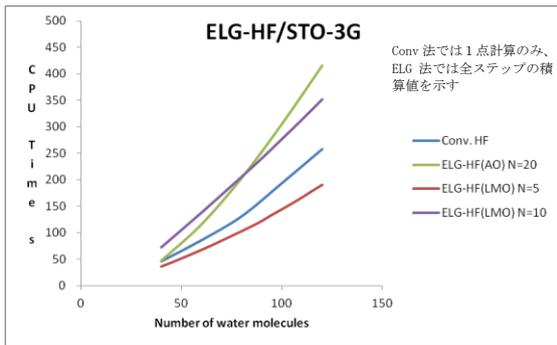


図 13 ELG-HF(LMO)、ELG-HF(AO)、従来法 HF の計算時間の比較 (STO-3G、N は1ユニットに含まれる水分子数)

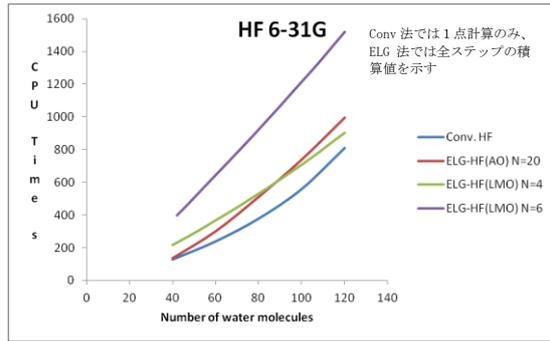


図 14 ELG-HF(LMO)、ELG-HF(AO)、従来法 HF の計算時間の比較 (6-31G レベル、N は1ユニットに含まれる水分子数)

さらに Non-orthogonal LMO(NOLMO)を作成することにより、SCF の途中で局在化軌道の Tailing をカットすることによって効率的に演算し、最後のみ orthogonal にすることにより精度を全く落とすことなく高速演算を実行する手法を開発中である。本方法を他の手法と結びつけることにより、さらなる高速化が見込まれる。

## (2)研究成果の今後期待される展開

ELG 法の Linear scaling 性を高めるとともに、系の増大にともなう計算時間の比例定数の減少 (勾配を下げる) に大きな貢献がある。3D-ELG 法に本手法を展開することにより、さらなる巨大系への高速演算が期待できる。

## 4.3 並列化プログラミングと大規模計算 (九大青木グループ、華師大Guグループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### 並列化効率の改善

本 ELG 法プログラムでは並列計算が可能となっているが、母体の GAMESS の並列性に強く依存している。Urea クラスタにいくつかの並列計算で適用した計算時間を示す(図 15)。本方法はむしろ少ないコア数での高速化を実現していることから、Sequential に伸長している限りは並列に向いているロジックではない。よって、1 コアでの効率の高さのためにスケラビリティは逆に落ちているように見える。並列合成法が完成すれば、この問題も回避できるが、逐次的計算でも可能な限り並列性を高めるための工夫を行った。

特に非結合系 (non-bonded system) では、active 領域が小さいと AO-cutoff 法を適用しても並列化効率は常に低く、これは QFMM box の並列処理が行われるためである。しかし、Non-cutoff 領域の QFMM box 数は CPU 数に比べて小さいか、あるいは少し大きい程度である。この問題は、Penalization を QFMM box でなく、Basis shell レベルで行うことによって解決した。表 2 に示すように、新しいバージョンでは全 CPU (あるいは WALL) 時間が、全ての場合で旧バージョンよりも速く、同様に並列化効率も向上していることが分かる。

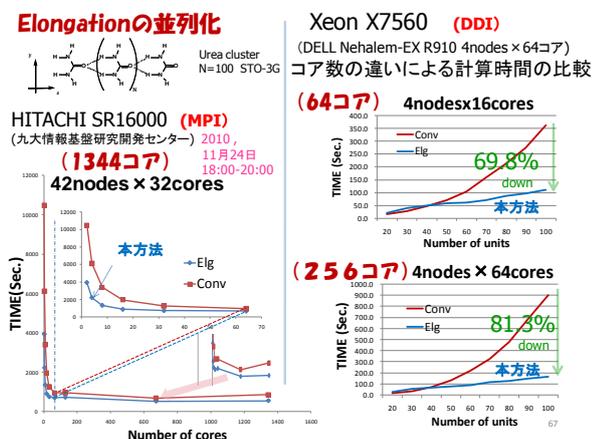


図 15 Urea クラスタに対する並列計算

表 2 並列化効率試験 (16 CPU、RHF/STO-3G、水 260 分子)

Unit size	Total CPU time(s)		Total WALL time(s)		Parallel efficiency	
	old	new	old	new	old	new
10	432.7	335.4	813.4	390.5	53.19%	85.87%
20	351.8	329.5	585.3	403.4	60.11%	81.70%
30	344.1	339.6	512.1	401.2	67.19%	84.65%
40	365.8	348.6	483.2	400.9	75.70%	86.97%

### 二電子積分の LMO 基底変換の並列化

各ノードに処理を分散させて並列化効率を向上させるため、二電子積分の LMO 基底変換を並列化に導入した。Dynamic task scheduling と Shared memory の二つの手法を用いた。一般に、“Sequential DO Loop”はブロックごとに並列化されている(Block parallelization)。表 3 に示すように、ループ中の全ステップ数(N)は複数のプロセッサに可能な限り平等に分割され、各プロセッサは割り当てられた部分进行处理することになる。しかし、この方法では、全ステップが常時均等に分割されない、各処理にかかる時間が等しくないという二つの欠陥がある。

Dynamic scheduling の導入により、プロセッサ間の負荷バランスを取ることができる。この方法では、事前にステップを分割するのではなく、処理が終わったプロセッサを判断して次のステップを動的に振り分ける(表 3)。

表 3 並列化手法 Dynamic scheduling、Block parallelization の比較

Sequential DO Loop	Dynamic Scheduling	Block Parallelization
	Restart Scheduling	$J = N / \text{Number of Processors}$
DO I = 1, N	DO I = 1, N	DO I = P * J + 1, (P+1) * J
	If I is not next task for P, cycle.	
Tasks	Tasks	Tasks
END DO	END DO	END DO

一度計算された二電子積分は、LMO 基底 Fock 行列を作るためにメモリに保存される。ネットワークによるロスが減らすため、各プロセッサ上の(pq|rs)の一部はローカルメモリ上に保存され、LMO 基底 Fock 行列だけが全プロセッサ用に作成される(図 16)。しかしながら、(pq|rs)のサイズは  $O(N^4)$  にスケールアップされている。

積分保存のための Shared memory の使用は、必要なメモリ量を削減する(図 17)。これは、ローカルメモリ上に n 個の二電子積分の部分的複製を保持するというより Shared memory 上に LMO 基底二電子積分の複製を一つ保存するものであるが、ネットワーク量は増大する。もし、(pq|rs)がノード i に保存されていてノード j で必要とされた時、i から j へ通信が行われる。その後、ノード j からの寄与が加わった(pq|rs)は再びノード i に戻される。

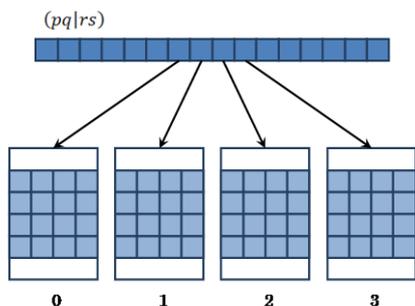


図 16 Local memory を用いた LMO 基底二電子積分の並列保存

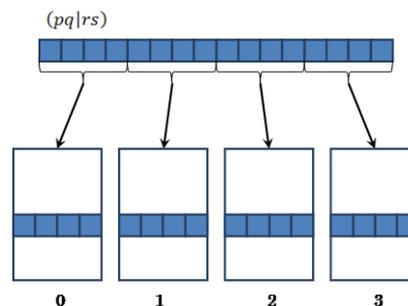


図 17 Shared memory を用いた LMO 基底二電子積分の並列保存

二電子積分変換サブルーチンに関する並列化効率試験用として、3 Å ずつ離れた 120 個の水分子鎖を用いた (ELG-SCF (LMO), STO-3G)。10、12、15 個の水分子からなる三つの異なるサイズのユニットを考慮し、1 ユニット分を B 領域とした。各計算を 1、2、4、8 個のプロセッサを用いてそれぞれ 5 回ずつ行った。二電子積分変換及び SCF 計算の各部分の性能向上率を調べるために、最終伸長ステップのみ解析した。並列化の程度を決めるための並列化率を線形フィッティングにより次のように見積もった。

$$\frac{1}{S} = a \frac{1}{N} + b$$

ここで、S は性能向上率 (speed up 値)、N はプロセッサ数、a は並列化率である。

表 4 の二電子積分変換に対する Sequential fraction (プログラムの逐次部分を指し、(1-a) で表現される) の値は 0.11~0.12 であり、9 未満の最大 speed up である。1 番目の部分変換 (1<sup>st</sup> P. Trans.) と、2 及び 3 番目の部分変換 (2<sup>nd</sup>/3<sup>rd</sup> P. Trans.) の両方が、高い並列化度を示している。図 18 から、水分子 10 個のユニットに対する 8 プロセッサの計算で、性能向上率 S がほとんど同じで 5.35~5.37 の最大値に達している。また、表 4 の Sequential fraction は 0.06~0.07 の値で、最大の性能向上率は 14~18 である。

表 4 ELG-SCF(LMO) の二電子積分変換に対する Sequential fraction の比較

N	Tot. Trans.	1 <sup>st</sup> P. Trans.	2 <sup>nd</sup> /3 <sup>rd</sup> P. Trans.	4 <sup>th</sup> P. Trans.	SCF
10	0.12	0.07	0.07	0.16	0.19
12	0.11	0.06	0.07	0.15	0.19
15	0.11	0.06	0.06	0.14	0.18

しかしながら、4 番目の部分変換 (4<sup>th</sup> P. Trans.) と SCF 計算 (SCF) は、並列化があまり良くない。図 18 からは、その性能向上率は 8 プロセッサに対して 3.2~3.8 で、表 4 の Sequential fraction は、1 番目、2/3 番目の部分変換の二倍以上である。この高い Sequential fraction は、Shared memory 上への二電子積分の保存に必要な通信に起因すると考えられる。SCF 計算と 4 番目の部分変換は Shared memory にアクセスを行うが、1 番目、2 及び 3 番目の部分変換は行わない。結果として、二電子積分変換の並列化は低くなり、ELG-SCF(LMO) 計算が大きなプロセッサ数で並列化効率が上がりにくい一つの原因となっている。

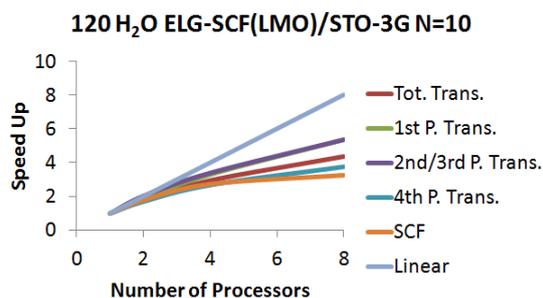


図 18 LMO 基底二電子積分をベースとした Elongation 法の性能向上率 (Speed up 値)

## (2) 研究成果の今後期待される展開

現在の逐次的なロジックでもより高い並列効率が期待され、次世代スパコンに実装したときに本手法によるより高速演算が期待される。

## 4. 4 電子相関効果の導入 (九大青木グループ、華師大Guグループ)

### (1) 研究実施内容及び成果

#### ELG-Local MP2 法の開発

電子相関効果は比較的局在化しているため、RLMO を基底とした ELG 法に対して Local MP2 法を導入することには、非常に大きな意義がある。

#### (ELG-Local MP2 法-1)

Amplitudes T に対する ELG-LMP2 方程式

$$0 = K^{ij} + F T^{ij} + T^{ij} F - \sum_k (F_{ik} T^{kj} + T^{ik} F_{kj})$$

を解くことにより MP2 レベルでの電子相関効果を高効率でしかも従来からの全系に対する MP2 法と同じレベルで解を得ることができる。

まず最初に HF レベルで全系を解いた後に、LMP2 法を RLMO ベースで適用する方法をとり、**図 19** に相関効果の再現率(Local MP2/MP2 補正項)を示すが、相関効果を計算効率重視の Small correction domains と精度重視の Extended correlation domains の二種類で評価している。両方法ともほぼ~100%評価率を示しているが Extended correlation domains はほぼ完全な 100%を示している。計算時間の比較について**図 20** に示すが、従来型の MP2 法とは比べ物にならない高速性を示していることが分かる。

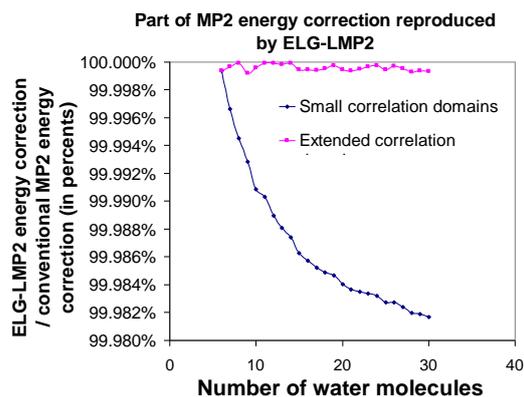


図 19 相関効果の再現率(Local MP2/MP2 補正

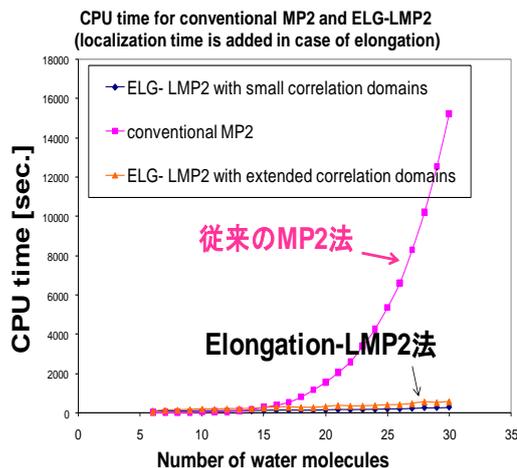


図 20 ELG-Local MP2 法—計算時間の比較

(ELG-Local MP2 法-2)

Elongation の過程で Active RLMO 基底の LMP2 計算を同時に行う方法である。

$$\bar{T}_{ij}^{ab} = \sum_c^{N_{vac}^A} (F_{ac} T_{ij}^{cb} + T_{ij}^{ac} F_{cb}) - \sum_k^{N_{oc}^A} (F_{ik} T_{kj}^{ab} + T_{ik}^{ab} F_{kj})$$

を**図 21** に示すように ELG 法の過程で HF 固有値問題と同時に解いていく。軌道ペアは Active region( $A_i + B_i$ )に限定される  $A_{i-1}$  と  $A_i + B_i$  の相互作用は前回の Elongation step からの二電子励起の振幅を介して含まれる。本方法による水クラスタの計算精度は開発初期段階での精度比較なので $\sim 10^{-6}$  a. u./全系であり、現在の最新バージョンのレベルではさらなる向上が期待できる。

いずれにせよ、ELG-MP2 法の二種類のレベルで効率よく電子相関効果を導入できることを示した。局所的な電子相関効果に注目する場合は前者を、全系の相関効果に注目する場合は後者の利用が適当である。

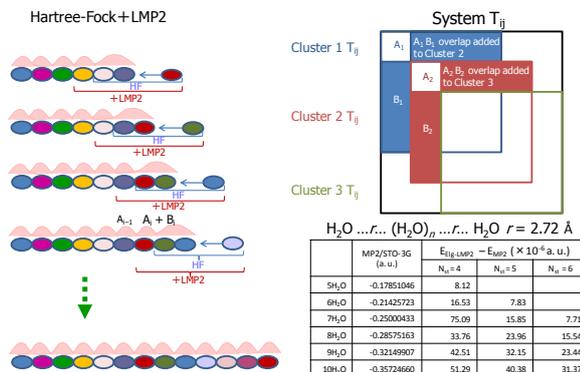


図 21 ELG-Local MP2 法-2

ELG-Local-CIS 法の開発

(一電子励起 Configuration Interaction Single (CIS)理論)

CIS 法について、一重項と三重項の波動関数は、次のように表せる。

$$\begin{aligned}
{}^1|\text{CIS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_i^w E_{wi} |\mathbf{0}\rangle, \\
{}^3|\text{CIS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} c_i^w E_{wi}^- |\mathbf{0}\rangle
\end{aligned}
\tag{1}$$

ここで、 $i, j, k, l$  は二電子占有軌道のインデックス、 $w, x, y, z$  は仮想軌道のインデックスである。 $c_i^w$  は電子配置の係数、 $E_{wi} (E_{wi}^-)$  は励起演算子である。

$$\begin{aligned}
E_{wi} &= a_{w\alpha}^\dagger a_{i\alpha} + a_{w\beta}^\dagger a_{i\beta}, \\
E_{wi}^- &= a_{w\alpha}^\dagger a_{i\alpha} - a_{w\beta}^\dagger a_{i\beta},
\end{aligned}
\tag{2}$$

$\alpha, \beta$  は電子のスピン、 $a^\dagger, a$  は生成・消滅演算子である。CIS 波動関数の Hamiltonian 行列要素は、

$$\begin{aligned}
{}^1H_{iw,jx} &= \frac{1}{2} \langle E_{wi} | \mathbf{H} | E_{xj} \rangle = \delta_{ij} \delta_{wx} E_{HF} + \delta_{ij} F_{wx} - \delta_{wx} F_{ij} + 2(iw|jx) - (ij|wx), \\
{}^3H_{iw,jx} &= \frac{1}{2} \langle E_{wi}^- | \mathbf{H} | E_{xj}^- \rangle = \delta_{ij} \delta_{wx} E_{HF} + \delta_{ij} F_{wx} - \delta_{wx} F_{ij} - (ij|wx)
\end{aligned}
\tag{3}$$

ここで、 $F_{ij}, F_{wx}$  は MO ベースの Fock 行列要素、 $E_{HF}$  は参照 HF エネルギーである。 $(iw|jx) / (ij|wx)$  は二電子反発積分で、 $\delta_{mn}$  は Kronecker delta ( $m = n$  時に  $\delta_{mn} = 1$ 、それ以外はゼロ) である。正準分子軌道(CMO)ベースでは、Fock 行列の非対角項が消え、式(3)は次のように軌道エネルギーを含む形に還元できる。

$$\begin{aligned}
{}^1H_{iw,jx} &= \frac{1}{2} \langle E_{wi} | \mathbf{H} | E_{xj} \rangle = \delta_{ij} \delta_{wx} E_{HF} + \delta_{ij} \delta_{wx} (\varepsilon_w - \varepsilon_i) + 2(iw|jx) - (ij|wx), \\
{}^3H_{iw,jx} &= \frac{1}{2} \langle E_{wi}^- | \mathbf{H} | E_{xj}^- \rangle = \delta_{ij} \delta_{wx} E_{HF} + \delta_{ij} \delta_{wx} (\varepsilon_w - \varepsilon_i) - (ij|wx)
\end{aligned}
\tag{4}$$

しかしながら、local-elongation-CIS (LECIS) のアプローチでは、CMO でなく、Elongation 法から得た領域局在化軌道(RLMOs)を用いる。このため、LECIS 展開は、式(4)よりもむしろ式(3)の形を取る。

#### (Local-Elongation-CIS (LECIS) 法)

局所空間に対する配置間相互作用計算を実行する Local-elongation-CIS(LECIS)法は、Elongation 法から得た局在化軌道 RLMO を参照して行われる(最終伸長ステップ後に一度だけ実行される)。RLMO は ELG-RHF 後に得られる系全体の RLMO をいくつかの部分空間(局所的"占有"-仮想"軌道空間)に分け、部分空間に対する CIS 計算を実行する。LECIS 法の利点は、ELG-RHF 計算で得られた軌道がすでに局在化している点にあり、ELG-RHF 計算におけるユニット数(あるいは伸長ステップ数)に基づいて local MO をいくつかの部分へ分割するだけでよい。全ての占有軌道から仮想軌道への励起を考慮する従来の CIS に対して、LECIS 法では局所空間内の占有-仮想励起、及び隣の仮想軌道への励起のみを考慮する(図 22)。この方法を Nearest-Neighbor Approach (NNA) と呼ぶ。

(Nearest Neighbor Approach (NNA) の概念)

図 22 は、隣接部分までへの励起を考慮する NNA を表している。本方法ではまず、全分子軌道をいくつかの Occ(占有軌道)-Vir(空軌道)ブロックに分

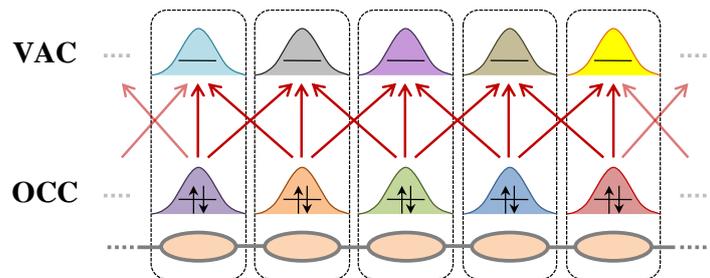


図 22 LECIS 法における Nearest Neighbor Approach (NNA)

割する。次に、占有軌道から空軌道への電子励起は自身と隣接したブロック間の小さな領域内で起こり、それ以外の励起はゼロと考える。CIS 展開に要する配置数を劇的に減らすことができるため、計算効率を向上させることができる。

(LECIS 理論)

LECIS の取り扱いでは、式(1)の CIS 波動関数は次のように表せる。

$$\begin{aligned}
 |{}^1\text{CIS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i \sum_{w \in \{I\}} c_i^w E_{wi} |\mathbf{0}\rangle, \\
 |{}^3\text{CIS}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_i \sum_{w \in \{I\}} c_i^w E_{wi}^- |\mathbf{0}\rangle
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

ここで、 $i$ は占有軌道ブロック、 $I$ は $i$ に対応する仮想軌道の組であり、局所励起のみを考慮する。

CI Hamiltonian の固有値は Hamiltonian 行列の対角化によって得られるが、最低、及びそれに近いいくつかの固有値にだけ興味があるので、行列全体の対角化は必要としない。特定の固有値を Davidson 法 (Davidson ER, *J. Comp. Phys.*, **17**(1975), 87) のような繰り返し法で決定している。この方法では、固有値と固有ベクトルは、次のような線形変換によって得る。

$$\sigma_{iw}^n = \sum_{jx} H_{iw,jx} C_{jx}^{n-1}
 \tag{6}$$

ここで、 $C^{n-1}$ は前回計算からの近似固有ベクトルである。 $H_{iw,jx}$ は式(3)で定義される。これを評価するため、Foresman ら (Foresman JB, Head-Gordon M, Pople JA, Frisch MJ, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 135)、Maurice ら (Maurice D, Head-Gordon M, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **29** (1995), 361) の手法を用いた。この手法ではまず、各 iteration の擬電子密度行列を、MO 係数と固有ベクトル ( $C^{n-1}$ ) から構築する。

$${}^1D_{rs}^{n-1} = \sum_{jx} c_{rj}^1 C_{jx}^{n-1} c_{sx}
 \tag{7}$$

対応する擬 Fock 様行列は、次のように作られる。

$${}^1F_{pq}^{n-1} = \sum_{rs} \left[ 2 \cdot (pq|rs) - (pr|qs) \right] ({}^1D_{rs}^{n-1})
 \tag{8}$$

AO 積分の contraction 終了後、擬 Fock 様行列は MO ベースに戻され、Fock 行列項は  $\sigma$  に加えられる。

$${}^1\sigma_{iw}^n = \sum_{pq} c_{pw}^1 F_{pq}^{n-1} c_{qi} + \sum_{jx} C_{jx}^{n-1} F_{wx} \delta_{ij} - \sum_{jx} C_{jx}^{n-1} F_{ij} \delta_{wx}
 \tag{9}$$

(Direct integral algorithm と Integral-list algorithm)

CI Hamiltonian の対角化時に必要に応じて何度も計算される二電子積分 (direct integral algorithm) に対し、基底関数が 400 個以下の計算については事前に一度だけ積分計算を行い、メモリ領域に保存する方法によって効率性を高めた (integral-list algorithm と呼ぶ)。

LECIS 法を、図 23 の 1, 36-diphenylhexatriacontane (DPHT) に適用して本方法の精度と効率を調べた。図には、Elongation 法の条件を示した。LECIS 法では、得られた RLMO を 6 個のブロック

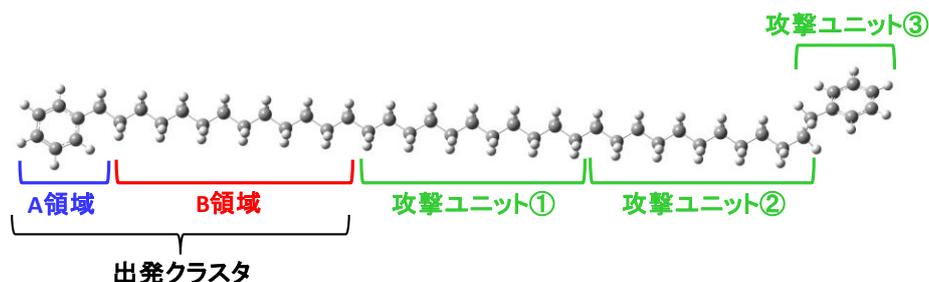


図 23 1, 36-diphenylhexatriacontane (DPHT) の分子構造

に分ける。最初の4ブロックは frozen A 領域の RLMO を分割する形で得る。5 ブロック、6 ブロック目は、それぞれ active A 領域、B 領域の RLMO を含む。二電子積分計算の異なるアルゴリズムの効果を調べるため、基底関数には STO-3G (基底関数:322 個)、及び、6-31G(基底関数:596 個)の2つを用いた。表5は、STO-3Gを用いた、DPHT に対する CIS 計算の結果である (integral list algorithm 使用)。最低励起状態から4つ目までの状態について、その励起エネルギー ( $E_{CIS} = E_{total} - E_{HF}$ ) を示した。表から、従来法(Conv.)に比べ、LECIS 法は計算精度を落とすことなく、CI展開の配置数を大幅に減らせることが分かった。また、integral list algorithm が計算の効率性(特に、“per CI iter.”)を大きく改善することも確認できた。

表5 DPHT に対する CIS 計算 (STO-3G) [integral list algorithm]

Excited States		1	2	3	4	CPU time (s) for CIS	
						per CI iter.	Total CIS time
Excitation Energy (hartree)	Conv. (25345 configs. and 13 iters)	0.1234148944	0.1234302718	0.2217182806	0.2220048953	17.06	17.06*13 + 22.05 = 243.89
	LECIS (11727 configs. and 13 iters)	0.1234148927	0.1234307001	0.2217182818	0.2224663147	8.72	8.72*13 + 36.88 = 150.23
$\Delta E$ (hartree)		<b>-1.7E-9</b>	<b>4.3E-7</b>	<b>1.2E-9</b>	<b>4.6E-4</b>	<b>-8.34</b>	<b>-93.66</b>

表6は、6-31Gを用いた、DPHT に対する CIS 計算の結果である (direct integral algorithm 使用)。STO-3G (表5)と同様、LECIS 法が少ない配置数でも精度を保てることが分かった。また、このアルゴリズムでは“per CI iter.”は従来法とあまり変わらないが、LECIS 法では iteration 回数が少ない回数で済んでいるため、CIS 計算全体として従来法よりも効率性が上がっている。

表6 DPHT に対する CIS 計算 (6-31G) [direct integral algorithm]

Excited States		1	2	3	4	CPU time (s) for CIS	
						per CI iter.	Total CIS time
Excitation Energy (hartree)	Conv. (76035 configs. and 39 iters)	0.1258758154	0.1260568746	0.1901454309	0.1902506703	109.57	109.57*39 + 153.37 = 4426.51
	ELG-CIS (35000 configs. and 16 iters)	0.1258757993	0.1260586294	0.1902506839	0.1904607655	102.44	102.44*16 + 158.17 = 1797.25
$\Delta E$ (hartree)		<b>-1.6E-8</b>	<b>1.8E-6</b>	<b>1.1E-4</b>	<b>2.1E-4</b>	<b>-7.13</b>	<b>-2629.26</b>

## (2)研究成果の今後期待される展開

電子相関効果を、精度を落とさず高効率で得る方法を開発した。RLMO をベースとする ELG 法だからこそ可能となる手法であり、本課題のオリジナリティーは極めて高い。強相関系を扱う場合に本方法は有効であり、電子相関効果が発現する材料物性のメカニズムの解明に役立つと期待できる。

## 4. 5 構造最適化と遷移状態に向けた振動解析 (九大青木グループ、華師大Guグループ)

### (1)研究実施内容及び成果

#### Elongation 構造最適化

Elongation 法による構造最適化 (ELG-OPT 法)を実現するため、その定式化と、計算精度に着目して Gradient 計算部の開発を進めている。ELG-OPT 法の性能評価のため、非結合系 (Non-bonding system)、非局在化系 (Delocalized system)、DNA モデルを対象に従来法と比較を行った。

1) 非結合系 (Non-bonding system): (HF)<sub>n=48</sub>

ELG-OPT 法と従来法により直線状(HF)<sub>n=48</sub> 分子鎖の構造最適化を行った(図 24)。最適化後の安定性から、6-31G (d,p)レベルでは ELG-OPT 法は従来法 OPT 法より安定構造を見出すことが分かった。ELG-OPT 法により得られた構造に対して、従来法で1点計算を行うと全エネルギーが完全に一致することから、図 24 中にプロットした最適化結合長の差は従来法の構造の悪さから来るものであることが証明できる。

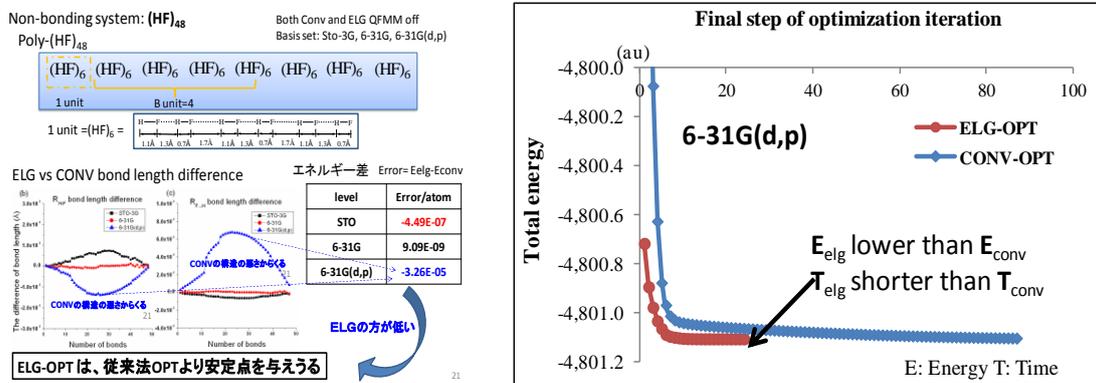


図 24 ELG-OPT 法と従来法の最適化結合長の差: 分子内結合( $\Delta R_{H-F}$ )、分子間結合( $\Delta R_{F...H}$ )。

2) 非局在化系 (Delocalized system): ポリアセチレン (C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>)

共役  $\pi$  電子系等の非局在化系に対する試験のため、ELG-OPT 法により平面ポリアセチレンの構造最適化を行い、最適化後の結合長と結合角を従来法と比較した(図 25)。図は ELG-OPT 法が従来法を精度よく再現していることを示しており、これは非局在化した  $\pi$  電子が Elongation 法の各伸長ステップで十分に局在化できていることを意味する。

3) DNA モデル

ELG-OPT 法を適用したところ、ほぼ正確に従来の構造最適化(CONV-OPT)法を再現するか、あるいはより安定な構造を見出すケースがあることが分かった。ELG-OPT 法によって得られた最適構造が CONV-OPT 法による結果と一致する場合は、全エネルギー誤差は  $\sim 10^{-8}$  a.u./atom を達成しているが、図 26 の DNA

の例のように、ELG-OPT 法によって到達し得た最適構造の方が安定な場合がある( $\sim -8 \times 10^{-4}$  a.u./atom 安定)。その構造での CONV 法(図 26 表中「CONV single\_point」)とは完全に一致しているため( $\sim 10^{-8}$  a.u./atom)、マイナスの差は ELG 法から派生したものではなく、従来法が準安定構造で最適化を停止したことからくる。これは、同じ初期構造から最適化を行った場合に、従来法に比べて ELG-OPT 法ではよりグローバルな安定構造探索が可能であることを示唆しており、従来

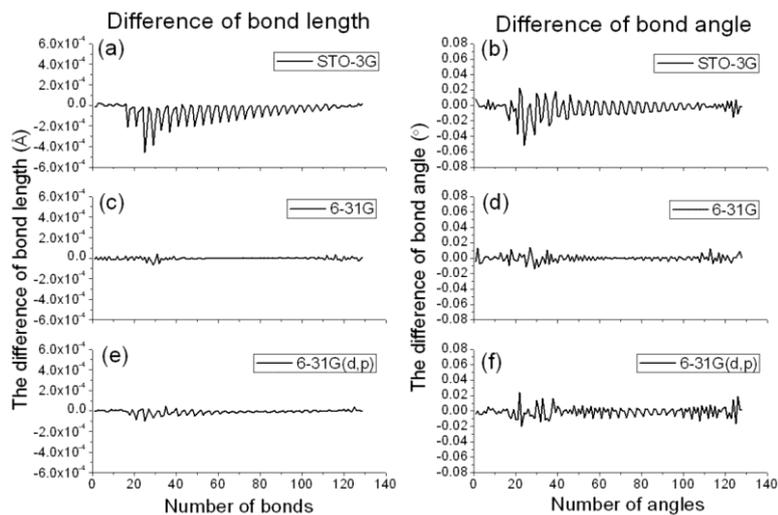
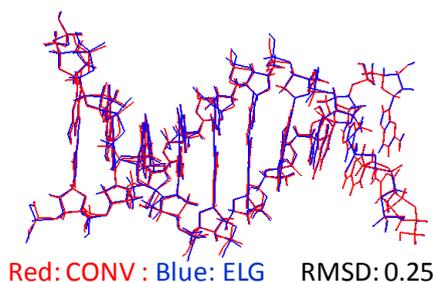


図 25 ELG-OPT 法によるポリエチレン(C<sub>66</sub>H<sub>134</sub>)の構造最適化: 結合長、結合角の従来法との差( $\Delta R=R^{\text{elg}}-R^{\text{conv}}$ 、および $\Delta \theta = \theta^{\text{elg}} - \theta^{\text{conv}}$ )



Total energy by ELG-OPT (a.u.)	Diff. (a.u./atom)
-27293.8266632312	<b>-8.10E-04</b> ELG-OPT法が安定
<b>CONV single_point</b>	
-27293.8266884810	<b>3.85E-08</b>

図 26 DNA の ELG-OPT および CONV-OPT による構造最適化

の構造最適化では到達し得ない安定構造を見出すケースと考えられる。その理由としては、DNA やタンパク質のような巨大系では、複雑な相互作用が様々な局所構造を発生させ、そのため、全系をまともに最適化する従来法では初期構造に強く依存し、一旦 Local minimum に落ち込むと、そこから抜け出せなくなるのに対して、ELG-OPT 法では、各部分空間で形状記憶をしながら逐次的最適化を行うため、全系の安定構造探索が容易になることが考えられる。

### Hessian 行列の計算

遷移状態探索は分子反応の理解において重要であるが、現在においても巨大系に対する振動解析は現実的ではない。その解決法の一つは、反応中心の Hessian 行列要素だけを計算し、その部分 Hessian 内で遷移状態を探索することである。ただし反応中心の部分 Hessian 内で遷移状態を探索したのでは、そこだけくり抜いて計算したクラスタ計算と同じである。ELG 法では、反応に関与しない部分の Hessian を計算することなく、その部分の影響も含んでいる Active 領域 (B+M) に対する Hessian を計算するため、Frozen と Active の境界領域の Hessian も正しく表すことができる (ELG-VIB 法)。このように、Elongation 法は、Active 領域 (B+M) に対する Hessian を計算するため、部分 Hessian 行列を取り扱うのに適した方法である。系全体の電子密度行列が Active 領域と Frozen 領域に分割され、Active 領域のみの有効 Hamiltonian から部分 Hessian 行列が得られる。このとき、Active 領域と Frozen 領域間の相互作用は多重極展開によって見積もる。

$$\begin{aligned}
 E^{(eff)} &= V_{BM,BM}^{(nuc)} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(BM)} \tilde{H}_{\mu\nu}^{(BM)} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^{(BM)} D_{\rho\sigma}^{(BM)} (\mu\nu || \rho\sigma) + V_{A,BM}^{(nuc)} + V_{A,BM}^{(e-nuc)} \\
 \tilde{H}_{\mu\nu}^{(BM)} &= \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{(A)} (\mu\nu || \rho\sigma) + H_{\mu\nu}^{(BM)}
 \end{aligned}$$

これにより、反応に関与しない部分の Hessian を計算することなく、その影響下で反応部分の Hessian を正しく計算し、小行列の対角化を経て効率よく局所振動モードを得ることができる。

テストとして直線状水素分子鎖 ((H<sub>2</sub>)<sub>15</sub>) の計算を行った (STO-3G レベル)。Elongation 法において、各ユニットは H<sub>2</sub> 分子 1 個を含み、B 領域は 6 ユニット分の大きさをとった。分子内振動モードの結果 (表 7) から、Elongation 法と従来法の差は小さいことが分かった。さらに、3 つの系に対して ELG-VIB 法によって得られた振動モードの比較を図 27 に示す。局所 Hessian 作成に要する演算時間は従来法に比べて非常に高速化されていることは確認済みである。いずれも反応末端部に起因したモードの比較を示しているが、水分子鎖の場合は 10cm<sup>-1</sup>、化学結合系では数 cm<sup>-1</sup> 以内で一致している。

表7 直線状(H<sub>2</sub>)<sub>15</sub>分子鎖の分子内振動モード：従来法とElongation法の比較

Mode 84-90	Conv	Elg
	5481.98	5480.11
	5482.07	5480.99
	5482.16	5481.79
Frequency (cm <sup>-1</sup> )	5482.24	5482.06
	5482.31	5482.14
	5482.36	5482.52
	5482.40	5482.60



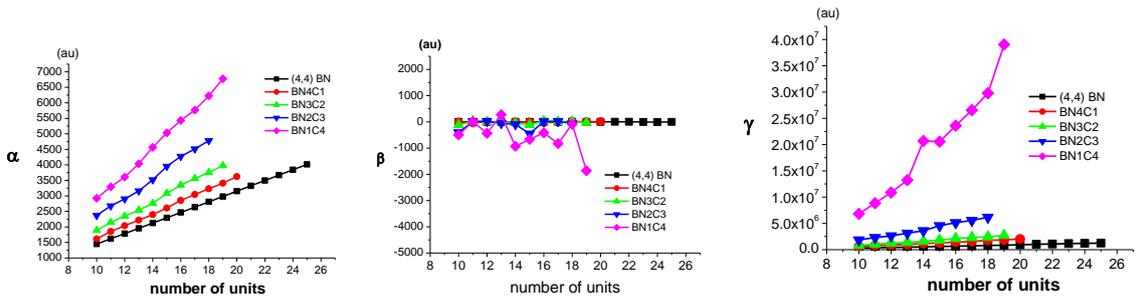


図 30 BN/C ヘテロ構造ナノチューブの(超)分極率

一方で、局所状態密度 (LDOS) 計算法を ELG 法に導入し、各元素からの LDOS や任意の領域に対する LDOS が得られるようにしている。本方法により、図 31 中の 4 種類の BN/C ヘテロ構造ナノチューブの DOS および LDOS をプロットしたグラフを下に示す。これより炭素含有量が多ければ多いほどバンドギャップがゼロに近づくことが分かる。

### 導電性解析のためのバンド抽出法

導電性としての性質を解析する上での有効質量やバンド間遷移の解析のためには、LDOS だけでなく、波数ベクトル( $k$ )に依存したバンド構造を知ることが大事である。そこで、ELG 法による有限鎖から周期境界条件下での解析解の  $k$  の対応関係より、エネルギーバンドを抽出することが可能となるよう発展させた。つまり、有限鎖の波数から無限鎖の  $k$  をプロジェクションする方法である(図 32)。本方法により、有限鎖の電子状態を ELG 法で求めたあとに、エネルギーバンド図を描くことが可能となった。通常無限系の計算の場合は、基底関数が大きくなると SCF の収束が困難となるが、本方法によると常に有限系の計算なので、バンド構造を描くことが容易となる。図 33 にカーボンナノチューブと BN ナノチューブに対して得られたバンド構造を示す。

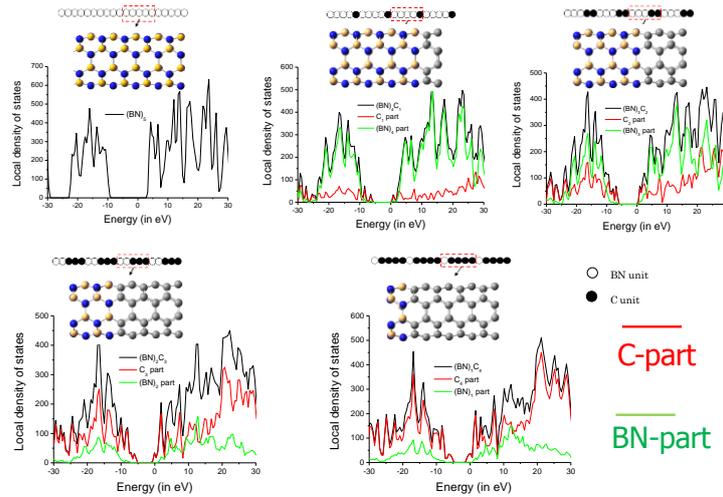


図 31 BN/C ヘテロ構造ナノチューブの DOS および LDOS

### バンド構造抽出のための波数ベクトルプロジェクション

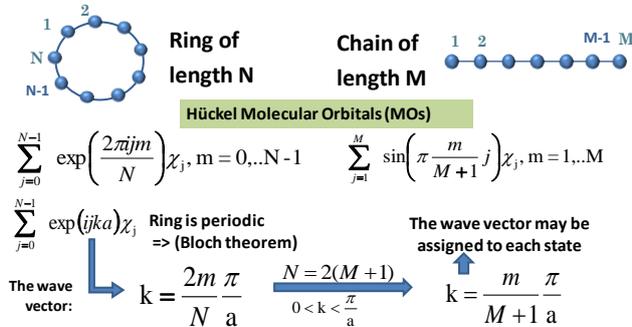


図 32 バンド構造の抽出

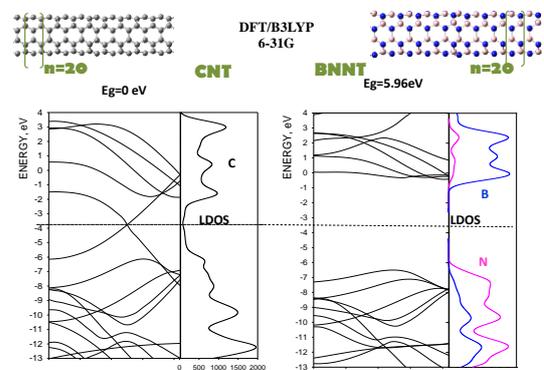


図 33 CNT と BNNT のバンド構造

(2)研究成果の今後期待される展開

これらの機能設計法により、従来法では得られない物性を、ELG 法により高速に正確に算出することが可能となるため、ミクロな立場からの機能設計指針を計算により実験家に提案できることが期待される。圧電性や誘電性など他の様々な物性値算出への展開も期待できる。一方、開設系に対してもELG法を開発し、効率的に算出される高スピン型安定性から磁性予測にも利用できるが、中間磁性状態の計算手法等さらなる展開は必要である。

4. 7 ダイナミクスとの結合 (九大青木グループ)

(1)研究実施内容及び成果

Elongation molecular dynamics (ELG-MD)法の開発を行った。本方法では、Elongation 法の枠内で波動関数と座標動的変数についての運動方程式を解くため、Gear 法 (gear predictor corrector (GPC)法)を用いている。その手順を図 34 に示す。

まず、出発クラスターをA領域とB領域に分け、ab initio MD 計算を行う。次に、A 領域を凍結し、攻撃ユニット(M)を B 領域の端に付加する。Active 領域 (B+M 領域)の各原子の局所的な力の定数をElongation 法から得た後、各原子の加速度と新しい座標を GPC 法によって計算する。指定回数のダイナミクスのステップ後、この手順を全系が平衡に達するまで繰り返す。

ELG-MD 法のテストのため、水分子の付加したポリグリシンに適用した(図 35)。Elongation法の伸長ステップ毎に4,000ステップのダイナミクス計算を行った(計算はHF/STO-3Gレベル)。図 35 (a)、(b)はそれぞれ初期構造と最終構造である。図 35 (c)は、ELG-OPT 法で得た構造である(HF/STO-3G)。ELG-MD 法とELG-OPT 法を比較すると、ELG-MD 法の結果の方が、水素結合によってヘリックス構造に近くなっており、現実の構造により近いことが分かる。図 36 に5000 fsでのM3領域の水素結合環部分のスナップショット、図 37 に相互作用領域における水素結合距離のゆらぎの時間発展を示す。

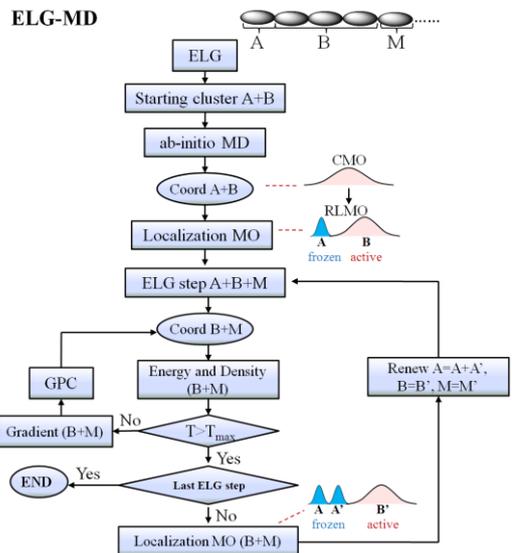
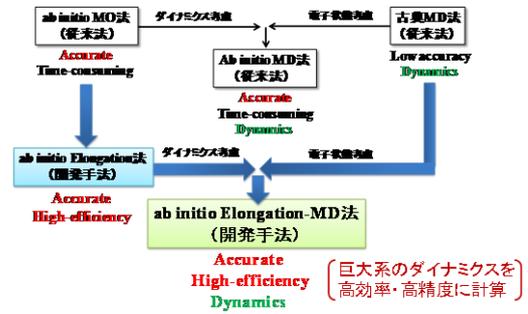


図 34 ELG-MD 法の手順

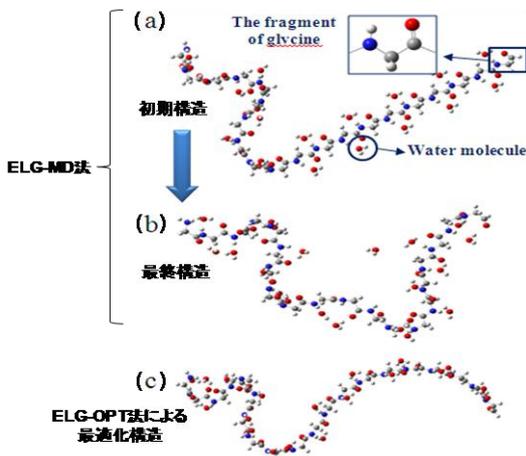


図 35 水の付加したポリグリシン

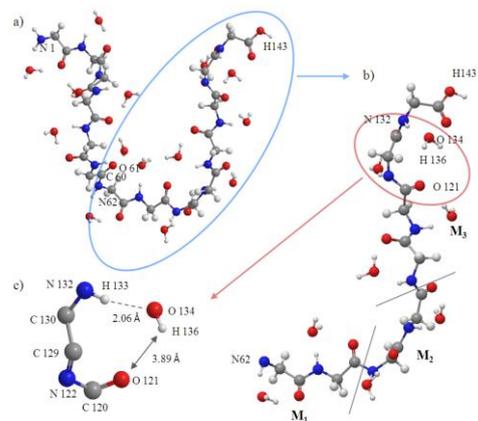


図 36 5000 fsでのM3領域の水素結合環部分のスナップショット

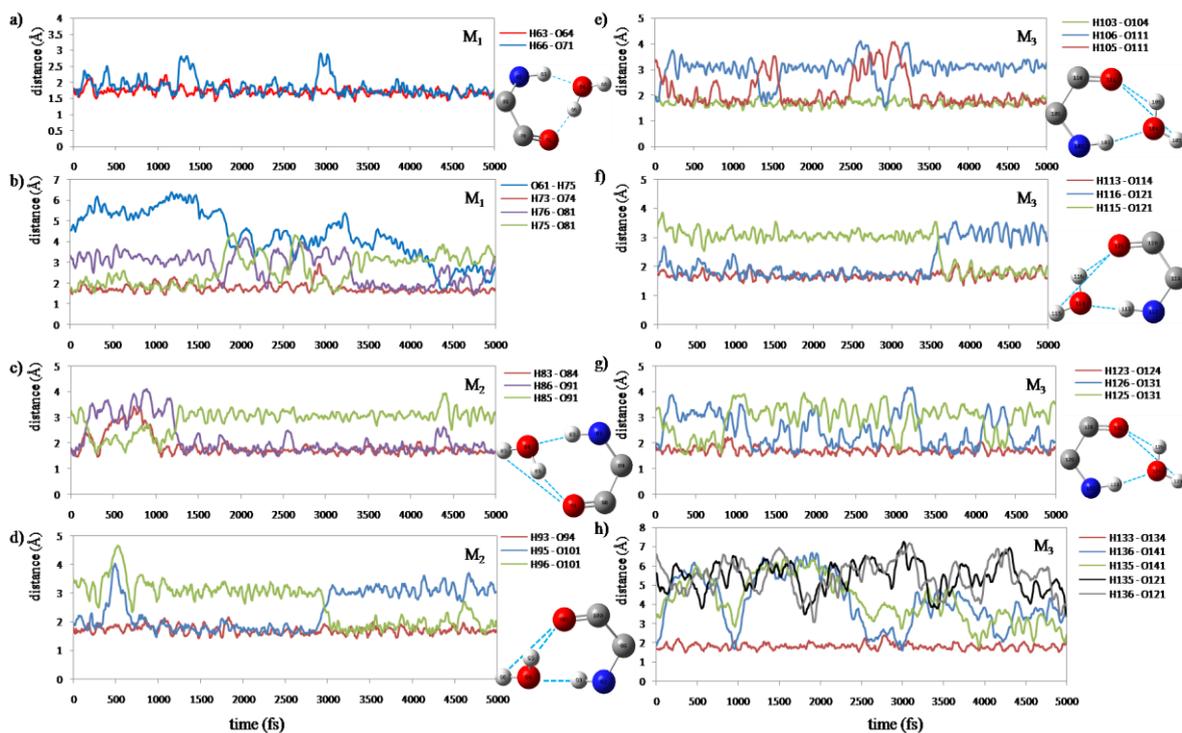


図 37 相互作用領域における水素結合距離のゆらぎ (5ps ELG-MD)

(2)研究成果の今後期待される展開

マルチスケールの立場から電子状態計算のみからでは得られない温度効果、圧力効果、溶媒効果のもとでの構造変化や電子状態について知見を得ることができ、生体内における in vivo な環境でのより現実的な現象解明が期待できる。

4. 8 ナノ・バイオ系への応用 (九大青木グループ)

(1)研究実施内容及び成果

バイオ系(局在化系)への応用

・ポリグリシン

ポリグリシンへの応用を図 38 に示す。図 38(a)には、出発クラスター 20 ユニットで、新たな 15 ユニットを付加すると同時に出発クラスター中の 15 ユニット分を Frozen 部分とした場合、つまり Active 領域を 5 個のみで伸張した場合の Step CPU 時間を示す。青線は QFMM 法を用いた従来法、赤線は QFMM/AO-cutoff による Elongation 法による計算時間である。本方法では各ユニット付加の計算時間がほぼ一定になる。図 38(b)は、毎回各ステップを総和する形で示している。これによると行列変換など従来法にはない作業が Elongation 法では発生するので最初は遅いが、70 ユニットくらいから従来法を追い抜いている。誤差は  $10^{-7}$  a.u./atom 程度であるが、Active 領域を増やすことで限りなく誤差をゼロに近づけることができる。

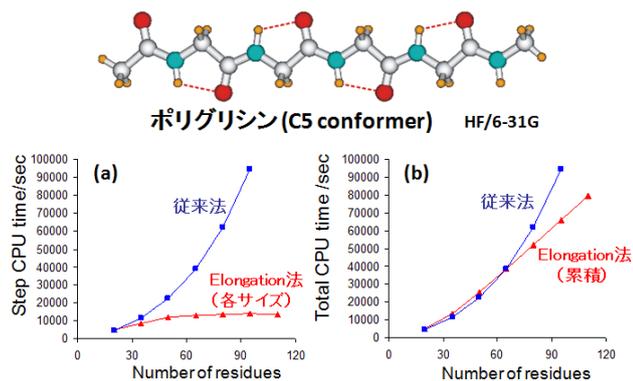
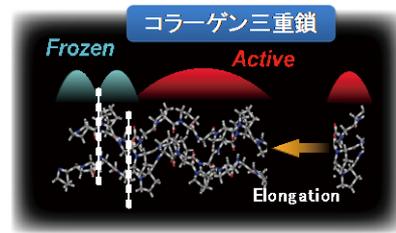


図 38 ポリグリシンの計算時間の比較

・コラーゲン

数本の分子鎖が束になっている高分子にも Elongation 法は適用可能である。図 39 に、コラーゲン三重ヘリックス 3(Pro-Pro-Gly)<sub>n</sub> に適用した場合の全エネルギー誤差を示す。三本鎖のまま縦割りにしたものの 3(Pro-Pro-Gly)をユニットとして付加していくため、末端の水素原子 3 個を同時にはずして次のユニットでかぶせて伸張させる。STO-3G および 6-31G 基底の両方で、従来法との誤差は  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  a.u./atom と非常に良い一致を示している。



ユニット数	STO-3G (in a.u./atom)	6-31G (in a.u./atom)
1	$1.92 \times 10^9$	$19.91 \times 10^9$
2	$4.58 \times 10^9$	$11.42 \times 10^9$
3	$7.18 \times 10^9$	$18.97 \times 10^9$
4	$9.55 \times 10^9$	$34.77 \times 10^9$
5	$11.32 \times 10^9$	$45.12 \times 10^9$

図 39 Elongation 法によるコラーゲン三重鎖の全エネルギー誤差

・DNA

遺伝情報を担うDNAに電子状態の立場からアプローチすることは生体機能の発現機構を解明する上で重要であるが、その複雑性から全系の直接計算は現在でも容易ではなく、塩基対のみ取り出して計算する例が多い。系全体として擬一次元性をもち、生理活性に関わる局所的变化の電子状態解析は興味深く、ランダム系に威力を発揮する Elongation 法に適合する系である。

B-poly(dA)・poly(dT)に本方法を適用した場合であるが、図 40 に示すように出発クラスタ(5 個のアデニン(A)-チミン(T)塩基対)から開始して、一つずつ A-T 塩基対を付加させた場合の全エネルギーの比較を示す。従来法による全系計算との全エネルギー差は、このように密に二重螺旋を成している場合でも  $\sim 10^{-9}$  a.u./atom と良好であることが分かった。これは一万個の原子を考慮しても  $\sim 10^{-5}$  a.u./全系の精度を保っていて、電場に対する高次微分で与えられる非線形項の計算にも十分耐えうる精度であり、本方法がDNAに対しても高精度で利用可能であることが確認できた。

対角化する行列の次元については、小さな基底関数 STO-3G の場合でも、20 残基に対して従来法の場合は5千次元程度となり残基を増やす毎に増えるが、Elongation 法では出発クラスタ 5 残基分の1千次元程度のみで、系が大きくなっても増大することはなく常に対角化の次元は一定となる。

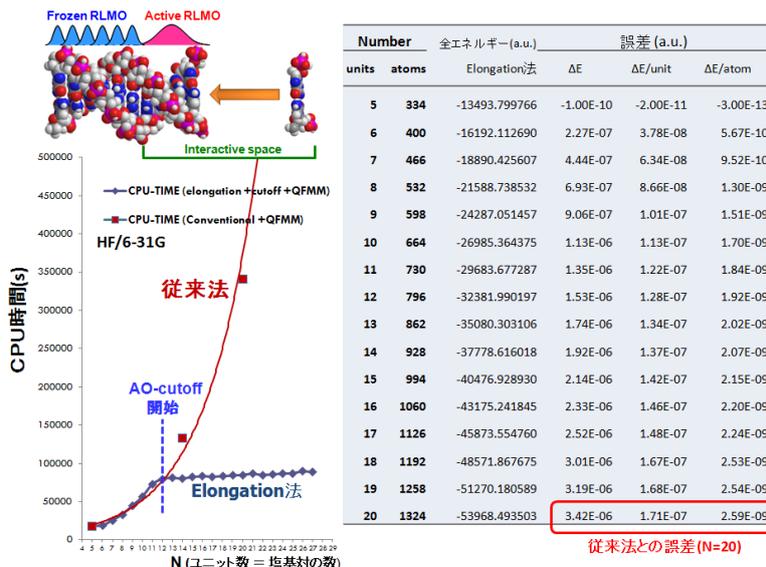


図 40 Elongation 法によるDNAの計算(計算時間と精度)

## ナノ系(非局在化系)への応用

ナノ系に見られる独特な機能は、しばしば  $\pi$  電子の非局在性と深く関係する。これまで Elongation 法を、種々の共役高分子、ラダーポリマー、ブロックポリマーとその誘導体、DNA およびその他の生体高分子に応用し、非常に高い精度を確認してきた ( $10^{-8} \sim 10^{-10}$  a.u./atom 程度)。一方で、強い非局在化系においては通常の Elongation 法の取り扱いでは対応できない場合もでてきた。

例えば、**図 44** の  $(\text{BN})_5$  および  $(\text{BN})_1\text{C}_4$  ヘテロ構造ナノチューブの Elongation 法による計算では、 $(\text{BN})_5$  モデルにおけるエネルギー誤差は約  $10^{-9}$  a.u./atom であるのに対し、 $(\text{BN})_1\text{C}_4$  モデルではカーボンチューブ由来の  $\pi$  軌道の非局在性のため、誤差が約  $10^{-6}$  a.u./atom と増加している。これは、局在性の弱い軌道でも Frozen 軌道と帰属され、相互作用空間における対角化から除外されるため、従来法との誤差を生む。純粋なカーボンナノチューブのように、いくつかの軌道が系全体に非局在化している系では、精度は  $10^{-4}$  a.u./atom まで下がる。

特に電場についての 4 次のエネルギー微分を求める場合など、全エネルギー誤差が  $10^{-6}$  a.u./atom であっても、2 次超分極率 ( $\gamma$ ) の値は約 10~20% の大きな誤差を引き起こすことを確認しており、 $10^{-4}$  a.u./atom という大きなエネルギー誤差の下では、高次微分のエネルギー勾配を扱うわけにはいかない。許容できる超分極率の値を得るためには、 $10^{-8}$  a.u./atom 以下の全エネルギー誤差となるよう、より高精度な全エネルギー計算が求められる。次節では、強い非局在系でエネルギーを高精度で得るための対策を述べる。

### •Orbital shift 法

強く非局在化した系の全エネルギーの高次微分についてもより正確に得られるように、Active 領域に本質的に局在化できないような非局在化した軌道についても、Active 軌道と同様に付加モノマーとの相互作用に加える(本手法を Orbital shift 法と呼ぶ)。強い非局在化系では、**図 41** の模式的のように局在化後ですら軌道が様々な形を与える。そこで、 $\pi$  軌道のような本質的に局在化しにくい軌道を自動的に選択して Active RLMO グループに含めることによって精度を確保する。このシンプルな手法によってカーボンナノチューブのような強い非局在化系についても全エネルギーの高次微分が必要な NLO 特性において高い信頼性が達成される。

非局在化系における精度の問題は、攻撃モノマーから最も遠くにある Frozen RLMO を切り捨てるかどうかを判断するときに RLMO を「領域」の塊として扱っていることに起因する。Frozen 末端ユニット(反応の逆末端ユニット)における Active 軌道の重なり和が閾値(例えば  $10^{-5}$ )よりも小さければ Elongation 法を開始して Frozen 末端ユニット上の全ての Frozen RLMO を無視することができる。この場合は、閾値の定義の下で十分な Active RLMO が攻撃

モノマーとの相互作用に含まれる。しかし非局在化系では、本質的に局在化できないいくつかの軌道が Frozen 領域に残るため、緩い閾値を設定しなければ Elongation 法が開始しないことがある。このため閾値を非常に緩くしなければならず、他の系に比べて精度が悪くなる。従来の Elongation 法では、数個の軌道が局在化不十分であっても Frozen 領域中の全ての Frozen 軌道の組をセットとして Frozen してしまう。Active 領域に含むかどうかの判断をそのユニットに局在化している領域軌道の組全体に対して行うため、これを領域基底コンセプトと呼ぶ。

領域基底コンセプトの非効率性を改善するため、必要な Active 軌道がより効率的に選択されるための軌道基底コンセプトをさらに加えて導入する。そのために、出発クラスタの全ての RLMO について、Frozen RLMO と Active RLMO の重なり  $Q_{ij}$  を次のように定義する。

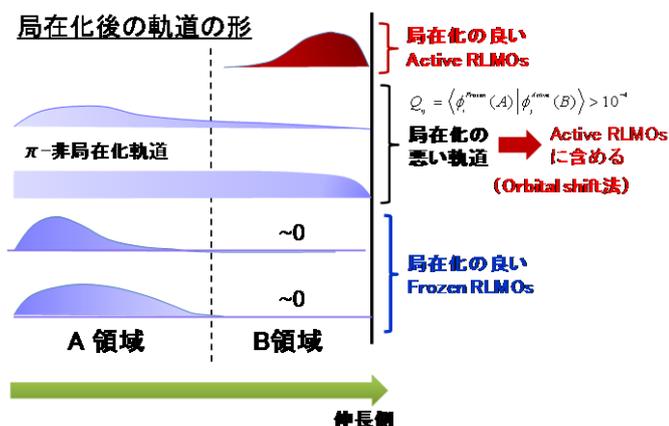


図 41 非局在化系の精度向上のための Orbital shift 法

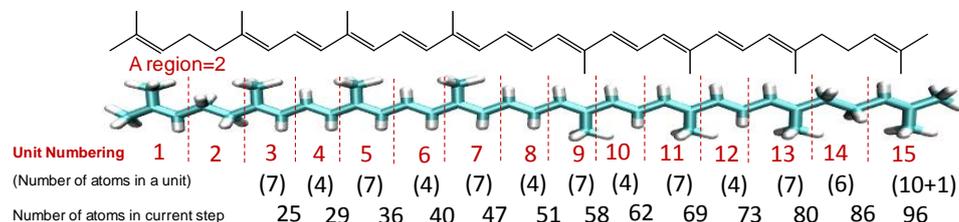
$$Q_{ij} = \langle \phi_i^{\text{Frozen RLMO}}(A) | \phi_j^{\text{Active RLMO}}(B) \rangle$$

この値によって、閾値(初期値として  $10^{-4}$  を設定)よりも大きな重なりをもつ  $j$  番目の Active RLMO と結合した  $i$  番目の Frozen RLMO を見出すことができる。閾値よりも大きな  $Q_{ij}$  をもつ Frozen RLMO は局在化後であっても非局在化群として Active RLMO 群に含める。次の伸長ステップでは、次の Frozen 領域と Active 領域の境界における  $Q_{ij}$  値を再評価し、検出された非局在軌道は Active RLMO 群に移される。より正確な結果を得るため、全ての伸長ステップを通して、非局在化軌道は常に取り出されて Active 空間へとシフトされる。

本作業に伴う計算時間の増加分であるが、Active 空間へシフトする非局在化した RLMO の数は高々ユニットの境界部分の  $\pi$  軌道数に限られており、伸長過程において新たに Active 軌道として加えるべき軌道数はほとんど一定に保たれる。扱う軌道数はシフトする軌道の数分だけ増加するが、これにより消耗する CPU 時間は蓄積されない。むしろ、この処理によって計算が高精度になる分、小さなサイズでより早く Elongation 法が開始されるため、同じ計算精度で比較すると計算時間は返って短くなる。本手法によって、強く非局在化した系に対しても、他の局在化系と同等の小さな誤差で Elongation 法を実行可能である。

SW-BN/C ナノチューブ、ポリアセン、 $\beta$ -カロチン、リコペン、フラレーン- $C_4H_4-H_2$ TPP(ポルフィリン誘導体)とその OTE (head-to-tail coupled polythiophene derivatives-oligo(2,5-thienylene-ethynylene) ワイヤーなど)に応用して精度の向上を確認した。本方法では、Elongation の過程で局在化が難しい幾つかの軌道を自動的に拾い出して、相互作用部分の固有値問題に含める手法をとっている。例えば図 42 に、リコペンに適用した結果を示す。

New\_Elg による全エネルギーの誤差は Old\_Elg に比べて4桁ほど向上していることがわかる。 $N_{\text{shift}}$  は Frozen から Active にシフトした数を示しているが、系の増大に伴う  $N_{\text{shift}}$  の増大はなく、各 step においてほぼ一定であるため計算時間の増大は殆ど無視できる程度である。むしろ、精度が上がる分、出発クラスターサイズを小さく取れるので、結果的に全体として計算時間の向上にもつながる。

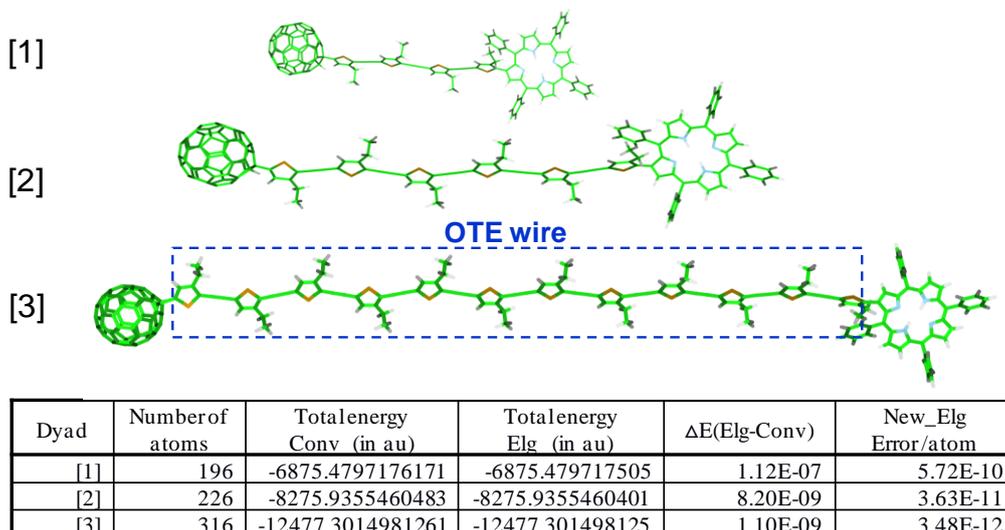


Number of units	Number of atoms	Old_Elg	New_Elg	$N_{\text{shift}}$	Old_Elg	New_Elg	$N_{\text{shift}}$	Old_Elg	New_Elg	$N_{\text{shift}}$	
		Error/atom	Error/atom		Error/atom	Error/atom		Error/atom	Error/atom		
		B region=3 units					B region=4 units				
5	36	0.00E+00	0.00E+00	7							
6	40	2.65E-05	-3.84E-09	8	0.00E+00	0.00E+00	7				
7	47	5.23E-05	2.16E-09	8	1.05E-06	-2.23E-10	8	0.00E+00	0.00E+00	7	
8	51	6.75E-05	7.22E-09	7	3.38E-06	3.69E-10	8	1.58E-007	6.08E-011	8	
9	58	8.69E-05	1.06E-08	8	4.77E-06	8.59E-10	7	4.96E-007	3.66E-010	8	
10	62	9.17E-05	1.80E-08	8	6.78E-06	6.77E-09	8	8.36E-007	1.27E-009	7	
11	69	1.09E-04	1.62E-08	8	8.41E-06	4.59E-09	8	1.18E-006	1.17E-009	8	
12	73	1.18E-04	2.42E-08	10	1.04E-05	1.12E-08	8	1.50E-006	2.30E-009	8	
13	80	1.20E-04	2.26E-08	7	1.08E-05	1.02E-08	10	1.69E-006	2.17E-009	8	
14	86	1.27E-04	3.28E-08	10	1.11E-05	9.61E-09	7	1.77E-006	4.74E-009	10	
15	96	1.14E-04	2.58E-08	-	9.88E-06	7.93E-09	-	1.60E-006	3.26E-009	-	
		Sum of shifted orbitals		81	Sum of shifted orbitals		71	Sum of shifted orbitals		64	

図 42 リコペン分子の GAMESS による従来法と Elongation 法(古い方法と新しい方法)の全エネルギーにおける計算誤差および Active 領域に移行した軌道数( $N_{\text{shift}}$ )

さらに、フラーレンとポルフィリン誘導体が OTE ワイヤでつながれた系に応用したところ、**図 43** のように計算誤差は  $10^{-10} \sim 10^{-12}$  a.u./atom とほぼ SCF の収束の閾値程度とほぼ完全なものとなった。

また、特に金属的挙動を示す系は、従来の分子軌道法で取り扱える系ではないので本プロジェクトでも対象外ではあるが、あらゆる系に適用可能とするのが本プロジェクトの目的であるため、本方法では金属的挙動を示し始める限界まで適用可となるよう開発中である。



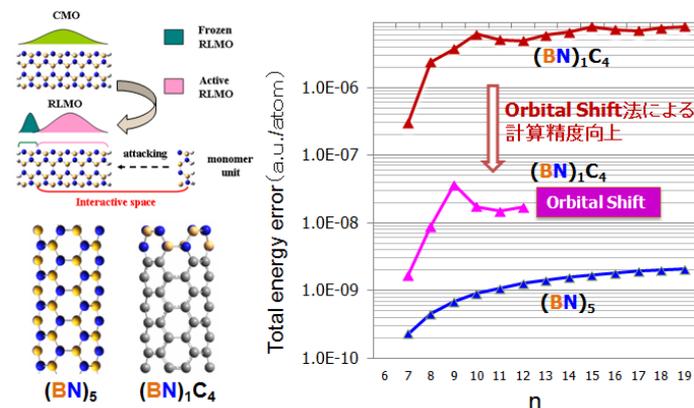
**図 43** フラーレン- OTE ワイヤ-ポルフィリン誘導体における新しい Elongation 法の全エネルギーにおける誤差

#### •ヘテロ構造ナノチューブ

(BN)<sub>1</sub>C<sub>4</sub>系に Orbital shift 法を適用し、その精度改善の度合いを調べた。**図 44** より、これまでの Elongation 法による誤差(赤線)が Orbital shift 法によって誤差(ピンク線)が 2~3 桁小さく改善されている。これらから、共役炭化水素系だけでなく、金属を含むような強く非局在化した系に対しても Orbital shift elongation 法による高信頼性の結果が期待できる。

より強い非局在化系として純粋なカーボンナノチューブに対して本手法を適用した。Orbital shift Elongation 法により生じた全エネルギー誤差は  $10^{-4} \rightarrow 10^{-7}$  a.u./atom と大きく改善された。

さらに出発クラスターを大きくすることで、目標の  $10^{-8}$  a.u./atom 以内の精度が期待できる。加えて、純粋なカーボンナノチューブにおける従来法による全系計算は、鎖長が長くなると SCF の収束性が悪くなり計算不可能となるのに対し、本方法では鎖長が長くても SCF 収束の障害もなく正常に動作するという点はメリットである。これは、従来法で得られる軌道の数に鎖全体に含まれる全 AO の数に相当するため系の大きさと共に増加した結果、密集した擬縮重軌道エネルギー帯を形成し、系のサイズとともに HOMO-LUMO ギャップがゼロに近づく(金属的になる)ので、SCF の収束が困難になる。一方、Elongation 法で用いる軌道数は、いくら系のサイズが大きくなっても一定に保たれていて、SCF の収束には問題が生じない。



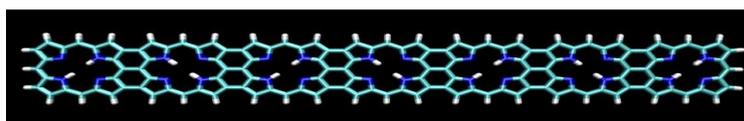
**図 44** BN/C ヘテロ構造ナノチューブに対する Elongation 法のエネルギー誤差

従来法では扱うことが困難な金属的挙動を示す大規模系でも、Elongation 法では扱い可能であることを示している。

#### •ポルフィリンワイヤーとその NLO 特性

ここ数年、2 次の超分極率や超高速応答をもつ  $\pi$  共役系有機化合物に対して、その 3 次の非線形光学(NLO)特性が注目されている。優れた 3 次の NLO 材料の探索において、二次元的共役分子構造を持つ巨大  $\pi$  電子系のみでなく、ポルフィリンをはじめとする一次元的に非局在化した電子特性をもつ系が、大きな NLO 感受率を持つ有機材料として注目されてきた。

非局在化系に対して Elongation 法の信頼性を高めるため、Orbital shift 法を金属系や準金属系における NLO 計算のために適応させる必要がある。大きな  $\pi$  電子系に対する Orbital shift elongation 法を検証するため、 $\beta-\beta$ 、meso-meso、 $\beta-\beta$  結合をもつポルフィリンアレイの完全平面構造を計算対象とした。ポルフィリンの周りの 4 つの水素原子を取り除き、**図 45** の分子図のように、隣接ユニット間に 3 つの結合を作るようにした。この平面系において出発クラスターを 7 ユニットとして電場なし ( $E=0.000$ ) および電場の影響下 ( $E=+0.002$ ) で計算した。 $E=0.000$  および  $E=+0.002$  における Orbital shift Elongation 法の全エネルギー誤差を、それぞれ **図 45** 中に示している。ゼロ電場において Orbital shift 法な



Zero field ( $\vec{E} = 0.000$ )

Rings	Atoms	Etot		$\Delta$ Error	$\Delta$ Error/atom
		従来法	Elongation法		
7	230	-6777.1582597196	-6777.1582597196		
8	262	-7744.8720604370	-7744.8720591672	1.27E-06	4.85E-09
9	294	-8712.5861210710	-8712.5861187948	2.28E-06	7.74E-09
10	326	-9680.3000289074	-9680.3000268449	2.06E-06	6.33E-09
11	358	-10648.0124516570	-10648.0124490173	2.64E-06	7.37E-09
12	390	-11615.7724612955	-11615.7724037692	5.75E-05	1.48E-07

Under the field ( $\vec{E} = +0.002$ )

		Etot		$\Delta$ Error	$\Delta$ Error/atom
		従来法	Elongation法		
7	230	-6777.2956871342	-6777.2956871342		
8	262	-7745.0403340538	-7745.0403300300	4.02E-006	1.54E-08
9	294	-8712.7868905237	-8712.7868705174	2.00E-005	6.80E-08
10	326	-9680.5339528279	-9680.5339030121	4.98E-005	1.53E-07
11	358	-10647.4723491983 Error	-10648.2799482893		Conventional error
12	390	unconverged	-11616.0691346212	-	-
		-11616.0691419000*		7.28E-006	1.87E-08

\*Gaussian G03 calculation

**図 45** Orbital shift Elongation 法による平面ポルフィリンワイヤー計算の全エネルギー誤差

しでは  $10^{-3\sim-4}$  a.u./atom であった誤差が、Orbital shift 法により得られた誤差は他の局在系とほぼ等しいオーダー ( $10^{-9\sim-7}$  a.u./atom) であった。このことから Orbital shift 法によって、大きな  $\pi$  電子系であっても、非局在化した  $\pi$  軌道に由来する全エネルギーの誤差が大幅に改善されていることが分かった。 $E=+0.002$  における誤差も、最初の 3 番目までの伸長ステップではうまくいっているが、4 番目以降のステップでは従来法の計算で SCF が収束しなかったため、我々の結果が正しいかどうかを判断することができなかった。このような従来法の SCF 収束性の問題が生じないことも Elongation 法の利点である。

サイズによる NLO の挙動に対する信頼性を確認する例として、ポルフィリン環間が  $45^\circ$  で結合したアレイの超分極率を、非局在化系のための Orbital Shift(OS\_Elg)法を用いて分子(超)分極率を計算した。それほど非局在化系ではないにもかかわらず、これまでの Elongation (Elg) 法に比べて大きな改善が見られた。**図 46** に示すように、特に超分極率  $\beta$ 、 $\gamma$  において Elg 法は、従来法と大きくかけ離れており、OS\_Elg でないと従来法による全系計算とは一致した鎖長依存性の傾向が得られないことを示している。

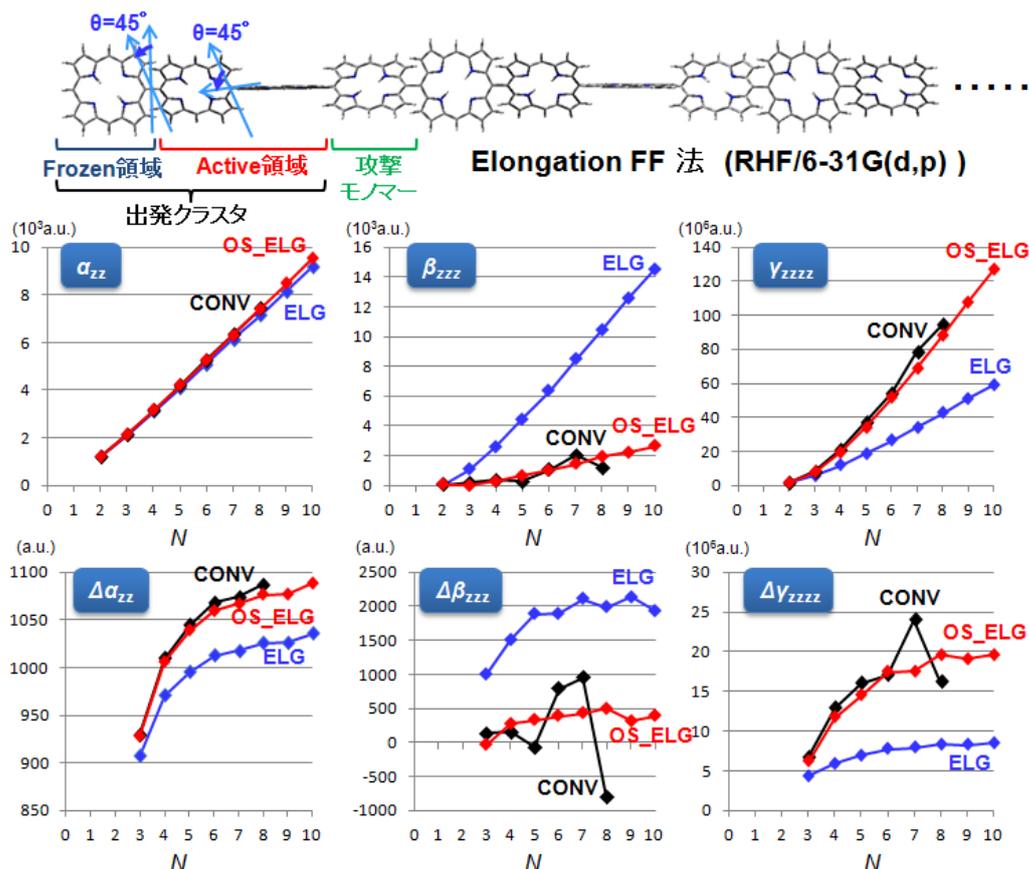


図 46 ポルフィリンワイヤーの分子(超)分極率のユニット数 ( $N$ ) 依存性

さらに OS\_Elg 法が有利であるのは、従来法は鎖長が長くなると SCF が収束しなくなるのに対して、問題なく収束した結果を与えることである。これは扱う状態数が、Elongation 法では系のサイズと共に増大しないために SCF の収束が容易であることを意味しており、多くの縮重軌道をもつ大規模系の計算に期待できる。さらに、グラフから分かるように、むしろ従来法に比べてばらつき(数値的な不安定性)が少なく安定した結果が得られる点も、今後本方法が高次微分の計算において有用な道具になりえると期待できる。

ポルフィリンワイヤーの別の構造として、3D-ELG 法の適用性を試すために、図 47 のような螺旋型リング系に適用した。最初のポルフィリン分子と最後のポルフィリン分子が再結合する部分において、一旦 Frozen した軌道を再 Active 化する必要があり、3D-ELG 法の動作確認を行う上で良いモデルでもある。全系をまともに扱う従来法との計算時間の比較を図 47 左下に示すが、このような小さなリング系においてすら、3D-ELG 法の有利性が見て取れる。図 47 右上に全エネルギーの誤差を示しているが  $10^{-6} \text{ a.u./atom}$  を示しており十分な精度を与えている。より巨大リング系に対しては、より大きな出発クラスターから伸長することにより、さらなる高精度が期待され、さらに複雑な三次元系にも本方法が適用可能であることを示唆している。

## (2)研究成果の今後期待される展開

種々のナノ・バイオ系に適用した結果、提案時に立てた計画以上の応用性を示すことができた。その他、有機強磁性ラダー分子モデル、電場下での重元素を含む一次元鎖などに対し、高効率かつ高精度で計算可能であることを確認している。様々なモデル系に対して、様々な攻撃モノマーサイズで検証を行った結果、系が大きくなればなるほど、また攻撃モノマーサイズがある程度大きいほど(50~100 原子程度が適当)ELG 法の有効性は顕著になってくることを確認した。よって、従来法では扱えないほど大規模な様々なナノ・バイオ系への応用と、新機能材料設計への便利な

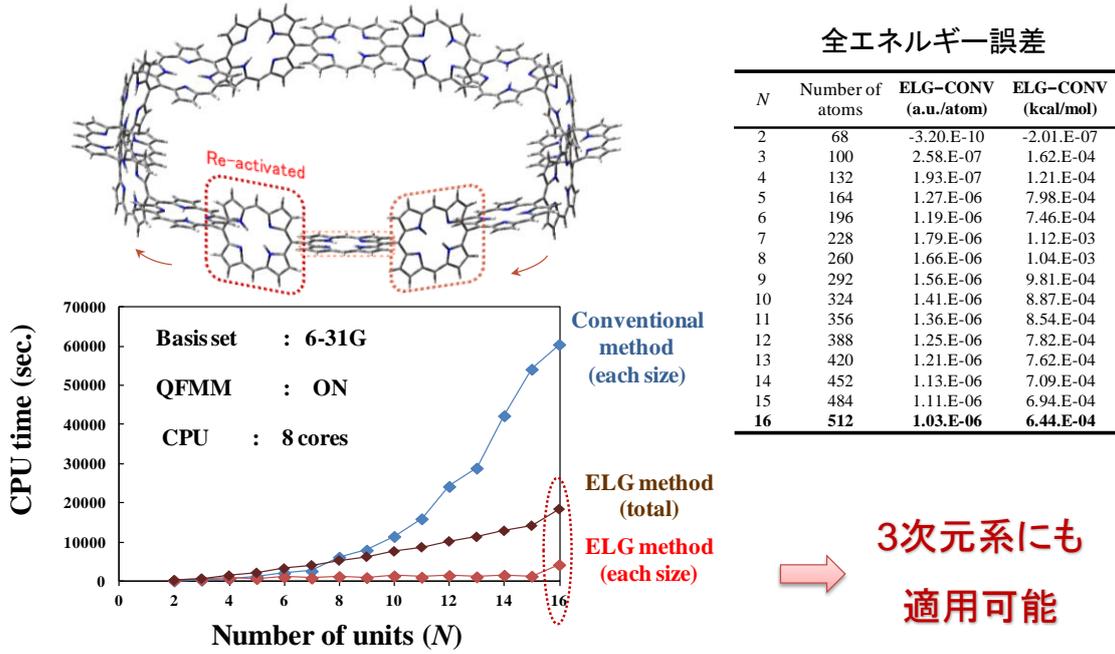


図 47 リング系ポルフィリンアレイの計算時間と全エネルギー誤差のユニット数(N)依存性

ソフトウェアとなることが期待される。また特に重金属を含む計算が相対論効果の下で可能であるのでレアメタルフリー材料設計にも有用と期待できる。

#### 4. 9 新しい再凍結法(九大青木グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

これまでの、再凍結法は三次元系を扱う場合には、一部を再活性化させるたびに、毎回逐次的に RLMO を作成して置き換える作業が非常に非効率であるため、高速化する必要がある。そのための新しい試みとして、CMO→RLMO への変換を行う際に、A 領域と B 領域のみならず、セグメント領域数に応じた各領域に一度に RLMO を作成してしまう手法を導入した。

そのために、図 48 の例に示すように、これまで A 領域と B 領域それぞれひとつずつの領域であったのに対し、A 領域においては、2 個の領域に対応した変換行列を作成する。個々のユニタリー変換は独立であるため、並列計算にもそのまま適用できる。

本方法により、図 49 に示す酵素 3EQS に適用した結果、全体として

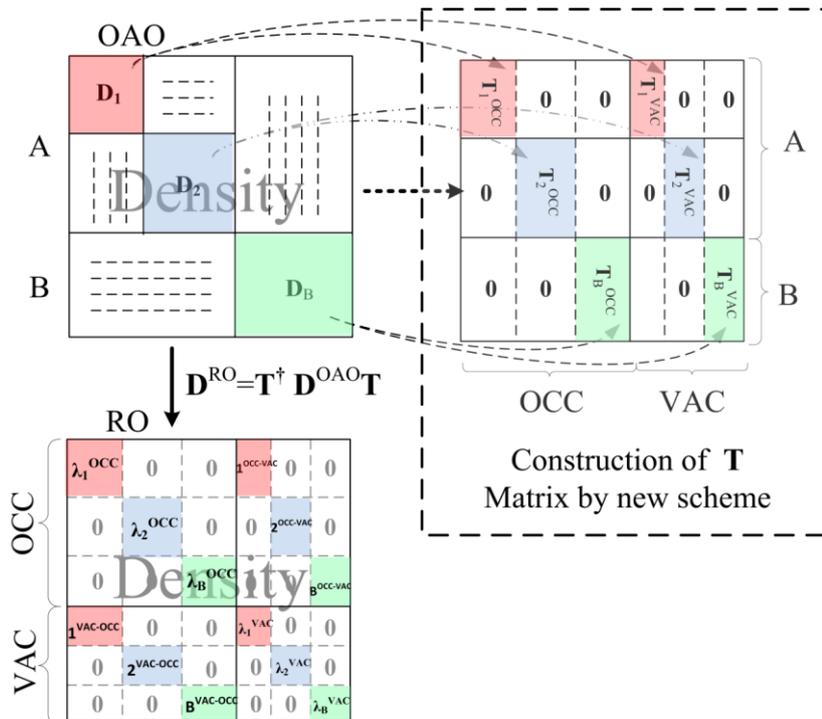


図 48 新しい再凍結法による複数領域の同時ユニタリー変換

46.5% の CPU 時間の減少につながった。さらなる高速化に向けて現在も改良を続けている。

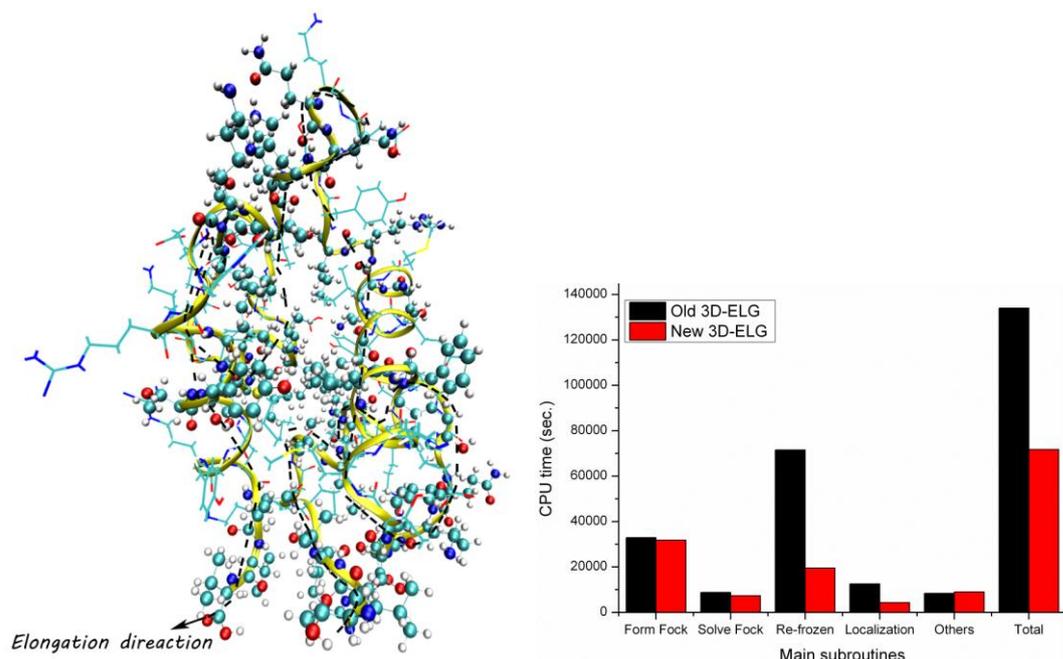


図 49 3EQS モデルに対する新しい再凍結法による旧 3D-ELG 法と新 3D-ELG 法による計算時間の比較

## 2)研究成果の今後期待される展開

複雑三次元系用の 3D-ELG 法における再凍結の手続きを簡素化し高速化するもので、並列計算に向いているため、再局在化の部分の高速化および並列効率改善につながる。

## 4. 10 モンテカルロ法と結合した MC-ELG 法の開発(九大青木グループ)

### (1)研究実施内容及び成果

ELG-OPT 法により構造最適化は可能となったものの、電子状態理論の枠内だけの構造変化しか与えないので、初期構造に大きく依存し、抜け出せない山に当たると Local Minimum に留まってしまう。一方、ELG-MD 法を用いても、従来の MD 法のみを用いるよりは、より安定構造に到達し得るものの(図 50 参照)、ab initio MD における膨大な計算時間を考えると、特段の利用価値は見出せない。そこで、MD を持ち込むことなく、計算時間の非常に速いモンテカルロ(MC)法を ELG 法と組み合わせることにより、よりグローバルな安定構造探索が可能となるよう発展させている。構造最適化法において、いわゆる電子状態理論からの構造最適化法のみではなく、もっとダイナミックに構造を変化させ、ありとあらゆる安定構造の可能性を引き出しながらよりグローバルな安定構造に導くものである。

高分子鎖の特性を扱う場合に、結晶を成している場合や、鎖間相互作用、表面吸着状態等、様々な環境下において一本鎖を保って高分子としての性質を発現していることが多い。しかし、一本鎖単体を MC 法と組み合わせて安定構造探索を行うと、特にポリグリシンなど高分子内水素結合を組みやすい系では、三次元的に絡み合っ安定化してしまった系に辿り着く。単なる ELG-OPT 法によると、一次元性を保った枠内で安定構造が得られるのに対して、初期構造は度外視したグローバルな安定構造が得られたという検証にはなるが、一方、ある程度自由度を抑えた枠内でのシミュレーションも必要である。そのため、束縛パラメータを設定することにより、目的の構造付近の自由度内でのセミグローバルミニマム探索法を開発している。まず、構造の自由度を物理的に抑えた枠内で稼働確認をするために、ポリグリシンをカーボンナノチューブ内に押し込めて ELG-MC 法を実行した結果、図 51 の安定構造が得られ、ELG-OPT 法より安定構造を与え得ることを確認している。

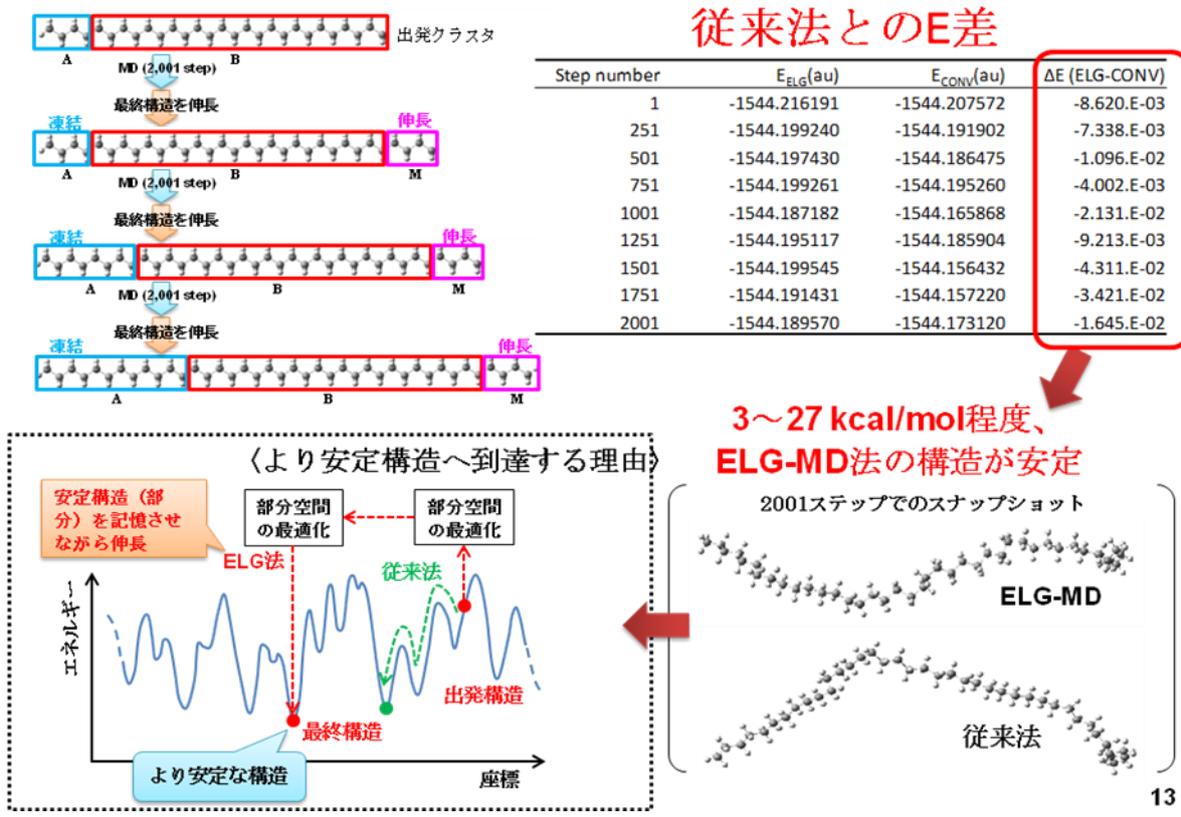


図 50 ELG-MD 法の ELG-OPT 法に優れた構造探索の模式的説明

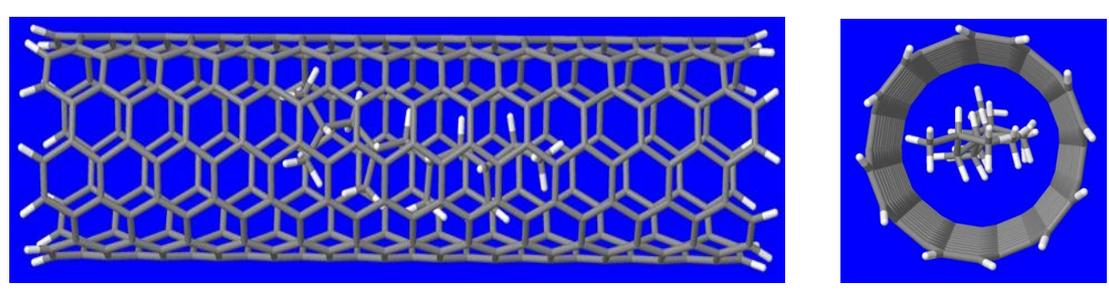


図 51 カーボンナノチューブ中のポリグリシンの ELG-MC 法による最適化構造

(2)研究成果の今後期待される展開

タンパク質等複雑系の構造最適化において、従来の電子状態計算のみでは初期構造に依存するため到達し得なかった安定構造も見出す可能性を秘めている。4.5 に記載したように、ELG-OPT 法そのものが、従来の OPT 法に比べて格段優れていることから、MC 法と組み合わせることによりセミグローバルミニマム探索において効力を発揮すると期待できる。

4. 11 非直交局在化軌道(NOLMO)による Elongation 法の開発(華師大 Gu グループ)

(1)研究実施内容及び成果

これまで開発してきた ELG 法のベースとなる局在化軌道は直交軌道であった。しかし、SCF 方程式を解く上で課せられる直交性が、作成した Active RLMOs の A 領域(攻撃分子から遠く離れた領域)への軌道係数の浸み出し、あるいは Frozen RLMOs の B 領域(攻撃分子に近い領域)への浸み出しを招き、これが微々たる量ではあるものの計算精度の多少の誤差となっているのが現状

である。誤差のみならず二電子積分のカットできる範囲の縮小にもつながっているため、計算時間も浸み出しの Tailing の領域に比例して大きくなる。もし局在化さえ完璧に A 領域と B 領域に分離することが出来れば、誤差は完全にゼロとなり、計算速度は飛躍的に向上し、完全なる Linear scaling が達成される。非局在化系に対して導入した Orbital shift 法も不要となる。そこで、Adams と Gilbert によって最初に考案された非直交局在化軌道(NOLMO)の手法を Elongation 法に導入することを試みた。NOLMO によると、密度関数は

$$\hat{\rho} = 2 \sum_{ij}^{N/2} |\psi_i\rangle S_{ij}^{-1} \langle \psi_j|$$

によって表現される。ここで、

$$S^{-1} = 2X - XSX$$

である。図 52 には、 $C_{18}H_{38}$  に対して作成した AO に対する RLMO 係数と NOLMO 係数の AO に対する分布の比較を示すが、NOLMO においては極端な局在化が見て取れる。

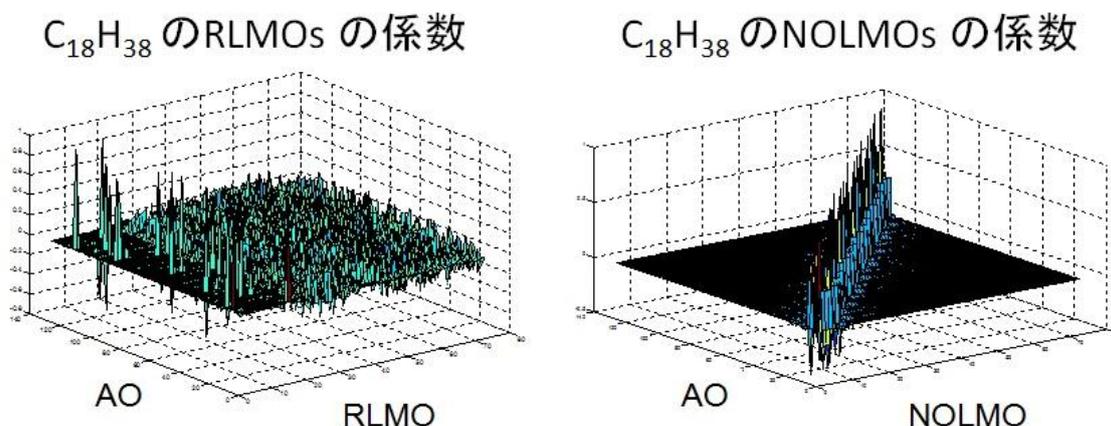


図 52  $C_{18}H_{38}$  の RLMO と NOLMO の係数の比較

まず簡便なテストとして、本手法によって A 領域と B 領域にお互いに浸みこむ係数が存在しないよう NOLMO を作成し、この条件下では本来成り立たなくなるはずの SCF 法適用し、収束させたあとに最後に直交軌道に戻すテクニックで全エネルギーの比較を行ったところ、従来法とほぼ完全な結果であり、RLMO 基底の Elongation 法とほぼ同じ精度を与えることを確認した。しかし、問題は図 53 に示すように、人為的に NOLMO によって行う SCF 計算時間であるが 20%程度の向上しか見られない。本来は非直交軌道で解を表現するという時点で SCF 方程式が成り立たなくなり、求めるべき全エネルギーは

$$E(N) = \min_C \min_{X=X^+} 2Tr[(H - \eta S)(2X - XSX)] + \eta N$$

によって表現されるために、従来の Hartree-Fock 法による固有値問題とは異なるエネルギー最小化問題の方程式を解く必要がでてくる。このことを踏まえて基礎理論に戻り、NOLMO を基底とした固有値問題に相当するエネルギー最小化問題の数学的取り扱いについて検討を進めている。そのために、非直交局在化された Initial guess を作成し、活性領域内で混成軌道を作成し、直交化

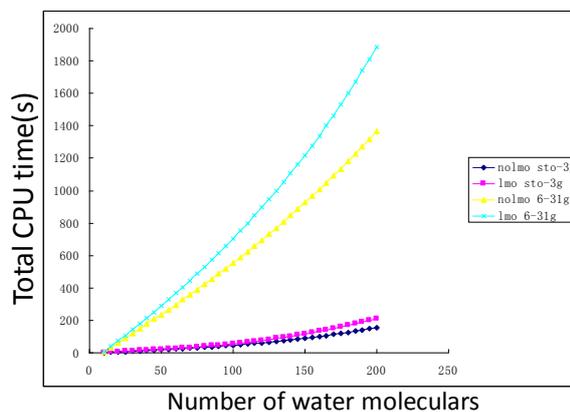


図 53 水クラスターに適用した RLMO 基底と NOLMO 基底の計算時間の比較

の手続きを凍結領域に対して行う。しかし、活性領域においては互いに非直交を保っている。こうして得られた軌道を Partly-Non-Orthogonal Localized Molecular Orbital (PNOLMO)と名付ける。これに対して、活性領域の軌道は全て凍結領域の軌道とは非直交で、その逆も成り立つ軌道を Totally-Non-Orthogonal localized molecular orbital (TNOLMO)と名付ける。表8に異なるサイズと異なる基底関数に対して、変換に要する計算時間を比較している。TNOLMO は PNOLMO に対して計算時間を 20%ほど削減しており、本手法の ELG 法への適用性に期待できることを示唆している。

表8 RLMO、PNOLMO、TNOLMO 変換の計算時間の比較

Basis set	STO-3G		6-31G	
	5	8	5	8
t(RLMO)/s	3.45	13.48	53.38	193.50
t(PNOLMO)/s	2.89	9.98	36.46	125.37
t(PNOLMO)/t(RLMO)(%)	83.8	74.0	68.3	64.8
t(TNOLMO)/s	1.81	7.42	22.90	90.04
t(TNOLMO)/t(RLMO)(%)	52.4	55.0	42.9	46.5

(2)研究成果の今後期待される展開

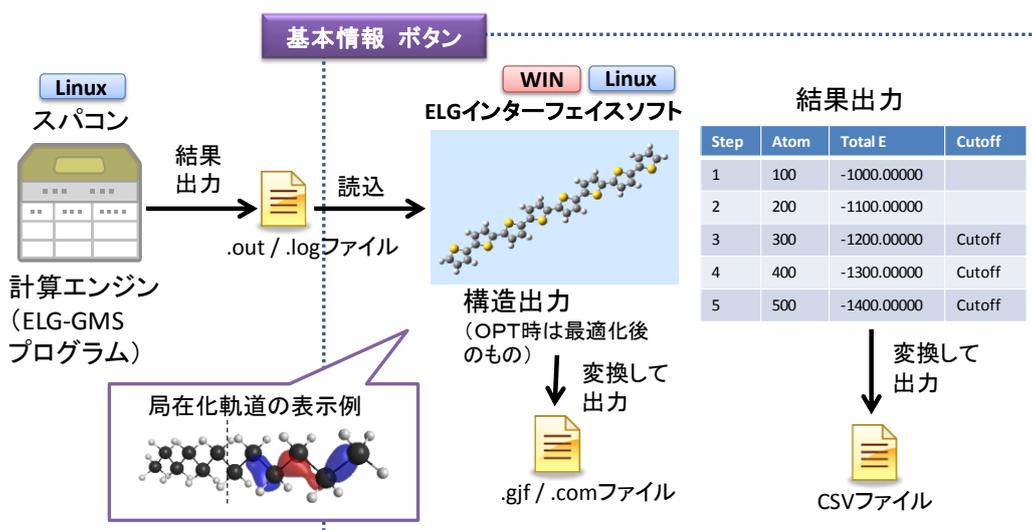
本 NOLMO 法が ELG 法に適用可能となれば、これまでの ELG 法をさらに超効率な手法へと飛躍的に塗り替える画期的な手法と成り得る。

4. 12 グラフィックインターフェース「ELGViewer」(九大青木グループ)

ELG 法により一つの系を計算するためには、これまで初期座標の構築に膨大な計算時間を費やしてきた。インプットデータを効率よく準備し、なお演算後に得られた膨大なアウトプットも迅速に処理してグラフ化するために、グラフィックインターフェースの導入を行った(富士通株式会社への業務委託)。例えば、特に膨大な結果の処理を必要とする局所状態密度(LDOS)のグラフ化に焦点を当てて書くと、以下の①～③の手順となる。

①

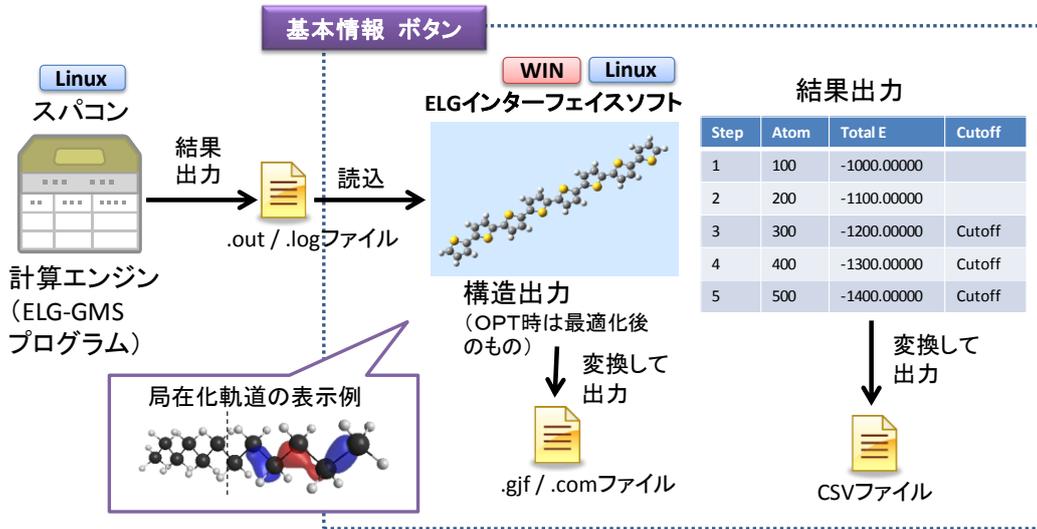
結果の読み～グラフ表示・ファイル出力 ①基本情報



②

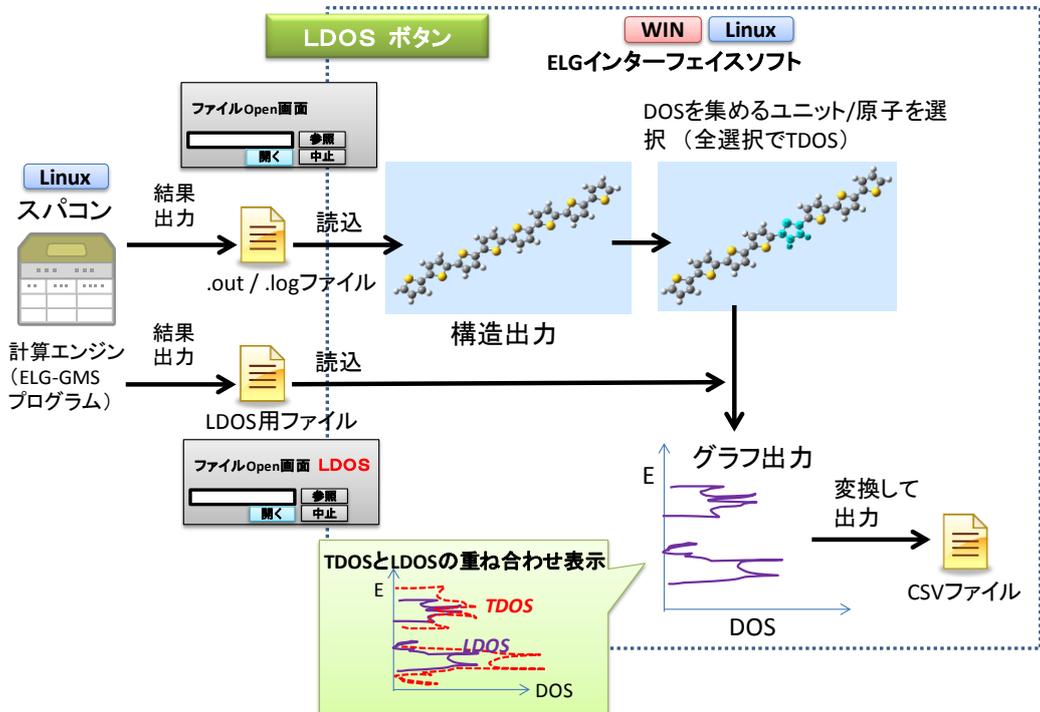
結果の読み～グラフ表示・ファイル出力 ①基本情報

※全て英語で作成

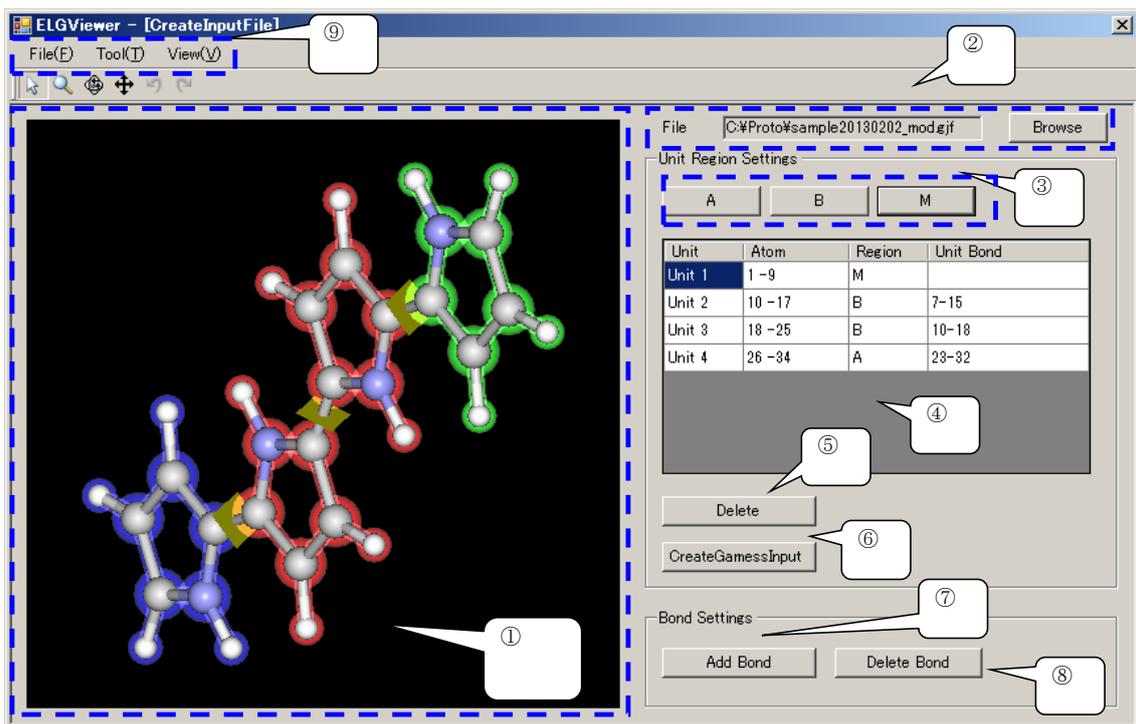


③

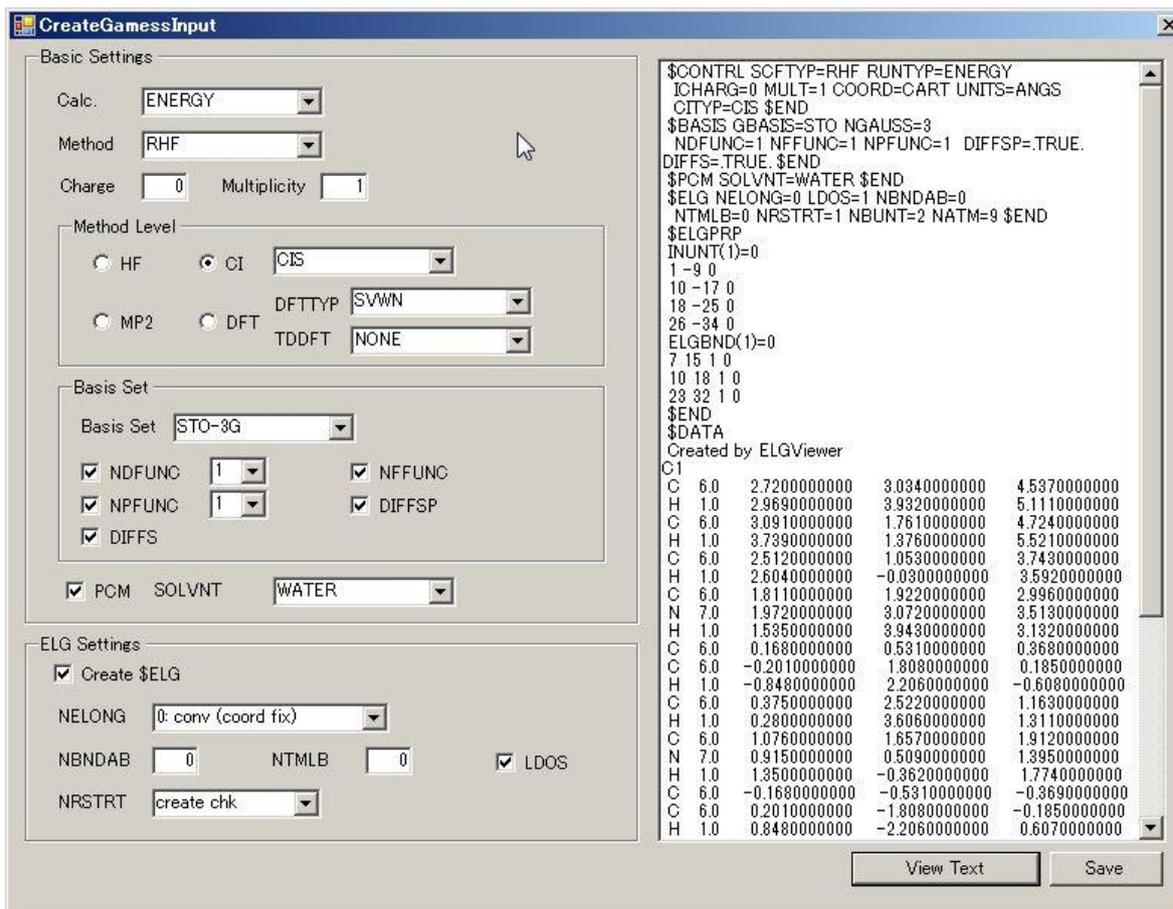
結果の読み～グラフ表示・ファイル出力 ③LDOS



これらの手順に従って、インターフェースにより簡便にELG法の入力およびアウトプットデータの処理ができるようになっている。



- ① 3D ビューワ  
GaussView で作成した Gaussian の入力ファイル gjf, com(XYZ 座標系)を読み、分子構造を表示する。  
表示した構造は、マウス操作で、三次元的な回転、拡大、縮小が可能。  
ユニット情報設定時に、設定する原子を選択する。矩形選択が可能。
- ② GaussView 出力ファイル参照ボタン  
OpenFileDialog を起動し、GaussView の出力ファイルを参照する。  
テキストボックスには現在開かれているファイル名のフルパスを表示する。
- ③ A, B, M 領域指定ボタン  
3D ビューワで選択した原子に対し、ユニット情報を指定する。  
原子選択後、A, B, M ボタンを押した際に、それぞれ、A, B, M 領域として、ユニット情報を設定し、ユニット設定情報表示欄に表示する。
- ④ ユニット設定情報表示欄  
設定したユニット情報を表示する。  
Unit Bond には、ユニットを跨った結合について、結合している原子の番号を表示する。  
※Delete などの処理で、ユニット情報を削除した場合、ユニットの番号は歯抜けにはせず、間を詰めて採番する。
- ⑤ Delete ボタン  
ユニット設定情報表示欄で選択されたセルの行を削除する。
- ⑥ CreateGamessInput ボタン  
Gamess 入力作成画面を起動する。
- ⑦ BondAdd ボタン  
選択した原子(2 点間)の結合を追加する
- ⑧ BondDelete ボタン  
選択した原子(2 点間)の結合を削除する
- ⑨ File,Toole メニュー  
File → Exit でアプリケーションの終了を行う。  
Tool → 各画面名で当該画面へ遷移する。  
View → ShowLabels で 3D ビューワ上にラベルを表示する。



① 計算タイプの設定(Calc)

Single Point Energy, Optimize 他の計算タイプの指定を行う。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある Calc.csv から設定。

② 計算手法の設定(Method)

RHF, UHF, ROHF 他の計算手法の指定を行う。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある Method.csv から設定。

③ Multiplicity 指定テキストボックス

Charge の指定を行う。

④ Multiplicity 指定テキストボックス

Multiplicity の指定を行う。

⑤ 計算手法レベルの設定(Method Level)

計算手法レベルの指定を行う。

- HF : キーワードは指定しない。
- CI : CITYP に記述する内容を指定。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある CITYP.csv から設定。
- MP2 : 選択されている場合、MPLEVL=2 を指定。
- DFT : DFTTYP, TDDFT を指定。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある DFTTYP.csv、TDDFT.csv から設定。

⑥ 基底関数の設定(Basis Set)

STO-3G 他の基底関数の指定を行う。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある BasisSet.csv から設定。

以下の項目については、選択されている場合のみ、出力する。

- NDFUNC : 1~3 が選択可能
- NFFUNC : 選択されていれば 1 を記述
- NPFUNC : 1~3 が選択可能

DIFFSP : 選択されていれば、.TRUE.を記述  
DIFFS : 選択されていれば、.TRUE.を記述

- ⑦ 溶媒効果の設定(PCM)  
WATER 他の溶媒効果の指定を行う。  
表示項目は実行ファイルと同階層にある PCM\_SOLVNT.csv から設定。

- ⑧ Create \$ELG チェックボックス  
チェックが ON の場合 \$ELG, \$ ELGPRP グループを記述する。

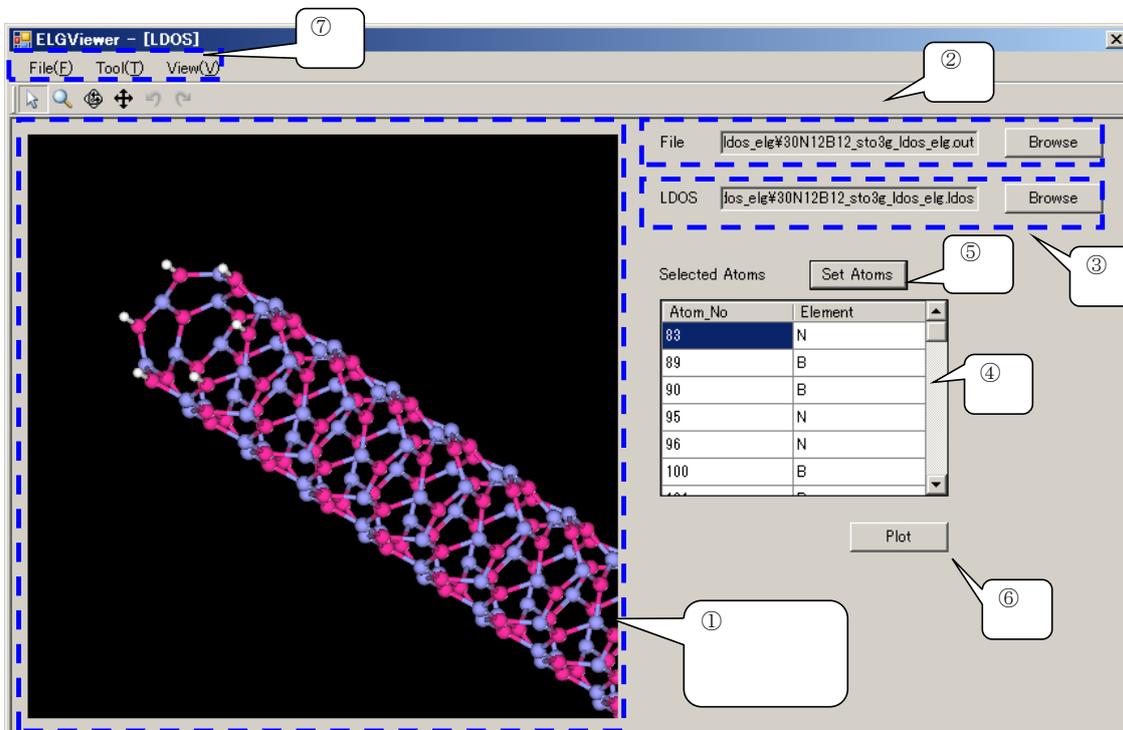
- ⑨ ELG 情報の設定(\$ELG)  
Create \$ELG チェックボックスが ON の場合のみテキストに反映される。  
NELONG : 0~3 の指定が可能  
LDOS : 選択されていれば、LDOS=1 を記述  
NTMLB : 0 以上の整数を指定。初期表示は、0  
NRSTRT : 以下から選択可能  
no create chk → NRSRT = 0 を記述  
create chk → NRSRT = 1 を記述(初期選択)  
read+restart chk → NRSRT = 2 を記述

- ⑩ 表示テキストボックス  
ELGViewer で生成された GamessInput を表示するテキストボックス

- ⑪ ViewText ボタン  
出力内容をテキストボックスに表示する。

- ⑫ Save ボタン  
SaveFileDialog を起動し、⑦Relfect ボタンで表示した内容で Gamess の入力ファイルを作成する。

### LDOS 表示画面



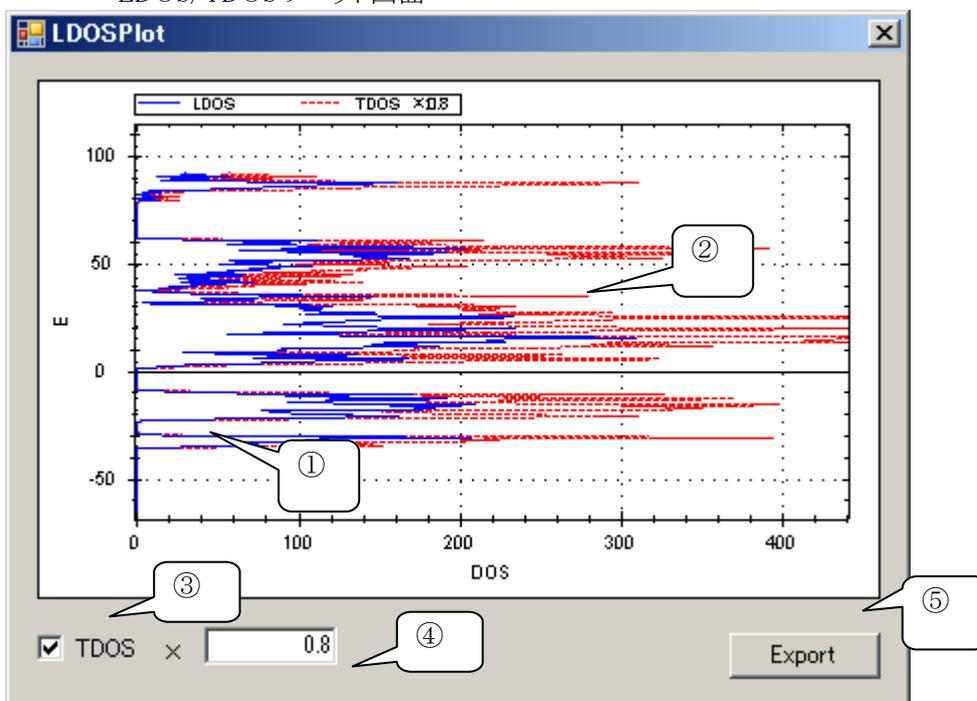
- ① 3D ビューワ  
②の Gamess ファイル参照ボタンで指定した分子の構造を表示する。LDOS を集計する原子を選択する。

- ② Gamess 出力ファイル参照ボタン  
OpenFileDialog を起動し、Gamess 出力ファイルを指定する。

テキストボックスには現在開かれているファイル名のフルパスを表示する。

- ③ LDOS ファイル参照ボタン  
OpenFileDialog を起動し、LDOS ファイルを指定する。  
テキストボックスには現在開かれているファイル名のフルパスを表示する。
- ④ 選択原子表示欄(Selected Atoms)  
選択中の原子情報を表示する。
- ⑤ SetAtoms ボタン  
3D ビューワで選択した原子を DataGridView 上に表示する。
- ⑥ Plot ボタン  
LDOS/TDOS プロット画面を起動する。
- ⑦ File, Tool メニュー  
File → Exit でアプリケーションの終了を行う。  
Tool → 各画面名で当該画面へ遷移する。  
View → ShowLabels で 3D ビューワ上にラベルを表示する。

### LDOS/TDOS プロット画面



- ① LDOS グラフ  
0LDOS 表示画面で選択した原子に対して集計した LDOS をプロットする。  
青色の実線で表示される。
- ② TDOS グラフ  
全ての原子に対して集計した TDOS をプロットする。  
赤色の破線で表示される。
- ③ TDOS チェックボックス  
チェックされていた場合 TDOS グラフをプロットする。
- ④ TDOS グラフ倍率  
TDOS グラフをプロット時の倍率を指定する。
- ⑤ Export ボタン  
SaveFileDialog を起動し、プロット情報を CSV ファイルに出力する。

## § 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 73件)

1. H. -L. Xu, Z. -R. Li, D. Wu, B. -Q. Wang, Y. Li, F. L. Gu, and Y. Aoki, Structures and Large NLO Responses of New Electrudes: Li-doped Fluorocarbon Chain, *J. Am. Chem. Soc.*, 129(10), 2967-2970, 2007.
2. R. Zhang, W. Q. Tian, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical studies on the adsorption of Si and C chains onto the unfaulted and faulted Si(111) surface, *J. Phys. Chem. C*, 111(17), 6350-6356, 2007.
3. S. Ohnishi, F. L. Gu, K. Naka, and Y. Aoki, Parallelization Efficiency of the Elongation Method and its Application to NLO Design for Urea Crystal, *Computing Letters*, 3(4), 231-241, 2007.
4. Y. Orimoto, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, Efficient and accurate calculations on the electronic structure of B-type poly(dG)-poly(dC) DNA by elongation method: First step toward the understanding of the biological properties of aperiodic DNA, *J. Chem. Phys.*, 126(21), 215104, 1-7, 2007.
5. Y. Orimoto and Y. Aoki, Strong Electron Correlation Effects on First- and Second-order Hyperpolarizabilities in Zwitterionic  $\sigma$ -conjugated Systems: its Dependence on Substituents, Conformations, Spacer Size, and Basis Sets, *J. Phys. Chem. A*, 111(33), 8241-8249, 2007.
6. M. Miura, Y. Aoki, and B. Champagne, Assessment of time-dependent density functional schemes for computing the oscillator strengths of benzene, phenol, aniline, and fluorobenzene, *J. Chem. Phys.*, 127(8), 084103, 1-16, 2007.
7. S. Ohnishi, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Nonlinear optical properties of polydiacetylene with donor-acceptor substitution block, *J. Chem. Phys.*, 127(8), 084702, 1-11, 2007.
8. Y. Aoki, F. L. Gu, Y. Orimoto, S. Suhai, and A. Imamura, Elongation Method Applied to Aperiodic Systems - Random Polypeptides, High Spin Alignment, Polymer in Solvent, and DNA, *Computational Methods in Science and Engineering: Theory and Computation: Old Problems and New Challenge*, Lectures Presented at the ICCMSE 2007, 963(1), 120-137, 2007.
9. A. Pomogaeva, F. L. Gu, B. Kirtman, and Y. Aoki, Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations, *Computation in Modern Science and Engineering*, Proceedings of the ICCMSE 2007, 963(2), 118-121, 2007.
10. A. Pomogaeva, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki, Band structure built from oligomer calculations, *J. Chem. Phys.*, 128(7), 07419, 2008.
11. H. -L. Xu, Z. -R. Li, F. -F. Wang, D. Wu, K. Harigaya, and F. L. Gu, What is the shape effect on the (Hyper) polarizabilities? A comparison study on the Mobius, normal Cyclacene, and linear nitrogen-substituted strip polyacenes, *Chem. Phys. Lett.*, 454(4-6), 323-326, 2008.
12. M. Miura, Y. Orimoto, and Y. Aoki, Efficient analytical approach for predicting the Peierls distortion in molecular crystals, *Phys. Rev. B*, 77(16), 165105 1-12, 2008.
13. F. -F. Wang, Z. -R. Li, D. Wu, B. -Q. Wang, Z. -J. Li, W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki, Structures and Considerable Static First Hyperpolarizabilities: New Organic Alkalides(M+@n6adz)M'- (M, M' = Li, Na, K; n = 2, 3) with Cation Inside and Anion Outside of the Cage Complexants, *J. Phys. Chem. B*, 112(4), 1090-1094, 2008.
14. F. Ma, Z. -R. Li, H. -L. Xu, Z. -J. Li, Z. -S. Li, Y. Aoki, and F. L. Gu, Lithium Salt Electrude with an Excess Electron Pair --- A Class of Nonlinear Optical Molecules for Extraordinary First Hyperpolarizability, *J. Phys. Chem. A*, 112(45), 11462-11467, 2008.
15. V. Pomogaev, A. Pomogaeva, and Y. Aoki, Absorption spectra of estradiol and

- tryptophan constructed by the statistical and elongation methods, *J. Phys. Chem. A*, 113(8), 1429-1433, 2009.
16. H. -L. Xu, Z. -R. Li, D. Wu, F. Ma, Z. -J. Li, and F. L. Gu, Lithiation and Li-Doped Effects of [5]Cyclacene on the Static First Hyperpolarizability, *J. Phys. Chem. C*, 113 (12), 4984-4986, 2009.
  17. G. -T. Yu, W. Chen, F. L. Gu, Y. Orimoto, and Y. Aoki, Theoretical Study on Static (Hyper)polarizabilities for Polyimide by the Elongation Finite-Field Method, *Mol. Phys.*, 107(1), 81-87, 2009.
  18. W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki, Investigation on the Electronic Structures and Nonlinear Optical Properties of Pristine Boron Nitride and BN/C Heterostructured Single-Wall Nanotubes by the Elongation Method, *J. Phys. Chem. C*, 113(19), 8447-8454, 2009.
  19. F. Ma, Z. R. Li, H. L. Xu, Z. J. Li, D. Wu, Z. S. Li and F. L. Gu, Proton Transfer in the Complex H<sub>3</sub>N...HCl Catalyzed by Encapsulation into a C<sub>60</sub> Cage, *Chem. Phys. Chem.*, 10, 1112-1116, 2009.
  20. V. Pomogaev, F. L. Gu, A. Pomogaeva, and Y. Aoki, Elongation Method for Calculating Excited States of Aromatic Molecules Embedded in Polymers, *Int. J. Quantum Chem.*, 109(6), 1328-1340, 2009.
  21. H. -L. Xu, F. -F. Wang, Z. -R. Li, B. -Q. Wang, D. Wu, W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki, The Nitrogen Edge-Doped Effect on the Static First Hyperpolarizability of the Supershort Single-Walled Carbon Nanotube, *J. Comput. Chem.*, 30(7), 1128-1134, 2009.
  22. A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki, Band Structures Built by the Elongation Method, *J. Chem. Phys.*, 130(19), 194106 1-8, 2009.
  23. W. Chen, G. -T. Yu, F. L. Gu, and Y. Aoki, Investigation on Nonlinear Optical Properties of Ladder-structure Polydiacetylenes Derivatives by Using the Elongation Finite-Field Method, *Chem. Phys. Lett.*, 474(1-3), 175-179, 2009.
  24. G. -T. Yu, W. Chen, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical Study on Nonlinear Optical Properties of the Li+[calix[4]pyrrole]Li-Dimer, Trimer and its Polymer with Diffuse Excess Electrons, *J. Comput. Chem.*, 31(4), 863-870, 2009.
  25. H. L. Xu, Z. R. Li, Z. M. Su, S. Muhammad, F. L. Gu and K. Harigaya, Knot-Isomers of Mobius Cyclacene: How Does the Number of Knots Influence the Structure and First Hyperpolarizability?, *J. Phys. Chem. C*, 113 (34), 15380-15383, 2009.
  26. M. Miura and Y. Aoki, Ab initio theory for treating local electron excitations in molecules and its performance for computing optical properties, *J. Comput. Chem.*, 30(14), 2213-2230, 2009.
  27. B. Peng, F. L. Gu, X. H. Zhang, Q. Luo, and Q. S. Li, Theoretical study on homoleptic mononuclear and binuclear ruthenium carbonyls Ru(CO)(n) (n=3-5) and Ru<sub>2</sub>(CO)(n) (n=8, 9), *Sci. China Ser. B-Chem.*, 52(11), 1938-1944, 2009.
  28. L. D. Xing, W. Li, C. Y. Wang, F. L. Gu, M. Xu, C. Tan, and J. Yi, Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use, *J. Phys. Chem. B*, 113(52), 16596-16602, 2009.
  29. J. Korchowiec, J. Lewandowski, M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki, Elongation Cutoff Technique Armed with Quantum Fast Multipole Method for Linear Scaling, *J. Comput. Chem.*, 30(15), 2515-2525, 2009.
  30. M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, Describing Electron Correlation Effects in the Framework of the Elongation Method-Elongation-MP2: Formalism, Implementation and Efficiency, *J. Comput. Chem.*, 31(8), 1733-1740, 2009.
  31. Y. F. Wang, Z. -R. Li, D. Wu, C. C. Sun, and F. L. Gu, Excess Electron is Trapped

- in a Large Single Molecular Cage C60F60, *J. Comput. Chem.*, 31(1), 195-203, 2010.
32. J. Korchowiec, P. D. Silva, M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki, Elongation Cutoff Technique at Kohn-Sham Level of Theory, *Int. J. Quantum Chem.*, 110(12), 2130-2139, 2010.
  33. L. K. Yan, A. Pomogaeva, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical study on nonlinear optical properties of metalloporphyrin using elongation method, *Theor. Chem. Acc.*, 125(3-6), 511-520, 2010.
  34. Y. Orimoto, F. L. Gu, J. Korchowiec, A. Imamura, and Y. Aoki, Application of the elongation method to the electronic structure of spin-polarized molecular wire under electric field, *Theor. Chem. Acc.*, 125(3-6), 493-501, 2010.
  35. A. Pomogaeva, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, Electronic structures and nonlinear optical properties of supramolecular associations of benzo-2, 1, 3-chalcogendiazoles by the elongation method, *Theor. Chem. Acc.*, 125(3-6), 453-460, 2010.
  36. M. Miura and Y. Aoki, Linear-scaled excited state calculations at Linear Response Time-Dependent Hartree-Fock theory, *Mol. Phys.*, 108(2), 205-210, 2010.
  37. Y. -F. Wang, Zh. - R. Li, D. Wu, Y. Li, Ch. - Ch. Sun, and F. L. Gu, How Does a Double-Cage Single Molecule Confine an Excess Electron? Unusual Intercage Excess Electron Transfer Transition, *J. Phys. Chem. A.*, 114(43), 11782-11787, 2010.
  38. M. Makowski, F. L. Gu, and Y. Aoki, Elongation-CIS method: Describing excited states of large molecular systems in regionally localized molecular orbital basis, *J. Comput. Meth.Sci. Eng.*, 10(3-6), 473-481, 2011.
  39. G. Mazur, M. Makowski, R. I. Wlodarczyk, and Y. Aoki, Dressed TDDFT Study of Low-Lying Electronic Excited States in Selected Linear Polyenes and Diphenylpolyenes, *Int. J. Quantum Chem.*, 111(4), 819-825, 2011.
  40. T. M. Inerbaev, F. L. Gu, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, Theoretical Study of Solvent Effect on the Structure, First Electronic Excited State, and Nonlinear Optical Properties of Substituted Stilbazolium Cations, *Int. J. Quantum Chem.*, 111(4), 780-787, 2011.
  41. T. Li, L. Xing, W. Li, B. Peng, M. Xu, F. L. Gu, and S. Hu, Theoretic Calculation for Understanding the Oxidation Process of 1,4-Dimethoxybenzene-Based Compounds as Redox Shuttles for Overcharge Protection of Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. A.*, 115(19), 4988-4994, 2011.
  42. X. -F. Wang, L. Peng, J. An, C. Li, Q. -Q. Yang, L. -Q. Lu, F. L. Gu, and W. -J. Xiao, Enantioselective Intramolecular Crossed Rauhut-Currier Reactions through Cooperative Nucleophilic Activation and Hydrogen-Bonding Catalysis: Scope and Mechanistic Insight, *Chem. Eur. J.*, 17(23), 6484-6491, 2011.
  43. Z. -G. Gu, G. -Z. Li, P. -Y. Yin, Y. -N. Chen, H. -M. Peng, M. -F. Wang, F. Cheng, F. L. Gu, W. -S. Li, and Y. -P. Cai, Temperature-induced two copper (II) supramolecular isomers constructed from 2-ethyl-1H-imidazole-4, 5-dicarboxylate, *Inorg. Chem. Commun.*, 14(9), 1479-1484, 2011.
  44. J. Jiang, K. Song, Z. Chen, Q. Zhou, Y. Tang, F. L. Gu, X. Zuo, and Z. Xu, Novel molecularly imprinted microsphere using a single chiral monomer and chirality-matching (S)-ketoprofen template, *J. Chromatogr. A*, 1218(24), 3763-3770, 2011.
  45. J. Luo, K. Song, F. L. Gu, and Q. Miao, Switching of non-helical overcrowded tetrabenzoheptafulvalene derivatives, *Chem. Sci.*, 2(10), 2029-2034, 2011.
  46. X. Qiu, Z. Fang, B. Liang, F. L. Gu, and Z. Xu, Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres, *Journal of Hazardous Materials*, 193, 70-81, 2011.

47. Y. Aoki, O. Loboda, K. Liu, M. A. Makowski, and F. L. Gu, Highly accurate O(N) method for delocalized systems, *Theor. Chem. Acc.*, 130(4-6), 595-608, 2011.
48. S. Onitsuka and Y. Aoki, Guidelines proposed for designing organic ferromagnets by using quantum chemical approach, *Theor. Chem. Acc.*, 130(4-6), 789-806, 2011.
49. Q. Jia, J. Zeng, R. Qiao, L. Jing, L. Peng, F. L. Gu, and M. Gao, Gelification: An Effective Measure for Achieving Differently Sized Biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals through a Single Preparation Recipe, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(48), 19512-19523, 2011.
50. F. Ma, F. F. Wang, Z. R. Li, D. Wu, Z. S. Li, and F. L. Gu, Imitating trumpet shells: Mobius container molecules, *Sci China Chem*, 54(3), 454-460, 2011.
51. L. Z. Kang, T. Inerbaev, B. Kirtman, and F. L. Gu, Alkali metal doping effect on static first hyperpolarizabilities of PMI chains, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 727-737, 2011.
52. T. -T. Li, C. -Y. Wang, L. -D. Xing, W. -S. Li, B. Peng, M. -Q. Xu, F. -L. Gu, and S. -J. Hu, Reaction Mechanism of 1,4-Dimethoxy Benzene as an Overcharge Protection Additive, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 28 (4), 818-822, 2012.
53. J. Chen, X. Qiu, Z. Fang, M. Yang, T. Pokeung, F. L. Gu, W. Cheng, and B. Lan, Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles, *Chem. Eng. J.*, 181-182, 113-119, 2012.
54. Y.-F. Wang, Y. Li, Z.-J. Zhou, Z.-R. Li, D. Wu, J. Huang, and F. L. Gu, Intercage Electron Transfer Driven by Electric Field in Robin–Day-Type Molecules, *ChemPhysChem*, 13, 756-761, 2012.
55. H.-X. Lin, H. -L. Liang, G. -H. Chen, F. - L. Gu, W. -G. Liu, and S.-F. Ni, Theoretical Study on the Reaction Mechanisms of CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> with O-2(X-3 Sigma(-)(g)) and O-2(a(1)Delta(g)), *J. Phys. Chem. A*. 116(46), 11656-11667, 2012.
56. X. Qiu, Z. Fang, X. Yan, F. L. Gu, and F. Jiang, Emergency remediation of simulated chromium (VI)-polluted river by nanoscale zero-valent iron: Laboratory study and numerical simulation, *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 358-365, 2012.
57. Y. Aoki and F. L. Gu, Elongation Method for Delocalized Nano-wires: Progress in Chemistry, *Chinese Academy of Science*, 24(06), 886-909, 2012.
58. P. Xie, K. Liu, F. L. Gu, and Y. Aoki, Counter-ion effects of A<sup>-</sup> & B-type poly(dG)•poly(dC) and poly(dA)•poly(dT) DNA by elongation method, *Int. J. Quantum Chem.*, 112(1), 230-239, 2012.
59. Y. Aoki and F. L. Gu, Generalized Elongation Method: From One-Dimension to Three-Dimension, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering: Theory and Computation: Old Problems and New Challenge*, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 1504(1), 647-650, 2012.
60. F. L. Gu and Y. Aoki, Elongation Method for Linear Scaling, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 1504(1), 167-175, 2012.
61. Y. Aoki and F. L. Gu, An elongation method for large systems toward bio-systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(21), 7640-7668, 2012.
62. K. Liu, T. Inerbaev, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, Geometry Optimization for Large Systems by the Elongation Method, *Theor. Chem. Acc.*, 131, 1277(8pages), 2012.
63. O. Loboda, F. L. Gu, A. Pomogaeva, M. Makowski, and Y. Aoki, Efficient algorithm for computing orbital energies within elongation method, *International Conference of Computational Methods in Sciences and*

- Engineering, 1504(1), 544-547, 2012.
64. L. Jiang and Y. Aoki, Sharp Increase in the (Hyper)polarizabilities of Quinoid Type Isonaphthothiophene (INT) Oligomers: A Quantum Chemical Insight, *J. Phys. Chem. A*, 116(51), 12492–12502, 2012.
  65. A. Pomogaeva, M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki, Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations by Elongation Method and Its Applications to Nanosystems, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering*, 1504(1), 563-566, 2012.
  66. A. Imamura and Y. Aoki, Electronic structures and molecular structures of polyynes, *Int. J. Quantum Chem.*, 113(4), 423-427, 2012.
  67. X. Zhu and Y. Aoki, An analytical approach to predict high-spin stability of conjugated hydrocarbon radical polymers using minimized mixing nonbonding molecular orbitals, *Curr. Phys. Chem.*, 3(1), 99-112, 2013.
  68. P. Xie, H. Teramae, K. Liu, and Y. Aoki, Electronic states of mixed base pairs systems of DNA and the effect of base composition and sequences on the band structures using screw axis translational symmetry, *Int. J. Quantum Chem.*, 113(4), 489-496, 2013.
  69. K. Liu, L. Peng, F. L. Gu, and Y. Aoki, Three dimensional elongation method for large molecular calculations, *Chem. Phys. Lett.*, 560, 66-70, 2013.
  70. P. Xie, Y. Orimoto, and Y. Aoki, An Efficient Local Molecular Dynamics Polymerization Simulation Combined with an Ab Initio MO Method, *Materials*, 6(3), 870-885, 2013.
  71. K. Liu, Y. Yan, F. L. Gu, and Y. Aoki, A modified localization scheme for the three-dimensional elongation method applied to large systems, *Chem. Phys. Lett.*, 565, 143-147, 2013.
  72. J. Li, L. Peng, and F. L. Gu, Theoretical Study on the Static (Hyper)Polarizabilities of t-Bu-CN-Poly(methylphenyl)silane, *Advances in Physical Chemistry*, vol. 2013, Article ID 905910, 8 pages, 2013.
  73. D. Wu, K. Song, Z. Fang, and F. L. Gu, Theoretical Investigation on Debromination Model of Deca-BromoDiphenyl Ester (BDE209), *Current Physical Chemistry*, 3(2), 2013 (in press).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 青木百合子, 高精度非線形光学材料理論設計法の開発, *未来材料*, 8(10), 36-45, 2008.
2. K. J. Jalkanen, M. K. -Mohammady, A. H. -Wagenblatt, K. -H. Glatting, A. Retzmann, M. Kieninger, F. Herrmann and Y. Aoki, A Festschrift in honor of Sándor Suhai's 65th birthday, 2010.
3. F. L. Gu and Y. Aoki, Elongation method and its applications to NLO materials, *Chemical Modeling: Applications and Theory*, Volume 7, edited by M. Springborg, Royal Society of Chemistry, Vol. 7, 163-191, 2010.
4. F. L. Gu, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics, Methods and Applications*, Series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, edited by Robert Zalesny, Manthos G. G. Papadopoulos, Paul G. G. Mezey and Jerzy Leszczynski, Springer, Vol.13, 175-198, 2011.
5. K. J. Jalkanen and Y. Aoki, A Festschrift in honor of Akira Imamura's 77th birthday, his recent retirement, and his many contributions to theoretical chemistry and Elongation method leading to CREST project, *Theor. Chem. Acc.*, 2011.
6. Y. Aoki and F. L. Gu, Elongation Method for Delocalized Nano-wires: Progress in Chemistry, *Chinese Academy of Science*, 24(06), 886-909, 2012.

(3) 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 4 件、国際会議 19 件)

1. Y. Aoki(Kyushu Univ), Large-scale computation by Elongation method and its application to NLO material design, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2007 (ICCMSE 2007) , Corfu(Greece), 2007.09.26.
2. F. L. Gu(Kyushu Univ), Y. Aoki, and Z. -R. Li, A new strategy to design nonlinear optical materials, Current Trends in Theoretical Chemistry V (CTTC V), Krakow(Poland), 2008.07.07.
3. Y. Aoki(Kyushu Univ), F. L. Gu, M. Makowski, and J. Korchowiec, O(N) Quantum Chemistry Approach to Gigantic Systems by the Elongation Method, Current Trends in Theoretical Chemistry V (CTTC V), Krakow(Poland), 2008.07.09.
4. 青木百合子(九大), 分子軌道理論の基礎—ヒュッケル法～ab initio 法の概要, 第 13 回高分子計算機科学研究会講座, 東京, 2009.03.10.
5. 青木百合子(九大), 高分子をターゲットにした分子軌道法, 第 13 回高分子計算機科学研究会講座, 東京, 2009.03.10.
6. Y. Aoki (Kyushu Univ) and F. L. Gu, Generalized Elongation Method: From One-Dimension to Three-Dimension, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009 (ICCMSE 2009), Rhodes (Greece), 2009.09.29.
7. Y. Aoki (Kyushu Univ) and F. L. Gu, Elongation Method for Linear Scaling, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009 (ICCMSE 2009), Rhodes (Greece), 2009.09.29.
8. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu (SCNU), and Y. Aoki, Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations by Elongation Method and Its Applications to Nanosystems, International Conference on Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE2009), Rhodes (Greece), 2009.09.29.
9. Y. Aoki (Kyushu Univ), Linear-scaling quantum chemistry approach – Elongation Method – High Speed & High Accuracy for Material Design, 女性研究者のエンパワーメントと新領域創成に向けた日米シンポジウム, 埼玉, 2010.07.06.
10. F. L. Gu (SCNU), ELONGATION METHOD: TOWARDS LINEAR SCALING, The national summer school of graduate students in theoretical chemistry, Beijing (China), 2010.07.25.
11. F. L. Gu (SCNU), The elongation method towards linear scaling, 5th intl conference on theoretical chemistry, molecular modeling and biochemistry, Beijing (China), 2010.08.07.
12. 青木百合子(九大), 生体高分子系の高精度電子状態計算のための 3D-Elongation 法の基礎と応用, 日本化学会第4回関東支部大会, 茨城, 2010.08.30.
13. Y. Aoki (Kyushu Univ), Highly accurate O(N) method for Nano-Bio systems, ICCMSE 2010, Kos (Greece), 2010.10.04.
14. Y. Aoki (Kyushu Univ), M. Makowski, O. Loboda, K. Liu, and F. L. Gu, Elongation method at Hartree-Fock and post Hartree-Fock levels for its applications to 1D-3D large systems, Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), 2010.12.20.
15. Y. Aoki (Kyushu Univ) and F. L. Gu, A highly accurate 3D-elongation method for Bio Systems, The 51st Sanibel Symposium, Florida (U.S.A.), 2011.02.28.
16. Y. Aoki (Kyushu Univ), Development of Highly Accurate Elongation Method to Large Systems and its Application to Functional Designs, 4th JCS Symposium on Theoretical Chemistry, Praha (Czech Republic), 2011.05.18.
17. F. L. Gu (SCNU), Elongation Method: From One-Dimension to

- Three-Dimension, The 11th National Conference of Quantum Chemistry, Hefei (China), 2011.5.29.
18. F. L. Gu (SCNU), Nonlinear Optical Properties from Molecules, Polymers, to Materials, The 10th International Conference on Condensed Matter Theory and Computational Materials Science, Jinhua (China), 2011.07.14.
  19. F. L. Gu (SCNU), Trend in computational quantum chemistry, 2011 Summer School for Theoretical Chemistry, Guanzhou (China), 2011.8.17.
  20. Y. Aoki (Kyushu Univ), Highly accurate functional design of DNA/Nanotubes/Nanowires by efficient quantum chemical approach, ICCMSE 2011, Halkidiki (Greece), 2011.10.03.
  21. F. L. Gu (SCNU), Nonlinear Optical Properties for Large Systems: Elongation Method towards Linear Scaling, International Conference on Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE2011), Halkidiki (Greece), 2011.10.3
  22. Y. Aoki (Kyushu Univ), Highly accurate functional design of DNA/Nanotubes/Nanowires by efficient quantum chemical approach, 6th International conference for theoretical chemistry, molecular, modeling and life science, Guangzhou (China), 2011.11.13.
  23. F. L. Gu (SCNU), New Progress of the Elongation Method, 1st Changsha International Workshop on Theoretical and Computational Chemistry with Materials 2012, Changsha (China), 2012.06.08.

② 口頭発表 (国内会議 22 件、国際会議 16 件)

1. 大西真一(九大), GAMESS-Elongation 法による NLO 材料設計と Kyu-cc および Xeon 上での並列演算効率検証, 先駆的科学計算に関するフォーラム2007 分子科学計算, 福岡, 2007.03.13.
2. 井手健太(九大), 折本裕一, 青木百合子, オリゴチオフェンの末端制御による構造転移の量子化学的研究, 第 56 回高分子学会年次大会, 京都, 2007.05.30.
3. 鬼塚翔平(九大), 折本裕一, Feng Long Gu, 青木百合子, Elongation 法による超効率的有機強磁性高分子設計, 第 56 回高分子学会年次大会, 京都, 2007.05.30.
4. 三浦雅典(九大), シャンパン ベノワ, 青木百合子, シアニン色素の紫外可視領域光学特性に対する量子化学的研究—理論計算による電子励起エネルギーと振動子強度の鎖長依存性, 第 56 回高分子学会年次大会, 2007.05.30.
5. 金城政信(九大), 三浦雅典, 折本裕一, 青木百合子, Si(111)上のアルカリ土類金属吸着と表面再構成に関する電子状態の研究, 第 56 回高分子学会年次大会, 京都, 2007.05.30.
6. 折本裕一(九大), Gu Feng Long, 青木百合子, 局所状態密度の高速演算によるDNA・有機高分子材料の効率的機能設計, 第 56 回高分子学会年次大会, 京都, 2007.05.30.
7. 青木百合子(九大), 大西真一, 折本裕一, Gu Feng Long, 高分子の超効率的電子状態計算法—Elongation 法—の開発, 第 56 回高分子学会年次大会, 京都, 2007.05.30.
8. M. Miura (九大), B. Champagne, Y. Aoki, Investigating UV/visible absorption intensities: joint experimental-theoretical study on cyanine dyes, 分子分光学会夏期セミナー2007, 大分, 2007.07.27.
9. V. Pomogaev (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, Probabilities of photoprocesses in substituted anthracenes and pyrans in gas phase or included among oligomers, VIII International Conference ATOMIC AND MOLECULAR PULSED LASERS (AMPL 2007), Tomsk(Russia), 2007.09.10.
10. Pomogaeva Anna (九大), Gu FengLong, Kirtman Bernard, 青木百合子, 有限系電子状態からの ab initio エネルギーバンドの構築と有機導体設計への応用, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.17.
11. 青木百合子(九大), 折本裕一, Gu FengLong, Elongation 法による巨大系の計算—DNA

- の導電性解析, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.18.
12. 鬼塚翔平(九大), 折本裕一, 青木百合子, 有機強磁性体の設計指針の提案と高精度 Ab initio 計算による検証, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.20.
  13. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), F. L. Gu, B. Kirtman, and Y. Aoki, Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2007 (ICCMSE 2007), Corfu (Greece), 2007.09.26.
  14. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), B. Kirtman, F. L. Gu and Y. Aoki, Band structure Calculations For Quasi-one-Dimensional Systems By The Elongation Method, 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Engineering (CSS9), Pohang (Korea), 2007.11.21.
  15. G. -T. Yu (Kyushu Univ), W. Chen, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical Study on Static (Hyper) polarizabilities for Polyimide by the Elongation Finite-Field Method, Chinese Chemical Society 2008 (CCS 2008), Tianjin (China), 2008.07.14.
  16. A. Pomogaeva (九大), F. L. Gu, B. Kirtman, 青木百合子, 有限系から無限系バンド構造構築法と含重原子分子集合系への応用, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  17. F. L. Gu (九大), Y. L. Ren, 青木百合子, Generalized Elongation 法の開発と応用, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  18. L. K. Yan (Kyushu Univ), A. Pomogaeva, F. L. Gu, and Y. Aoki, A Theoretical Study on the Nonlinear Optical Properties of  $\pi$ -Conjugated Porphyrin Arrays, Theory and Applications of Computational Chemistry 2008 (TACC 2008), Shanghai (China), 2008.09.26.
  19. 井手健太(九大), 三浦雅典, 青木百合子, 量子化学計算による末端制御した  $\pi$  共役系分子鎖スタック導電体の設計, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.27.
  20. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki, Efficient band structure construction for composite  $B_xC_yN_z$  nanotubes, The 10th Cross Straits Symposium (CSS-10), 福岡, 2008.11.13.
  21. 青木百合子(九大), F. L. Gu, 絡み合い高分子系に向けた超効率的量子化学計算, 第58回高分子討論会, 熊本, 2009.09.16.
  22. 吉澤輝高(九大), F. L. Gu, 青木百合子, 相対論的 Elongation 法による重原子を含む大規模一次元系の物性計算, 第3回分子科学討論会, 名古屋, 2009.09.22.
  23. 青木百合子(九大), F. L. Gu, 物質設計のための二・三次元系用 Generalized Elongation 法の開発, 第3回分子科学討論会, 名古屋, 2009.09.22.
  24. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), M. Springborg, B. Kirtman, F. L. Gu, and Y. Aoki, Band Structure of Polymer Extracted from Oligomer Calculations by Elongation Method and Its Applications to Nanosystems, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2009), Rhodes (Greece), 2009.09.29.
  25. O. Loboda (Kyushu Univ), F. L. Gu, A. Pomogaeva, M. Makowski, and Y. Aoki, Efficient algorithm for computing orbital energies within elongation method, International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2009), Rhodes (Greece), 2009.09.29.
  26. 青木百合子(九大), 非線形光学ナノ材料設計のための高精度電子状態計算法, シンポジウム「電子状態理論の新機軸」, 岡崎, 2010.08.09.
  27. 青木百合子(九大), F. L. Gu, 高精度 Linear-scaling-ELG 法の開発と巨大系への応用, 第4回分子科学討論会, 大阪, 2010.09.14.
  28. F. L. Gu (SCNU), M. Makowski, J. Korchowiec, K. Liu and Y. Aoki, Proposal of linear scaling ELG-LMP2 method for conjugated polymers, organic materials, and biosystems, Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), 2010.12.16.

29. Y. Aoki (Kyushu Univ), P. Xie, A. Imamura, and F. L. Gu, Highly Accurate O(N) quantum chemical approach for DNA electron transfer and optical property analysis, Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), 2010.12.18.
30. Y. Aoki (Kyushu Univ), K. Liu, and F. L. Gu, Highly accurate linear scaling method -elongation method- and its applications to large systems, ISTCP-VII, 東京, 2011.09.06.
31. L. Jiang (Kyushu Univ), S. Feng, and Y. Aoki, Theoretical analysis of polythiophene derivatives as high performance photovoltaic cell, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.21.
32. K. Liu (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, Development of Elongation Geometry Optimization Method, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.21.
33. H. Yang (Kyushu Univ), O. Lododa, F. L. Gu, and Y. Aoki, Molecular Design for Donor-Nanowire-Acceptor Photoelectric Conversion Materials by Using Elongation Method, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.21.
34. P. Xie (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, Conductivity Analysis of DNA, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.21.
35. X. Zhu (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, Organic Ferromagnetic Materials Design with High-spin Stability Index by Quantum Chemical Approach, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.21.
36. Y. Aoki (Kyushu Univ), K. Liu, Y. Yan, Y. Orimoto, and F. L. Gu, Development of elongation optimization method and local vibrational analysis, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.18.
37. Y. Orimoto (Kyushu Univ), P. Xie, K. Liu, F. L. Gu, and Y. Aoki, High-efficient DNA electronic structure analysis by ab initio elongation method, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.18.
38. Y. Aoki (Kyushu Univ), Highly accurate and efficient quantum chemical method for nano-bio functional designs, The 2nd International Symposium on Large-scale Computational Science and Engineering, Tokyo, 2012.11.08.

③ ポスター発表 (国内会議 21 件、国際会議 18 件)

1. Y. Aoki (Kyushu Univ), S. Ohnishi, and F. L. Gu, NLO material design of organic crystals by Elongation method, VIII International Conference ATOMIC AND MOLECULAR PULSED LASERS(AMPL 2007), Tomsk (Russia), 2007.09.10.
2. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), F. L. Gu, B. Kirtman, and Y. Aoki, Band structure built from oligomer calculations by the elongation method, VIII International Conference ATOMIC AND MOLECULAR PULSED LASERS (AMPL 2007), Tomsk (Russia), 2007.09.10.
3. 大西真一(九大), 折本裕一, Gu FengLong, 青木百合子, 大規模系の超分極率計算-ブロックポリマー, 結晶への応用, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.17.
4. 三浦雅典(九大), Benoît CHAMPAGNE, 青木百合子, 時間依存密度汎関数法を用いたシアニン色素の定量的解析, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.17.
5. 井手健太(九大), 折本裕一, 青木百合子,  $\pi$  共役系高分子の末端制御による NLO 材料設計, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.17.
6. 金城政信(九大), 三浦雅典, 折本裕一, 青木百合子, Si(111)上のアルカリ土類金属吸着と表面再構成に関する電子状態の研究, 第1回分子科学討論会 2007, 仙台, 2007.09.19.
7. Y. Aoki (Kyushu Univ), S. Ohnishi, and F. L. Gu, NLO material design of organic crystals by Elongation method, International Conference of

- Computational Methods in Sciences and Engineering 2007 (ICCMSE 2007), Corfu (Greece), 2007.09.29.
8. 三浦雅典 (九大), 青木百合子, 線形応答時間依存密度汎関数法を用いた高分子系の光誘起機能の解析と設計, 第 57 回高分子学会年次大会, 横浜, 2008.05.28.
  9. V. Pomogaev (Kyushu Univ) and Y. Aoki, Statistical method to build molecular electronic spectra with applying MD, International Symposium on Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials (MSBSM 2008), 東京, 2008.06.19.
  10. A. Pomogaeva (Kyushu Univ), V. Pomogaev, and Y. Aoki, Efficient Band Structure Calculations of Molecular Chains Including Heavy Atoms, International Symposium on Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials (MSBSM 2008), 東京, 2008.06.19.
  11. J. Lewandowski (Jagiellonian Univ), M. Makowski, J. Korchowiec, Y. Aoki, and F. L. Gu, Elongation cutoff technique: an efficient sparse matrix algebra approach to linear scaling, Current Trends in Theoretical Chemistry V (CTTC V), Krakow (Poland), 2008.07.07.
  12. W. Chen (Kyushu Univ), G. -T. Yu, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Investigation on Nonlinear Optical Properties of Ladder-structure Polydiacetylenes Derivatives by Using the Elongation Finite-Field Method, Chinese Chemical Society 2008 (CCS 2008), Tianjin (China), 2008.07.15.
  13. W. Chen (九大), G. -T. Yu, A. Pomogaeva, F. L. Gu, 青木百合子, Elongation 法によるドーピングされた BN ナノチューブの電子状態と導電性・NLO 特性, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  14. V. Pomogaev (九大), A. Pomogaeva, F. L. Gu, 青木百合子, Elongation 法を用いた電子スペクトル計算のためのMD法, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  15. 三浦雅典 (九大), 青木百合子, 局在軌道を利用した効率的な分子励起波動関数計算理論の開発, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  16. L. K. Yan (九大), A. Pomogaeva, F. L. Gu, 青木百合子, ポルフィリン分子ワイヤーの効率的電子状態計算と伝導性・磁性・NLO 特性, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.24.
  17. 久富悠 (九大), 青木百合子, 高スピン型ベンゼノイド縮環炭化水素系の設計, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.26.
  18. Y. L. Ren (九大), F. L. Gu, M. Makowski, J. Korchowiec, 青木百合子, 一般化並列 Elongation 法の開発と DNA・タンパク質への応用, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.27.
  19. G. -T. Yu (九大), W. Chen, F. L. Gu, 青木百合子, Elongation 法を用いた高分子内過剰電子移動による非線形光学特性解析, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008.09.27.
  20. K. Ide (Kyushu Univ) and Y. Aoki, Functional design of  $\pi$ -conjugated oligomers by end-substitution, The 10th Cross Straits Symposium (CSS-10), 福岡, 2008.11.14.
  21. L. K. Yan (Kyushu Univ), A. Pomogaeva, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical study on nonlinear optical properties of metalloporphyrin arrays by elongation method, The 10th Cross Straits Symposium (CSS-10), 福岡, 2008.11.14.
  22. 田坂清次 (九大), 吉澤輝高, F. L. Gu, 青木百合子, Elongation 法による擬一次元架橋金属錯体モデルの物性計算, 第3回分子科学討論会, 名古屋, 2009.09.23.
  23. A. Pomogaeva (九大), L. K. Yan, F. L. Gu, 青木百合子, Elongation 法による有限鎖からの超効率的バンド構造抽出と共役分子ワイヤ系への応用, 第3回分子科学討論会, 名古屋, 2009.09.23.
  24. F. L. Gu (九大), 吉澤輝高, 青木百合子, Elongation-TDHF 法の開発と大規模一次元系への応用, 第3回分子科学討論会, 名古屋, 2009.09.23.

25. O. Loboda (九大), F. L. Gu, M. Makowski, K. Liu, 青木百合子, ナノチューブ, フラーレン-ポルフィリンワイヤ系の高精度電子状態とNLO特性, 第4回分子科学討論会, 大阪, 2010.09.15.
26. K. Liu (九大), F. L. Gu, M. Makowski, O. Loboda, 青木百合子, 巨大生体分子の効率の超高精度電子状態計算, 第4回分子科学討論会, 大阪, 2010.09.15.
27. A. Imamura (Hiroshima Kokusai Gakuin Univ) and Y. Aoki, Electric structures and molecular structures of polyynes, ISTCP-VII, 東京, 2011.09.03.
28. L. Z. Kang (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, NLO analysis of ladder-structure polydiacetylenes derivatives, The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials, Fukuoka, 2011.09.20.
29. H. Yang (Kyushu Univ), F. L. Gu, and Y. Aoki, An Efficient Quantum Chemical Approach of Functional Donor-Nanowire-Acceptor Systems by Using Elongation Method, The 13th Cross Straits Symposium (CSS13), Fukuoka, 2011.11.24.
30. P. Xie (Kyushu Univ), Y. Orimoto, and Y. Aoki, A new ab-initio molecular dynamics method for aperiodic bio-polymer: Elongation-MD, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.06.
31. H. Yang (Kyushu Univ), Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical study of the solvent effects on functional donor-nanowire-acceptor systems by Elongation method with polarized continuum model, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.06.
32. L. Jiang (Kyushu Univ), Y. Orimoto, and Y. Aoki, Stereoelectronic effects in organic reactions: Theoretical study based on through-space/bond interaction analysis, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.06.
33. Y. Orimoto (Kyushu Univ) and Y. Aoki, Hydration effects on DNA in water: theoretical ab initio study via elongation-PCM method, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.07.
34. K. Liu (Kyushu Univ) and Y. Aoki, Elongation geometry optimization method for bio-molecule within polarizable continuum model, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.07.
35. X. Zhu (Kyushu Univ), Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Theoretical study of solvent effects on spin-polarized molecular wire under electric field by open-shell Elongation method with the polarizable continuum model, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka, 2012.06.07.
36. S. Abe (Kyushu Univ), K. Liu, Y. Orimoto, and Y. Aoki, Theoretical study of one-dimensional metalloporphyrin array using elongation method, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.18.
37. K. Liu (Kyushu Univ), Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, Efficient search for optimized geometry of whole system by elongation local optimization method, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.21.
38. P. Xie (Kyushu Univ), Y. Orimoto, K. Liu, Y. Yan, F. L. Gu, and Y. Aoki, Elongation dynamics and local transition state search on reaction site, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.21.
39. R. Tsutsui (Kyushu Univ), K. Liu, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, A theoretical study on electronic structures of heteronanotubes by elongation method, 第6回分子科学討論会, Tokyo, 2012.09.21.

(4) 知財出願

- ① 国内出願 (0 件)
- ② 海外出願 (0 件)

③その他の知的財産権  
なし

(5) 受賞・報道等

① 受賞

- 1) 青木百合子, Research Excellence Award を受賞  
European Society of Computational Methods in Science and Engineering (ESCMSE)  
より(2010/10/6 at ICCMSE2010)
- 2) Gu, Feng Long, 中国広東地方, 珠江学者の称号を授与 (2011/7)

②マスコミ(新聞・TV等)報道  
なし

③その他  
なし

(6) 成果展開事例

- ① 実用化に向けての展開  
なし
- ② 社会還元的な展開活動  
なし

## § 6 研究期間中の活動

特になし

## § 7 結び

・5年半というある程度まとまった期間が与えられたので、比較的息の長い基礎研究に打ち込めたという点で非常に有意義なプロジェクトであった。領域会議と年に1回の報告以外には成果に追われることがなかったため、腰を落ち着けて問題解決に基礎から取り組めたことは大変有難かった。恐らく他のチームには見られない、本来の基礎研究遂行のための環境を提供して頂いたと思う。

・当チームではプログラム開発が主目的であったため、論文執筆に手がまわらない部分が多く、H25年3月末までに投稿に至らなかった成果がいくつも残っている。今後も継続して研究を進め、順次公表していく予定である。

・当初の提案時の研究目標はほぼ達成されているが、構造最適化や機能抽出法において予想外な展開が得られた部分がある一方、進展が後ろ倒しになったために一部不十分な点が残っており、今後も継続して発展させる予定である。

・採用した研究員の入れ替わりが頻繁であったため、一貫性のある統一されたプログラムバージョンのメンテナンスが遅れていることが問題であった。最終年度になってやっとプログラムソースコード管理を行う分散型バージョン管理システム Git を導入し、開発部隊内でのワーキングバージョンの完成にほぼ到達している。今後さらに様々な系に対して検証し、プログラムを整備した上で GAMESS に公開している ELG 法をアップデートし、世界中の研究者に利用してもらいたい。

・最終年度末には、第1回サイトビジットや中間評価で指摘があったグラフィックインターフェース「ELGViewer」の導入を叶えることができ、インプットデータの作成やアウトプットデータの処理と解析において、かなり使いやすいソフトウェアになったと思う(ただし企業との契約により、ライセンスは当研究グループ内である)。計算の対象とする系を広げる度に新たな問題に気付くことが多いため、「ELGViewer」を有効利用してさらに幅広く様々な系に対して応用計算を行い、あらゆる系に適応しうる一般性の高いソフトウェアとして改良していく予定である。今後もプログラムエンジンとグラフィックインターフェース「ELGViewer」を連動させた改良を積み重ね、国内外の大学・企業の研究者に広く利用してもらえるような展開を試みる。

2012年2月 九州大学におけるチーム内ミーティング



2012年10月 華南師範大学(中国)における  
主たる共同研究者の重点研究所にて

