Award Accounts MOLECULAR SCIENCE Mol. Sci. 10, A0085 (2016)

## 非調和性を考慮した分子振動状態理論の開発と応用

# Development of Molecular Vibrational Structure Theory with an Explicit Account of Anharmonicity

八木 清

## Kiyoshi Yagi

Vibrational spectroscopy is a viable tool to reveal the mechanism of various molecular systems at the atomic and molecular resolution; yet the interpretation of the observed spectrum is often non-trivial and requires a theoretical assistance. Although it is rather common to calculate the vibrational spectrum based on the harmonic approximation, anharmonicity plays a crucial role, in particular, for the OH and NH stretching vibrations that lie in a high frequency region. In this article, recent advances in the vibrational structure theory are reviewed regarding: (1) The generation of anharmonic potential energy surface by the electronic structure calculation, (2) An efficient solver of vibrational Schrödinger equation by the vibrational quasi-degenerate perturbation theory based on variationally optimized coordinates, (3) A weight average approach to simulate the vibrational spectrum of condensed phase systems.

**Keywords**: Anharmonicity, Optimized coordinate vibrational self-consistent field method, Vibrational quasi-degenerate perturbation theory, Weight average approach

#### 1. はじめに

振動分光法は、分子の振動状態が構造や分子間相互作用 に対し鋭敏であることを利用し、機能性分子の制御機構を 原子分子レベルの精度で明らかにできる有力な解析法であ る。観測された振動スペクトルが複雑で解釈が困難な場合, 理論計算が必要となる。近年, 電子状態理論の発展により, 調和近似に基づき振動スペクトルを計算することが可能に なった。しかし、調和近似には限界がある。まず、定量的 には振動数に3-5%の誤差がある。これは、高波数領域  $(>3,000 \text{ cm}^{-1})$  にある-XH 伸縮振動 (X = C, N, O) では、 100 cm<sup>-1</sup> 以上の誤差に相当し、小さくない。また、定性的 に破綻する場合もある。調和近似では倍音・結合音への吸 収やフェルミ共鳴による振動バンドの分裂は起こらないた め、調和計算と実験のスペクトルが見た目に全く異なる場 合がある。そのため、調和近似を超え、非調和性を露わに 考慮した振動状態計算法が開発されてきた1,2。本稿では、 我々の理論開発を中心に、近年の非調和振動状態理論の発 展をレビューする。

振動状態理論の目的は、分子系に対し、次式で表される 振動 Schrödinger 方程式を解くことである。

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \frac{\partial^{2}}{\partial \tilde{Q}_{i}^{2}} + V(\tilde{\mathbf{Q}}) \right] \Psi_{n}(\tilde{\mathbf{Q}}) = E_{n} \Psi_{n}(\tilde{\mathbf{Q}}). \tag{1.1}$$

 $\tilde{Q}_i$  は振動運動を表す座標系で、f は系の振動自由度である。 孤立 N 原子分子では、並進・回転自由度を除き f=3N-6 (直線分子では 3N-5) となる。振動座標は荷重変位デカ

ルト座標からの線形変換で表す,

$$\tilde{Q}_{i} = \sum_{j=1}^{3N} L_{ji} \sqrt{m_{j}} (x_{j} - x_{j}^{(\text{ref})}) = \sum_{j=1}^{3N} L_{ji} \xi_{j},$$
(1.2)

ここで、 $\mathbf{x}$  と  $\mathbf{m}$  はそれぞれデカルト座標と質量、 $\mathbf{x}^{(\text{ref})}$  は変位の参照構造で、本稿では分子の平衡構造とする。変換行列  $\mathbf{L}$  はユニタリー行列で、

$$\mathbf{L}^{\dagger}\mathbf{L} = \mathbf{1},\tag{1.3}$$

従って、式(1.1)で運動エネルギー項は対角となる。 $V(\tilde{\mathbf{Q}})$ はBorn-Oppenheimer 近似のもとでの断熱ポテンシャルエネ ルギー曲面(Potential Energy Surface: PES)である。PES は 単一の電子状態であれば、電子基底状態に限らず、電子励 起状態でも良い。(ただし、電子励起状態では、カーブク ロッシングや非断熱遷移など、複数の電子状態が関与する 現象が多いため、電子励起状態への応用例は多くない。) PES を電子状態計算により数値的に求め、式(1.1)の振動 Schrödinger 方程式を解くことで、振動スペクトルが得られ る。しかし、現実的には、計算コストが極めて大きいこと が問題である。PES を愚直なグリッド法により生成する場 合, 各自由度に M 個のグリッド点を置くと, 全グリッド点 の数は $M^f$ で増え、莫大な数の電子状態計算が必要となる。 また、Schrödinger 方程式を数値的に解くコストもfに対し て急激にスケールする。そこで、物理的洞察に基づく適切 な近似を導入することで、十分な精度を保ちつつ自由度に 対するスケーリングを回避する計算手法が開発されてきた。

PES 生成において重要なアイディアは Carter ら  $^{3,4}$  により提案された  $^{n}$  モード結合表示( $^{n}$ -mode coupling representation:  $^{n}$ MR)である。 $^{n}$ MR では、PES をモード結合の次数で展開し、

$$V(\tilde{\mathbf{Q}}) = \sum_{i=1}^{f} V_i(\tilde{Q}_i) + \sum_{i>j}^{f} V_{ij}(\tilde{Q}_i, \tilde{Q}_j) + \cdots,$$

$$(1.4)$$

n 体項で打ち切る。Carter らは、nMR 展開の振る舞いは非 常によく、せいぜい n=4程度で十分な精度が得られるこ とを見出した。nMR-PES を数値的に求めるために必要なグ リッド点の数は $\sim_f C_n M^n$  程度であり、 $M^f$  と比較し劇的に 少ない。nMR 展開の有用性が分かると、グリッド点でのポ テンシャルエネルギーを電子状態計算で直接求める方法が すぐに提案された5-7。さらに、高次の結合項には低次項よ り小さいグリッドを用いる、電子状態計算の精度を下げる、 などの近似を用いることで計算コストを下げる方法が考案 された8-11。また、同じ結合次数でも、重要な結合項とそ うでない項に分け、精度を変える方法も考案された12-14。 この当時、電子相関レベルの精度が安価に得られる密度汎 関数法 (Density Functional Theory: DFT) が爆発的に普及し、 さらに計算機の高速化と低価格化が進んだことがこの研究 の追い風となった。現在では、数十原子分子に対する PES 生成がルーチンとなっている。2節では、PES生成に関連 するアイディアと技術を述べる。

式(1.1)の振動 Schrödinger 方程式は束縛状態を求めるという意味で電子状態理論とのアナロジーがある。そこで、電子状態理論で成功したフレームワーク,すなわち,平均場近似をゼロ次とし,量子多体理論により相関効果を取り込む方法が振動状態理論の文脈でも展開されてきた。出発点となる Vibrational Self-Consistent Field(VSCF)法  $^{15,16}$  では,全波動関数を  $^{15,16}$  では,全波動関数を  $^{15,16}$  では,全波動関数を  $^{15,16}$  で

$$\Psi_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{Q}}) \cong \Phi_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^{f} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{\mathcal{Q}}_i), \tag{1.5}$$

1モード関数は以下の VSCF 方程式により決定される,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \left\langle \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V(\tilde{\mathbf{Q}}) \middle| \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle \right] \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i) = \boldsymbol{\varepsilon}_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i).$$
(1.6)

式 (1.5), (1.6) は,系の状態が振動座標  $\{\tilde{Q}_i\}$  で表わされる振動モードに良く分離し,各振動モードは他の振動モードで平均化されたポテンシャルを感じて運動する,という描像を表している。VSCF法は,1モードの非調和性 (1MR-PES) を取り込んでおり,調和近似より進んだ方法だが,モード間結合を平均場的に扱うため,分光学的精度  $(<10\ cm^{-1})$  には至らない。モード間相関を露わに考慮するため,VSCF 解に対する種々の拡張法が提案されている。例えば,変分原理に基づく Vibrational Configuration Interaction (VCI)

法 <sup>17</sup>, 摂動論に基づく Vibrational Møller Plesset (VMP) 法 <sup>18</sup>, クラスター展開法に基づく Vibrational Coupled Cluster (VCC) 法 <sup>19</sup> である。これらの方法はレビューが出版されている <sup>20-22</sup>。最近では、多参照 SCF 法 <sup>23,24</sup> とその拡張 <sup>25,26</sup> が開発されている。我々は Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory (VQDPT) 法を提案した <sup>27,28</sup>。 VQDPT 法は、擬縮退状態を変分的に扱い、それ以外の状態を摂動的に取り込むことで、VMP 法の問題である共鳴状態の発散と VCI 法の問題である計算コストの増大を避け、精度と計算負荷のバランスの取れた手法である。3 節では、VSCF 法および post-VSCF 法の詳細を述べる。

式 (1.2) の振動座標には、従来、基準座標が用いられて きた。基準座標は荷重 Hessian 行列を対角化することで求 められる。

$$h_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_i},\tag{1.7}$$

$$\mathbf{c}^{\dagger}\mathbf{h}\mathbf{c} = \mathbf{k},\tag{1.8}$$

$$Q_i = \sum_{j=1}^{3N} c_{ji} \xi_j. \tag{1.9}$$

PES を平衡点の周りでの2次テイラー展開に近似すると、 振動ハミルトニアンは、

$$\hat{H}^{\text{harm}} = \sum_{i=1}^{f} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{k_{ii}}{2} Q_i^2 \right], \tag{1.10}$$

のように、各基準座標の調和振動子ハミルトニアンに分離 され、解析解が即座に得られる。従って、基準座標を用い て非調和性を扱うのは自然であり、通例であった。しかし、 対角化の性質上,基準座標は非局在化する傾向があり、そ れが大きな非調和結合項を生み出す場合がある。この問題 は古くから認識され、これを避けるため、局所座標に基づ く方法が80年代から90年初頭にかけて研究された<sup>29-31</sup>。 しかし、当時はPESが手に入らなかったこともあり、局所 座標の優位性は経験則の域に留まり、汎用的な理論として 確立しなかった。最近、大きな分子系が振動状態計算の ターゲットに入り、再び局所座標に注目が集まっている。 Bowman ら 32 は、1 つの水分子に局在化させた local normal mode を提案し、水クラスター、氷、バルク水へ応用してい る <sup>33-35</sup>。Jacob と Reiher<sup>36</sup> は、分子軌道を局在化するアルゴ リズム (Boys, Pipek-Mezey) とのアナロジーで、振動座標 を局在化する方法を提案した。さらに、局所座標を用いた 振動状態計算は基準座標よりも効率が良いことが示され た 37,38。このような成功例はあるものの、局所座標が基準 座標より必ず良いという理論的保証はない。問題の本質は, 今まで直感的に考えられてきた「良い」座標に、どのよう な物理的な意味を持たせ、どのように数学的に定義するか、 ということである。その1つの可能性として、我々は最適

化座標(Optimized Coordinates: oc) VSCF 法を提案した  $^{39}$ 。この方法では、式 (1.6) の VSCF 方程式において、1 モード関数だけでなく、式 (1.2) の変換行列を変分パラメータとして、両者を同時に最適化する。oc-VSCF 法では、振動ハミルトニアンの分離性が高まるように座標が決定される。興味深いことに、最適化座標では、基準座標と比較し、局所化する振動モードもあれば、非局在化したままの振動モードもある。最適化座標に基づく VCI, VCC, VQDPT (それぞれ oc-VCI $^{39}$ , oc-VCC $^{40}$ , oc-VQDPT $^{28}$ ) は、従来の基準座標よりも良いパフォーマンスを示す。4節では、最適化座標について述べる。

これまでに述べた PES 生成法と Schrödinger 方程式の解 法により, 孤立分子に対する振動状態を求めることが可能 になった。この技術を基盤として、凝縮相に対する振動状 態計算法を開発した。孤立分子と凝縮相の大きな違いは構 造揺らぎである。例えば、水などの極性分子は水素結合に より様々な構造パターンを取り、また、ポリペプチドのよ うに柔らかい分子はそれ自身が様々なコンフォメーション を取りうる。このような transient な構造の影響を考慮する ため、時間依存形式の振動状態理論が発展してきた<sup>41</sup>。従 来、振動スペクトルを与える相関関数を計算するため、古 典分子動力学(Molecular Dynamics: MD)計算から得られ た相関関数に量子補正を加える方法 42 や電場と分子振動数 を関連付けるマッピング関数 43,44 を用いる方法などが提案 されてきた。しかし、これらの方法では振動運動の量子性 が近似的にしか入っていない。また、注目する分子の PES、 すなわち、外場のもとでの電子状態の取り扱いが最終的な 精度を大きく左右する。例えば、Barone ら <sup>45,46</sup> は連続誘電 体モデル (Polarizable Continuum Model: PCM) により, Tavan と Mathias ら <sup>47</sup> は OM/MM 法により溶媒効果を取り 込み、溶質分子の振動スペクトルを計算する方法を提案し ている。このように PES を精度よく扱う方法は提案されて いるが、電子状態計算の計算負荷が大きいため、構造サン プリングが限定されてしまう。最近, 我々は振動運動の量 子性・PES の精度・サンプリングの効果をバランスよく取 り込める weight average 法を提案した 48。この方法では、ま ずMD 計算を実行し、得られたトラジェクトリーから主要 な transient 構造とその存在確率を計算する。次に、振動状 態計算により各構造の振動スペクトルを求め、最後に、重 み平均により全スペクトルを求める。5節では、MD法と 振動状態理論の組み合わせた、凝縮相の振動スペクトル計 算法について述べる。

近年、非調和性を考慮した振動状態計算法のパッケージ 化が進んでいる。パッケージ化により、専門家でないユー ザによる計算事例が増え、精度や効率に対する要求が高ま ることで、さらに理論やアルゴリズムの発展を促す正の フィードバックがかかる。すでに、GAUSSIAN などの主要 な量子化学計算プログラムには非調和振動計算が実装され ている。我々は振動状態計算用のプログラム SINDO を開発している。SINDO は量子化学計算プログラムとのインターフェースを備え、QFF や grid PES を生成することができ、それに基づく VSCF, VCI, VMP, VQDPT 計算、および基準座標、局所化座標、最適化座標などの座標変換ができる。6 節では、振動状態計算プログラムの実装と SINDO を簡単に紹介する。

## 2. 電子状態計算による非調和ポテンシャルの生成

#### 2.1 テイラー展開 PES

非調和ポテンシャルの代表的な関数形は平衡構造近傍におけるテイラー展開 PES である,

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{f} c_{ij} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k}^{f} c_{ijk} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k$$
$$+ \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l}^{f} c_{ijkl} \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k \tilde{Q}_l + \cdots, \tag{2.1}$$

ここで、展開係数は平衡構造における微分である,

$$c_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j}, \tag{2.2}$$

$$c_{ijk} = \frac{\partial^3 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j \partial \tilde{Q}_k}, \tag{2.3}$$

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^4 V}{\partial \tilde{Q}_i \partial \tilde{Q}_j \partial \tilde{Q}_k \partial \tilde{Q}_l}.$$
 (2.4)

1 次微分は平衡構造においてゼロになるため、式 (2.1) の 展開は 2 次から始まる。調和近似では、初項である 2 次項 だけを考慮する。 3 次以上の項が非調和項である。エネル ギー微分は電子状態理論で導出できるが、ほとんどのプロ グラムで実装されているのはせいぜい 2 次微分までである。 そこで、非調和項を数値微分により求める 5,49。解析 2 次微 分の数値微分により、3 次微分と 4 次微分は次式で得られる

$$c_{ijk} = \frac{\partial c_{ij}}{\partial \tilde{Q}_k} \cong \frac{c_{ij}(+\delta_k) - c_{ij}(-\delta_k)}{2\delta_k}, \tag{2.5}$$

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial \tilde{Q}_k \partial \tilde{Q}_l}$$

$$\cong \frac{c_{ij}(+\delta_k,+\delta_l)-c_{ij}(-\delta_k,+\delta_l)-c_{ij}(+\delta_k,-\delta_l)+c_{ij}(-\delta_k,-\delta_l)}{4\delta_k\delta_l}$$
(2.6

ここで、 $c_{ij}(+\delta_k)$  と  $c_{ij}(+\delta_k,+\delta_l)$  は平衡構造から  $\tilde{Q}_k$  方向あるいは  $\tilde{Q}_k$  と  $\tilde{Q}_l$  方向へずれた構造における 2 次微分である。ずれ幅は調和振動数  $\omega_k = \sqrt{2c_{kk}}$  により無次元化した量、

$$\delta_k = \sqrt{\frac{\omega_k}{\hbar}} \delta \tilde{Q}_k, \qquad (2.7)$$

を用いると数値微分が安定する。エネルギーがゆっくり上

がる低振動数の座標では大きな幅を取り、逆にエネルギーが急激に上がる高振動数の座標では小さな幅を取るようにスケールされるからである。実際には $\delta=0.5$ 程度が用いられる  $^{49}$ 。このように得られる 4次テイラー展開ポテンシャルを Quartic Force Field (OFF) と呼ぶ。

QFF を計算するには、平衡構造から様々な方向へずらした構造における Hessian が必要となる。その構造の総数は式 (2.5), (2.6) から,

$$N_{\text{QFF}} = 2f + 4 \binom{f}{2} = 2f^2,$$
 (2.8)

となる。すなわち、Hessian 計算の数が系のサイズの 2 乗に比例して増え、これは計算負荷の観点で好ましくない。そこで QFF を式(1.4)の nMR 形式に書き直す、

$$V^{\text{QFF}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \sum_{i=1}^{f} V_{i}^{\text{QFF}} + \sum_{i>j}^{f} V_{ij}^{\text{QFF}} + \sum_{i>j>k}^{f} V_{ijk}^{\text{QFF}} + \sum_{i>j>k>l}^{f} V_{ijkl}^{\text{QFF}},$$
(2.9)

ここで,

$$V_i^{\rm QFF} = \frac{c_{ii}}{2} \tilde{Q}_i^2 + \frac{c_{iii}}{3!} \tilde{Q}_i^3 + \frac{c_{iiii}}{4!} \tilde{Q}_i^4, \tag{2.10}$$

$$\begin{split} V_{ij}^{\text{QFF}} &= c_{ij} \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j + \frac{c_{iij}}{2} \, \tilde{Q}_i^2 \tilde{Q}_j + \frac{c_{ijj}}{2} \, \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j^2 \\ &+ \frac{c_{iiij}}{6} \, \tilde{Q}_i^3 \tilde{Q}_j + \frac{c_{iijj}}{4} \, \tilde{Q}_i^2 \, \tilde{Q}_j^2 + \frac{c_{ijjj}}{6} \, \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j^3, \end{split} \tag{2.11}$$

$$\begin{split} V_{ijk}^{\text{QFF}} &= c_{ijk} \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k + \frac{c_{iijk}}{2} \tilde{Q}_i^2 \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k \\ &+ \frac{c_{ijjk}}{2} \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j^2 \tilde{Q}_k + \frac{c_{ijkk}}{2} \, \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_j \tilde{Q}_k^2, \end{split} \tag{2.12}$$

$$V_{iikl}^{\text{QFF}} = c_{iikl} \tilde{Q}_i \, \tilde{Q}_i \tilde{Q}_k \tilde{Q}_l \,, \tag{2.13}$$

である。この展開で4体項を無視すると,4つのインデックスがすべて異なる4次微分は必要なくなり,式(2.10)-(2.12)に必要な4次微分は,

$$c_{ijkk} = \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial^2 \tilde{Q}_k} \cong \frac{c_{ij}(+\delta_k) + c_{ij}(-\delta_k) - 2c_{ij}}{\delta_k^2}, \tag{2.14}$$

により求められる。すなわち、式 (2.5) の 3 次微分と同じ点を用いて 4 次微分も求められる。この場合、必要な Hessian 計算の数は、

$$N_{\rm 3MR-OFF} = 1 + 2f,$$
 (2.15)

となり、系のサイズに対して線形になる。4 体項を無視する影響は一般に小さく、かつ、計算負荷を大幅に削減できることから、この近似は非常によく用いられる。4 体項を除いた QFF は 3MR-QFF $^{49}$  あるいは semi-diagonal QFF と呼ばれる。

同様の方法で、さらに高次のテイラー展開ポテンシャルを求めることが原理的には可能である。しかし、高階微分を数値的に求めるのは精度のコントロールが難しい。また、平衡構造から離れた場所で artificial な穴ができるなど、テイラー展開 PES は非物理的な振る舞いをすることがある。数値微分の精度と展開の収束半径に問題があるため、5次以上のテイラー展開 PES が実際に用いられることは稀である。より高精度な PES を得るには、グリッド法が用いられる。

#### 2.2 グリッド法による nMR-PES 生成

nMR-PES をグリッド表示するため、まず、nMR の展開項を考察しよう。1 体項は、 $\tilde{Q}_i$  のみを変数とし、他の座標を平衡構造に固定した PES の断面であり、

$$V_i = V(\dots, 0, \tilde{Q}_i, 0, \dots), \tag{2.16}$$

と書ける。以下,ゼロの座標を省略し,断面の変数となる 座標だけを表記すると、2,3モード結合項は,

$$V_{ij} = V(\tilde{Q}_i, \tilde{Q}_j) - V_i - V_j, \tag{2.17}$$

$$V_{ijk} = V(\tilde{Q}_i, \tilde{Q}_j, \tilde{Q}_k) - V_i - V_j - V_k - V_{ij} - V_{ik} - V_{jk},$$
(2.18)

となる。一般に、 $\mathbf{i}_n = (i_1, i_2, \dots, i_n)$  に対するnモード結合項は次の漸化式で表される $^{1,10}$ .

$$V_{i_n} = V(\tilde{Q}_{i_1}, \tilde{Q}_{i_2}, \dots, \tilde{Q}_{i_n}) - \sum_{i_1, \dots, i_n} V_{i_n},$$
 (2.19)

ただし、右辺第 2 項は  $\mathbf{i}_n$  の全ての部分インデックス  $\mathbf{i}_m$  に対する和を意味する。式(2.19)により、PES の n 次元断面から recursive に n モード結合項を生成できる。なお、式(2.19)で PES の 断 面 と し て QFF を 代入 する と、式(2.10) –(2.13)が導かれる。すなわち、この表式は nMR-QFF と一貫している。

グリッド法では、振動座標をグリッドに切り、PESの断面を求める。各振動座標をM個のグリッド点に区切ると、n次元断面を求めるには $M^n$ 個のグリッド点が必要である。PESの断面を全てのnモード結合の組み合わせに対して求めると、グリッド点の総数は、

$$N_{n\text{MR-Grid}} = \sum_{k=0}^{n} {f \choose k} M^k, \qquad (2.20)$$

となる。これらのグリッド点におけるエネルギーを電子状態計算により求め、補間法で内挿することで、グリッド表示の nMR-PES が生成される。(ただし、VSCF 計算において、ポテンシャル積分に全く同じグリッドを用いる場合、グリッド点におけるエネルギー値をそのまま用いるため内挿の必要はない。)以下では、このポテンシャルを nMR-grid PES と表記する。

グリッドの範囲と点数の決め方は、様々なアルゴリズムが提案されているが、振動波動関数や密度が張る空間をカバーするように決めるのが基本である。我々は Harmonic Oscillator Discrete Variable Representation(HO-DVR) $^{50,51}$ を用いている。HO-DVRでは、調和振動子波動関数、 $\left\{\chi_m^{(i)}(\tilde{Q}_i)\middle| m=0,1,\cdots,M-1\right\}$ 、による位置演算子に対する行列表現、

$$\tilde{Q}_{mn}^{(i)} = \left\langle \chi_{m}^{(i)} \middle| \tilde{Q}_{i} \middle| \chi_{n}^{(i)} \right\rangle = \delta_{nm-1} \sqrt{\frac{m\hbar}{2\omega_{i}}}, \tag{2.21}$$

を対角化することで、その固有値がグリッド点となる。これは、量子数 (M-1) までの調和振動子波動関数が張る空間をカバーする。

Grid PES は QFF よりも安定で高精度である。グリッドの範囲内では、エネルギーを内挿しているため、QFF で問題となる非物理的な振る舞いは起こらない。また、M点のグリッドは (M-1) 次の多項式に相当し、テイラー展開の5次以上の高次項を容易に取り込める。一方、グリッド法の問題は計算コストである。式(2.20)から、グリッド点の数は $\sim f^n$  で増加する。Table 1 に示すように、非常に多くのグリッド点で電子状態計算を実行する必要がある。現実的には、10 原子分子では 3MR-grid PES、30 原子分子では 2MR-grid PES が限界である。

**Table 1.** The number of grid points needed for generating *n*MR-grid PES when 10 points are used for every vibrational coordinates.

Num. of	n			
atoms	1	2	3	4
3	31	331	1,331	
5	91	3,691	87,691	1,347,691
10	241	27,841	2,051,841	108,311,841
30	841	349,441	95,633,441	19,390,643,441

#### 2.3 Multiresolution 法

nMR-PES では、n 次より高次の結合項を無視するが、n 次以下の結合項は等しく扱われる。しかし、n 次までの結合項も、次数とともに結合項の重要性は下がると期待される。また、同じ次数でも、より重要な項とそうでない項があると考えられる。例えば、空間的に離れた振動モードや振動数が大きく異なるモードの間の結合は、他よりも弱いと考えるのが自然である。従って、結合項ごとに精度を変え、重要な結合項は高精度な方法で求め、弱い結合項はより近似的な方法で求めることで、大幅な効率化が得られるはずである。この着想に基づき、我々は multiresolution 法を提案した 10 。

まず、各結合項を異なる精度で求める方法を考える。ある結合項 $\mathbf{i}_n$ を精度(resolution) $R^{\mathbf{i}_n}$ で求めたいとする。ここで言う精度とは、電子状態理論のレベルだけでなく、関数形(テイラー展開、グリッド PES)の精度も含む、複合

的な意味での精度である。 $R^{\mathbf{i}_n}$ の精度で PES の断面を求めると、式(2.19)により、精度  $R^{\mathbf{i}_n}$ の結合項が得られる、

$$V_{\mathbf{i}_{n}}^{R_{\mathbf{i}_{n}}} = V^{R_{\mathbf{i}_{n}}}(\tilde{Q}_{i_{1}}, \tilde{Q}_{i_{2}}, \cdots, \tilde{Q}_{i_{n}}) - \sum_{\mathbf{i}_{m} \in \mathbf{i}_{n}} V_{\mathbf{i}_{m}}^{R_{\mathbf{i}_{n}}}. \tag{2.22}$$

なお、この時、結合項 $\mathbf{i}_n$ の部分にあたる結合項 $\mathbf{i}_m$ も  $R^{\mathbf{i}_m}$ の 精度で同時に求まる。式(2.22)により、全ての結合項を望む精度で求め、足し合わせることで、nMR-PES を構築できる、

$$\begin{split} V^{n\text{MR}}(\tilde{\mathbf{Q}}) &= \sum_{i=1}^{f} V_{i}^{R_{i}}(\tilde{Q}_{i}) + \sum_{i>j}^{f} V_{ij}^{R_{ij}}(\tilde{Q}_{i}, \tilde{Q}_{j}) + \cdots \\ &+ \sum_{i}^{f} V_{i_{n}}^{R_{i_{n}}}(\tilde{Q}_{i_{1}}, \tilde{Q}_{i_{2}}, \cdots, \tilde{Q}_{i_{n}}). \end{split} \tag{2.23}$$

式 (2.22), (2.23) から、様々な精度の結合項を自在に組み合わせることができる。例えば、1 体項から 4 体項まで、結合次数とともに徐々にグリッドを小さくした時(Table 2),全グリッド点の数は Table 1 と比較し格段に数が減る。また、高精度な電子相関理論を 1 体項に用い、DFT や半経験的な手法を高次項に用いることもできる。QFF や grid PES に限らず、どのような関数形でも、式 (2.22) から結合項を求めることができる。

**Table 2.** The number of grid points needed for generating nMR-grid PES when the number of grid points for each coordinate is set to M = 10, 8, 6, and 4 for the n-dimensional section of the PES with n = 1, 2, 3, and 4, respectively.

Num. of	n			
atoms	1	2	3	4
3	31	223	439	
5	91	2,395	20,539	52,795
10	241	17,905	455,089	3,175,345
30	841	223,945	20,805,289	514,757,545

次に、 $R^{i_n}$ をどのように決めるかを考える。これは強く結合する項と、そうでない項をどう見分けるか、という問いと同等である。ここで難しいのは、結合項を求める前に、その項が重要かどうかを"予想"しなければならない点である。例えば、Pele と Gerber<sup>13</sup> は基準座標で動く原子群の重なりを指標とすることを提案し、それが大きい時に結合項も大きいことを示した。この指標は調和近似から簡便に得られ、かつ非常に大きな系では有効と考えられる。一方、我々の経験では、QFF(特に 3MR-QFF)は比較的容易に生成可能で、かつ、多くの振動モードを十分な精度で計算できる。QFFで不十分なのは、水素結合などの強い相互作用に晒され、強い非調和性を持つ振動モードである(但し、多くの場合、そういうモードにサイエンティフィックな興味がある)。従って、我々は、非調和 PES を基本的に QFFで表現し、不足をグリッド法で改善する、という戦略が良

いと考えている。このスキームを実装するため、QFF 係数からモード結合強度(Mode Coupling Strength: MCS)を見積もる方法を提案した <sup>14</sup>。

MCS は、調和近似をゼロ次、非調和項を摂動とする摂動 論を考え、各結合項が基本振動数へ寄与する大きさを近似 的に示すものである。2 モード結合強度は、

$$\eta_{ij} = \eta_{iii}^{(1)} + \eta_{iii}^{(2)} + \eta_{iiii}^{(2)} + \eta_{iiii}^{(2)} + \eta_{iiii}^{(2)}, \tag{2.24}$$

と書かれ、 $\eta_{iii}^{(1)}$ は1次摂動から得られ、

$$\eta_{iijj}^{(1)} = \frac{c_{iijj}}{4} \left( \frac{\hbar}{2\omega_i} \right) \left( \frac{\hbar}{2\omega_i} \right), \tag{2.25}$$

 $\eta_{iii}^{(2)}$ と $\eta_{iiii}^{(2)}$ は2次摂動から得られる,

$$\eta_{ijj}^{(2)} = \frac{c_{ijj}^2}{\hbar |\omega_i - 2\omega_j|} \left(\frac{\hbar}{2\omega_i}\right) \left(\frac{\hbar}{2\omega_j}\right)^2, \tag{2.26}$$

$$\eta_{ijjj}^{(2)} = \frac{c_{ijjj}^2}{2\hbar} \left( \frac{3}{|\omega_i - \omega_j|} + \frac{2}{|\omega_i - 3\omega_j|} \right) \left( \frac{\hbar}{2\omega_i} \right) \left( \frac{\hbar}{2\omega_j} \right)^3. \quad (2.27)$$

式 (2.25) – (2.27) には、分子に QFF 係数がある。 QFF 係数は、ポテンシャルの微分値であるから、物理的には、ある振動モードの方向へ原子が動いた時、別の振動モードの方向へ誘起される力を表している。すなわち、振動モード間の距離が近く、運動に重なりが多い時、MCS は大きくなる。また、式 (2.26)、(2.27) は、分母にエネルギー差がある。これは、振動モードの共鳴効果を考慮している。調和振動数が近い時  $(\omega_i \sim \omega_j)$  だけでなく、1:2、1:3 のパターンの共鳴において MCS は大きくなる。文献 14 では、3 モード結合強度も同様に導出されている。 MCS により結合項の重要性を見積もり、MCS が閾値より大きい結合項をグリッド法により求めることで、nMR-PES を効率よく生成できる。

## 2.4 PES 生成の実際

これまで述べたように、PES 生成では非常に多くの点でエネルギー、Gradient、Hessian 計算が必要となる。計算点を可能な限り減らすため、グリッドサイズを少しずつ大きくしながら振動状態計算を実行し、振動数や振動波動関数(密度)が収束するまで繰り返す方法が研究されていた。しかし、近年、並列計算機が発展・普及したことで、PES 生成の具体的手順は大きく変わってきている。前述のPES 生成と振動状態計算をカップルさせるアルゴリズムでは、グリッド点が徐々に広がるため、並列性があまりない。それよりも、グリッド点を一度に大量に決めた方が並列計算機との相性がよい。1万個のグリッド点でも、1万台の計算機に割り振れば、実時間として1回のエネルギー計算で、全グリッド点を計算できる。現状では、1万台という数字は極端かもしれないが、10年後はどうだろうか。少なくともこの方向へ計算機が発展することは確実である。

このような状況から、最近、我々は以下の手順を採用している。まず、エネルギー最小化により平衡構造を求めた後、3MR-QFFと1MR-grid PESを作成する。解析 2 次微分が手に入る電子状態計算を用いると、3MR-QFFは 2f+1回の Hessian 計算で生成できる。1MR-grid PES の構築にはf M回(M=10 程度)のエネルギー計算が必要である。次に、得られた 3MR-QFFの係数から、結合項に対する MCS を計算し、重要な 2MR、3MR 結合項をグリッド法により生成する。2MR-、3MR-grid PES には、1MR-grid PES よりも小さいグリッド(M=6 程度)を用いる。Grid PES を選択する閾値は MCS = 1.0 cm $^{-1}$  程度が良い。但し、ここではグリッド点が非常に多くなるため、計算資源との兼ね合いで閾値を 10-50 cm $^{-1}$  まで上げることも多い。この手順は 2 ステップに分かれているが、各ステップでグリッド点がまとめて決まるため、並列計算には向いている。

電子状態計算にはDFTを用いる。DFT 汎関数の選択には注意が必要である。一般に pure 汎関数は振動数を低く算出し、スケールしない調和振動数が実験に近いところにあるため、非調和計算の結果は実験との一致がむしろ悪くなる傾向にある。一方、hybrid 汎関数(B3LYP など)を double-zeta polarization レベルの基底関数とともに使うことで、20 – 50 cm<sup>-1</sup> 程度の精度が期待できる。長距離補正や分散力補正は、理論としては改善しているはずだが、実験スペクトルとの一致が良くなるとは限らない。一方、1MR-grid PESだけでも高精度な電子相関理論(CCSD(T)-F12 など)を用いると、計算コストをあまりあげることなく、実験との一致は格段に良くすることができる。

#### 3. 振動 Schrödinger 方程式の一般解法

## 3.1 Vibrational Self-Consistent Field 法

VSCF 法は、全波動関数を1モード関数の直積で表し、1モード関数を変分的に求める方法である。全波動関数とエネルギーは以下のように表される、

$$\Phi_{\mathbf{n}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^{f} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i), \tag{3.1}$$

$$\begin{split} E_{\mathbf{n}} &= \left\langle \Psi_{\mathbf{n}} \right| - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \frac{\partial^{2}}{\partial \tilde{Q}_{i}^{2}} + V^{n \text{MR}}(\tilde{\mathbf{Q}}) \Big| \Psi_{\mathbf{n}} \Big\rangle \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \left\langle \phi_{n_{i}}^{(i)} \Big| \frac{\partial^{2}}{\partial \tilde{Q}_{i}^{2}} \Big| \phi_{n_{i}}^{(i)} \Big\rangle + \left\langle V^{n \text{MR}} \right\rangle_{\mathbf{n}}. \end{split} \tag{3.2}$$

1モード関数が規格直交系であることを拘束条件とし、 Lagrange 未定乗数法により VSCF 方程式が導出できる、

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \bar{V}_i(\tilde{Q}_i) \right] \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i) = \varepsilon_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i). \tag{3.3}$$

ここで、 $\bar{V}_i(\tilde{Q}_i)$  は i 番目の振動モード以外の振動モードで nMR-PES を積分した平均場である。

$$\overline{V}_{i}(\tilde{Q}_{i}) = \left\langle \prod_{j \neq i}^{f} \phi_{n_{j}}^{(j)} \middle| V^{nMR}(\tilde{\mathbf{Q}}) \middle| \prod_{j \neq i}^{f} \phi_{n_{j}}^{(j)} \right\rangle. \tag{3.4}$$

全エネルギーのポテンシャル項と平均場はf次元の多次元積分だが、nMR-PES を用いるとn次元積分の和に書き直せる.

$$\langle V^{nMR} \rangle_{\mathbf{n}} = \sum_{i=1}^{f} \langle \phi_{n_{i}}^{(i)} | V_{i} | \phi_{n_{i}}^{(i)} \rangle + \sum_{i>j}^{f} \langle \phi_{n_{i}}^{(i)} \phi_{n_{j}}^{(j)} | V_{ij} | \phi_{n_{i}}^{(i)} \phi_{n_{j}}^{(j)} \rangle + \cdots$$

$$+ \sum_{i_{i} > \dots > i_{n}}^{f} \langle \prod_{m=1}^{n} \phi_{n_{i_{m}}}^{(i_{m})} | V_{i_{i}i_{2} \dots i_{n-1}} | \prod_{m=1}^{n} \phi_{n_{i_{m}}}^{(i_{m})} \rangle,$$

$$(3.5)$$

$$\overline{V}_{i}(\tilde{Q}_{i}) = V_{i} + \sum_{j \neq i}^{f} \left\langle \phi_{n_{j}}^{(j)} \middle| V_{ij} \middle| \phi_{n_{j}}^{(j)} \right\rangle + \cdots 
+ \sum_{j_{j} > \dots > j_{n-1}}^{f} \left\langle \prod_{m=1}^{n-1} \phi_{n_{j_{m}}}^{(j_{m})} \middle| V_{ij,j_{2} \cdots j_{n-1}} \middle| \prod_{m=1}^{n-1} \phi_{n_{j_{m}}}^{(j_{m})} \right\rangle + \text{const.}$$
(3.6)

VSCF 法は 70 年代後半に提案されているが、nMR-PES が 導入され、ポテンシャル積分の次元が落ちたことで、多原子分子に対して実用的な方法になった。nMR-PES は PES 生成だけでなく、振動 Schrödinger 方程式の解法においても画期的なアイディアであった。

VSCF 方程式を解くには、1 モード関数を基底関数 (調和 振動子波動関数) で展開し、行列形式に書き直す。

$$\left|\phi_{n_i}^{(i)}\right\rangle = \sum_{m=1}^{M} c_{n_i m}^{(i)} \left|\chi_m^{(i)}\right\rangle,\tag{3.7}$$

$$\mathbf{h}^{(i)}\mathbf{c}^{(i)} = \varepsilon^{(i)}\mathbf{c}^{(i)}.\tag{3.8}$$

$$h_{mn}^{(i)} = \left\langle \chi_m^{(i)} \middle| -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \overline{V}_i(\tilde{Q}_i) \middle| \chi_n^{(i)} \right\rangle. \tag{3.9}$$

式 (3.7) で、M は基底関数の数で、本稿では、全ての振動モードで等しく M 個とする。この表式に基づき、以下の手順で方程式を解く:

- 1. 初期値として,調和振動子波動関数( $\mathbf{c}^{(i)} = \mathbf{1}$ )を与える。
- 2. 全エネルギーと各モードの平均場を求める。
- 3. 各モードに対し,式 (3.9) の Hamiltonian 行列を求め, 対角化する。
- 4. 展開係数をアップデートし、ステップ 2 へ戻る。このループを全エネルギーあるいは密度が収束するまで繰り返す。多くの場合、この繰り返し計算は振る舞いが良く、単純に係数行列を更新するだけで、約 20 回前後で 10<sup>-5</sup> cm<sup>-1</sup> まで収束する。この点は、アップデートに洗練されたアルゴリズムが必要な電子状態計算(Hartree-Fock 法やKohn-Sham 法)とは事情が異なる。

VSCF 計算は、通常、基底状態 (n=0) をターゲットと

して実行する。式 (3.8) から分かるように、VSCF 計算が収束した時、基底状態だけでなく、量子数 (M-1) までの励起状態に対応する 1 モード関数も同時に求まる。これらの関数を用いて、次の VSCF 配置関数を構築できる、

$$|\mathbf{p}\rangle = \Phi_{\mathbf{p}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^{f} \phi_{p_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i).$$
 (3.10)

以下の述べる post-VSCF 法では、VSCF 配置関数を用いて、より精度の高い理論へ展開する。

#### 3.2 Vibrational Configuration Interaction 法

VCI 法では、全波動関数を VSCF 配置関数の線形結合で表す。

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VCI}}\right\rangle = \sum_{\mathbf{p}} C_{\mathbf{p}\mathbf{n}} \left|\mathbf{p}\right\rangle.$$
 (3.11)

展開係数とエネルギーは、ハミルトニアン行列を作成し、 対角化することで得られる。

$$H_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = \left\langle \mathbf{p}' \middle| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{f} \frac{\partial^{2}}{\partial \tilde{Q}_{i}^{2}} + V^{nMR}(\tilde{\mathbf{Q}}) \middle| \mathbf{p} \right\rangle, \tag{3.12}$$

$$HC = EC. (3.13)$$

式 (3.11) に用いられる配置関数の数は、式 (3.13) の行列の次元となり、CI 次元と呼ばれる。式 (3.11) の展開に、全ての可能な VSCF 配置関数を用いると、現在の基底関数が張る関数空間における厳密解が得られる。これを full VCI と呼ぶ。一方、対角化の計算コストは CI 次元の 3 乗に比例し、また、ハミルトニアン行列を計算するコストも CI 次元とともに大きくなる。そのため、コストと精度のバランスが取れるよう VSCF 配置関数を選ぶ必要があり、その選び方によって VCI 法にはいくつかのバリエーションがある。

VCI[m] では、同時に励起する振動モードの数を m 個以下に制限する。各振動モードを量子数 (M-1) まで励起すると、VCI[m] の CI 次元は、

$$N^{\text{VCI}[m]} = \sum_{l=0}^{m} {f \choose l} (M-1)^{l}, \qquad (3.14)$$

となる。Full CI は全ての振動モードを励起するので、VCI[f] と等価であり、その CI 次元は、

$$N^{\text{Full-VCI}} = \sum_{l=0}^{f} {f \choose l} (M-1)^{l} = M^{f}, \qquad (3.15)$$

である。さらに、励起する量子数を k 以下、すなわち、

$$\sum_{i=1}^{f} p_i \le k,\tag{3.16}$$

を満たす配置関数に制限する方法を VCI[m]-(k) と呼ぶ。 VCI[m]-(k) の CI 次元は、

$$N^{\text{VCI}[m]-(k)} = \sum_{l=0}^{m} {f \choose l} {k \choose l}, \tag{3.17}$$

となる。一方、励起する振動モードの数に制限を設けず、式 (3.16) のみを制限とする方法を VCI-(k) と呼ぶ。これは、VCI[k]-(k) と等価であるから、

$$N^{\text{VCI}-(k)} = \sum_{l=0}^{k} {f \choose l} {k \choose l}, \tag{3.18}$$

となる。

このような VSCF 配置関数の選び方は、ポテンシャルの 行列要素に対する考察に基づいている。

$$V_{\mathbf{p}\mathbf{0}} = \langle \mathbf{p} | V(\tilde{\mathbf{Q}}) | \mathbf{0} \rangle. \tag{3.19}$$

ここで、ポテンシャルとしてnMR-PES を用いると、pがn より多くの振動モードを励起した配置の場合、行列要素はゼロになる。一方、ポテンシャルとしてk次のテイラー展開 PES を用い、VSCF 波動関数が調和振動子の配置関数と大きく変わらないと仮定すると、pがkより多くの量子数を励起した配置の場合、行列要素はゼロと近似できる。従って、励起するモード数と量子数でVSCF 配置関数を制限するのは理にかなっている。

とはいえ、VCI[m]-(k) は、基底状態を参照とした配置関数の選び方となっており、励起状態を参照していないことに注意が必要である。振動スペクトルを計算するには、基底状態だけでなく、励起状態も必要である。式(3.13)の対角化により、両者を同時に求める場合、基底状態と励起状態のバランスを取るため、配置選択のパラメータ m と k を大きく取る必要がある。例えば、PES として 3MR-QFFを用いると、基底状態は VCI[3]-(4) 程度で収束するが、基音も収束させるには VCI[4]-(5)、倍音・結合音まで考慮するとさらに大きな CI 空間が必要となる。 VCI 法は数値的に安定で信頼性の高い方法だが、Table 3 に示すように、CI 次元は原子数とともに急激に大きくなるため、適用範囲は 10 原子程度に留まる。

**Table 3.** CI dimension of VCI[m] and VCI[m]-(6), (m = 3, 4).

Num. of atoms	VCI[3] <sup>1</sup>	VCI[4] <sup>1</sup>	VCI[3]-(6)	VCI[4]-(6)
3	1,331		84	
5	87,691	1,347,691	2,275	4,165
10	2,051,841	108,311,841	44,765	204,155
15	9,213,491	831,723,491	194,130	1,427,895

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> *M* is set to 11

## 3.3 Vibrational Møller Plesset 法

VMP 法は以下の分割に基づく摂動論である.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{f} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \overline{V}_i(\tilde{Q}_i) \right], \tag{3.20}$$

$$\Delta = \hat{H} - \hat{H}_0 = V^{nMR} - \sum_{i=1}^{f} \overline{V}_i, \tag{3.21}$$

ただし、 $\hat{H}$  は全振動ハミルトニアンである。この時、状態  $\mathbf{p}$  に対するゼロ次エネルギーと 1 次補正エネルギーは、

$$E_{\mathbf{p}}^{(0)} = \langle \mathbf{p} | \hat{H}_0 | \mathbf{p} \rangle = \sum_{i=1}^{f} \varepsilon_{p_i}^{(i)}, \tag{3.22}$$

$$E_{\mathbf{p}}^{(1)} = \langle \mathbf{p} | \Delta | \mathbf{p} \rangle, \tag{3.23}$$

となり、1次摂動のエネルギーは、

$$E_{\mathbf{p}}^{(0+1)} = \langle \mathbf{p} | \hat{H}_0 + \Delta | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{p} \rangle, \tag{3.24}$$

となる。これは、 $\mathbf{p}$  が VSCF 計算のターゲット状態(通常 は基底状態)であれば、VSCF エネルギーである。従って、 VSCF より高い精度が得られるのは 2 次摂動のエネルギーは、

$$E_{\mathbf{p}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{q} \neq \mathbf{p}} \frac{\langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \hat{H} | \mathbf{p} \rangle}{E_{\mathbf{p}}^{(0)} - E_{\mathbf{q}}^{(0)}}, \tag{3.25}$$

$$E_{\mathbf{p}}^{\text{VMP2}} = E_{\mathbf{p}}^{(0+1)} + E_{\mathbf{p}}^{(2)}, \tag{3.26}$$

となる。この方法を提案した Gerber らは correlation corrected VSCF(cc-VSCF)<sup>18</sup> と名付けたが、最近では Christiansen<sup>52</sup> にならい VMP2 法 (*n* 次摂動を VMP*n* 法) と呼ばれることが多い。本稿では、VMP2 法と呼ぶ。

式 (3.25) を書き換えるため、VSCF 配置  $\mathbf{p}$  を参照として、i 番目の量子数  $p_i$  を  $q_i$  へ (脱) 励起した VSCF 配置を、

$$\left|\mathbf{p}_{p_{i}}^{q_{i}}\right\rangle = \left|p_{1}\cdots q_{i}\cdots p_{f}\right\rangle,$$
 (3.27)

と表記する。同様に、2、3、 $\cdots$ 、l 個の振動モードを(脱)励起した VSCF 配置を次のように表記する.

$$\left|\mathbf{p}_{p_{l}p_{j}}^{q_{l}q_{j}}\right\rangle,\left|\mathbf{p}_{p_{l}p_{j}p_{k}}^{q_{l}q_{l}q_{k}}\right\rangle,\cdots,\left|\mathbf{p}_{\mathbf{p}_{t_{l}}}^{\mathbf{q}_{t_{l}}}\right\rangle.$$
 (3.28)

この時,式(3.25)は次のように書き直せる,

$$E_{\mathbf{p}}^{(2)} = \sum_{i} \sum_{q_{i} \neq p_{i}} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{p_{i}}^{q_{i}} \middle| \hat{H} \middle| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{p_{i}}^{q_{i}}} + \sum_{l=2}^{f} \sum_{\mathbf{i}_{i}} \sum_{\mathbf{q}_{i_{l}} \neq \mathbf{p}_{i_{l}}} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}} \middle| V^{nMR} \middle| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}}},$$

$$(3.29)$$

ただし,

$$\delta \varepsilon_{p_i}^{q_i} = \varepsilon_{p_i}^{(i)} - \varepsilon_{q_i}^{(i)}, \tag{3.30}$$

$$\delta \varepsilon_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}} = \sum_{l'=1}^{l} (\varepsilon_{p_{i_{l'}}}^{(i_{l'})} - \varepsilon_{q_{i_{l'}}}^{(i_{l'})}), \tag{3.31}$$

である。式 (3.29) の右辺第 2 項で、2 モード以上の(脱)励起配置に対するハミルトニアン行列要素がポテンシャルに対する行列要素となるのは、運動エネルギー項が 1 モード演算子で、1 モード(脱)励起配置にしか寄与しないためである。nMR-PES は最大でn 体の結合項しかないことから、式 (3.29) は次のように書き直せる、

$$E_{\mathbf{p}}^{(2)} = \sum_{i} \sum_{q_{i} \neq p_{i}} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{p_{i}}^{q_{i}} \middle| \hat{H} \middle| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{p_{i}}^{q_{i}}} + \sum_{l=2}^{n} \sum_{\mathbf{i}_{i}} \sum_{\mathbf{q}_{l_{i}} \neq \mathbf{p}_{l_{i}}} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{\mathbf{p}_{l_{i}}}^{\mathbf{q}_{l_{i}}} \middle| V^{nMR} \middle| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{\mathbf{p}_{l_{i}}}^{\mathbf{q}_{i}}},$$
(3.32)

すなわち、(n+1)個以上の振動モードを(脱)励起した VSCF 配置は VMP2 エネルギーに寄与しない。従って、 VMP2 法の状態和に寄与する VSCF 配置の総数は、

$$N^{\text{VMP2}} = \sum_{l=0}^{n} {f \choose l} (M-1)^{l}, \tag{3.33}$$

である。式 (3.14) と比較すると分かるように, これは VCI[n] の配置数と同数である。

**Table 4.** The number of VSCF configurations in the sum over states in VMP2 and VMP2-(4).

Num of atoms	VMP2 <sup>1</sup>	VMP2-(4) <sup>2</sup>
5	1,347,691	715
10	108,311,841	20,475
15	831,723,491	123,410
20	3,187,457,641	424,270

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Using 4MR-PES and M = 11.

我々は式 (3.32) の状態和をさらに制限する VMP2-(k) 法を提案した  $^{53}$ 。nMR-PES をテイラー展開に直した時、せいぜい k 次程度であったとすると、

$$\lambda_{\mathbf{q}_{i_{l}}\mathbf{p}_{i_{l}}} = \sum_{l'=1}^{l} \left| q_{i_{l'}} - p_{i_{l'}} \right| > k, \tag{3.34}$$

となる VSCF 配置に対して,

$$\left\langle \mathbf{p}_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}} \middle| V^{nMR} \middle| \mathbf{p} \right\rangle \approx 0,$$
 (3.35)

と近似する。この近似に基づき、VMP2 の状態和に寄与する VSCF 配置を  $\Delta_{\mathbf{q}_0,\mathbf{p}_0} \leq k$  を満たす配置に制限する、

$$E_{\mathbf{p}}^{(2)} = \sum_{i} \sum_{\lambda_{q_{ip}} \leq k} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{p_{i}}^{q_{i}} \left| \hat{H} \right| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{p_{i}}^{q_{i}}} + \sum_{l=2}^{f} \sum_{\mathbf{i}_{i}} \sum_{\lambda_{\mathbf{q}_{i_{l}}, \mathbf{p}_{l_{l}}} \leq k} \frac{\left| \left\langle \mathbf{p}_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}} \left| V^{n \text{MR}} \right| \mathbf{p} \right\rangle \right|^{2}}{\delta \varepsilon_{\mathbf{p}_{i_{l}}}^{\mathbf{q}_{i_{l}}}},$$

$$(3.36)$$

この方法を VMP2-(k) と呼ぶ。VMP2-(k) における状態和の配置数は、

$$N^{\text{VMP2-}(k)} = \sum_{l=0}^{n} {f \choose l} {k \choose l}, \tag{3.37}$$

となる。これは VCI[n]-(k) と同数である。VMP2-(k) 法では、ターゲットとする状態 p を参照として VSCF 配置が決められているのがポイントである。すなわち、各状態に対して、同じレベルで VSCF 配置が考慮されており、基底状態と励起状態でバランスが取れている。そのため、状態間のエネルギー差に対する誤差は k=4 で 1 cm $^{-1}$  程度まで速やかに収束する。 $Table\ 4$  に示すように、4MR-PES のもとで 4 モード励起まで考慮しても、VMP2-(4) における VSCF 配置の総数は 20 原子分子で十万のオーダである。従って、VMP2-(4) 法は数十原子の多原子分子にも容易に適用できる。

#### 3.4 Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory

VMP2 法は精度と計算効率のバランスが取れた有力な手法である。しかし、式(3.25)から明らかなように、状態和の中にターゲットとする配置 $\mathbf{p}$ とエネルギー的に近接する配置 $\mathbf{q}$ があると、摂動展開は発散する。実は、分子振動の問題では、分子が様々な振動数の振動モードを持つため、VMP2 エネルギーの発散は頻繁に起こる。例えば、水素伸縮振動の振動数は、水素原子の質量が軽いため、高波数側の3,000 cm $^{-1}$  辺りにあり、一方、より重い原子の伸縮振動モードや変角振動モードは1,500 cm $^{-1}$  に辺りにある。従って、水素伸縮モードが1量子励起した状態(基音)と低波数側の振動モードが2量子励起した状態(倍音・結合音)のエネルギー準位は近い。Figure 1 に振動モードiの基音と振動モードjの倍音、あるいは振動モードk,lの結合音が共鳴するスキームを示す。このように量子数が1:2の共鳴をFermi 共鳴と呼ぶ。一般に、分子振動の振動数は500 -

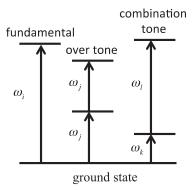


Figure 1. Schematic illustration of Fermi resonance.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Using 4MR-PES.

4,000 cm<sup>-1</sup> までの広範囲にわたる。従って、水素伸縮振動は、Fermi 共鳴に限らず、1:3 や1:4 の共鳴が起こりうる。また、1,500 cm<sup>-1</sup> 付近の振動状態もより低波数の振動モードの励起状態と共鳴しうる。さらに、単結合周りの torsion 運動や分子間振動などはその振動数が  $100 \text{ cm}^{-1}$  以下になり、あらゆるところに共鳴状態を引き起こす。

VQDPT 法は共鳴状態による発散を避けるよう VMP 法を拡張した方法である  $^{27,28}$ 。まず、VSCF 配置関数で構成される関数空間をターゲット配置と擬縮退する配置で構成される P 空間とその補空間 Q に分割する。この時、擬縮退摂動論により、P 空間で構成されるハミルトニアン行列に Q 空間の影響を摂動的に取り込んだ有効ハミルトニアンを導出できる。1 次と 2 次摂動の表式は、

$$H_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}^{(0+1)} = \langle \mathbf{p}' | \hat{H} | \mathbf{p} \rangle, \tag{3.38}$$

$$H_{\mathbf{p'p}}^{(2)} = \langle \mathbf{p'} | \hat{H} | \mathbf{p} \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \in \mathcal{Q}} \left( \frac{1}{E_{\mathbf{p'}}^{(0)} - E_{\mathbf{q}}^{(0)}} + \frac{1}{E_{\mathbf{p}}^{(0)} - E_{\mathbf{q}}^{(0)}} \right) \langle \mathbf{p'} | \hat{H} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \hat{H} | \mathbf{p} \rangle,$$
(3.39)

となる。ただし、 $\mathbf{p}$  と  $\mathbf{q}$  はそれぞれ P 空間と Q 空間の成分である。VQDPT2 法では、式(3.39)の有効ハミルトニアンを構築し、対角化することで、固有エネルギーと波動関数が得られる、

$$\mathbf{H}^{(2)}\mathbf{C} = \mathbf{EC},\tag{3.40}$$

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VQDPT2}}\right\rangle = \sum_{\mathbf{p}\in P} C_{\mathbf{p}\mathbf{n}} \left|\mathbf{p}\right\rangle.$$
 (3.41)

式(3.41)のように、波動関数をP空間成分の線形結合で表わすことで、共鳴による強い混合を表現する。一方、Q空間成分からの比較的弱い相互作用は、式(3.39)の右辺第2項の摂動補正項として考慮する。ターゲット配置と擬縮退する状態がない場合、VQDPT2 法はVMP2 法となる。実際の計算には、P空間とQ空間を構成するVSCF配置

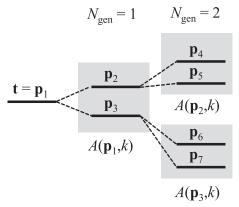


Figure 2. Illustration of P space construction algorithm.

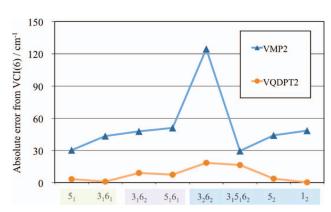
を決定しなければならない。以下にその概略を示す。詳細は文献  $^{27,28}$  を参照されたい。まず、ターゲット配置  $^{t}$  から量子数変化が  $_{t}$  以下となる VSCF 配置の集合を定義する.

$$A(\mathbf{t},k) = \{\mathbf{t'} \mid 1 \le \lambda_{\mathbf{t}\mathbf{t'}} \le k\}. \tag{3.42}$$

次に、 $A(\mathbf{t},k)$ の中から  $\mathbf{t}$  と擬縮退している VSCF 配置を探す。擬縮退しているかどうかの判定は、ゼロ次エネルギーのエネルギー差と  $\mathbf{t}$  次摂動( $\mathbf{t}$  = VCI 計算)により配置関数がどの程度混ざるかを基準にする。こうして選ばれた配置に対し、同じ操作を繰り返す。 Figure  $\mathbf{t}$  にこれを模式的に示す。  $\mathbf{t}$  ターゲット配置  $\mathbf{t}$  に擬縮退する配置として  $\mathbf{t}$   $\mathbf{t}$  の中から探す。配置をそれぞれ  $\mathbf{t}$   $\mathbf{t}$ 

$$Q_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} = A'(\mathbf{p}, k) \cap A'(\mathbf{p}', k). \tag{3.43}$$

ただし、A' はP 空間成分を除くことを意味する。このように、P 空間と Q 空間はA と  $N_{\rm gen}$  をパラメータとして構築される。



**Figure 3.** Plots of the error of VMP2 and VQDPT2 frequencies from VCI-(6) frequencies for the resonance states of  $H_2CO$ . VMP2 and VQDPT2 used k=4 and  $N_{\rm gen}=3$ . The label  $i_n$  denote the n-th excitated states of the i-th vibrational mode. The mode number is, 1: CH<sub>2</sub> symmetric stretch, 2: CO stretch, 3: CH<sub>2</sub> bending, 4: CH<sub>2</sub> wagging, 5: CH<sub>2</sub> anti-symmetric stretch, 6: CH<sub>2</sub> rocking.

応用例として、ホルムアルデヒド( $H_2CO$ )を示す  $^{27}$ 。ホルムアルデヒドは  $CH_2$  逆対称伸縮振動の基音( $5_1$  と表記する)と  $CH_2$  変角 および  $CH_2$  rocking の結合音( $3_16_1$ )が Fermi 共鳴しており、このペアからさらに別のモードを励起した組み合わせ( $3_16_2$ ,  $5_16_1$  など)も共鳴する(Fermi polyad と呼ばれる)。そのような状態に対する VMP2 計算および VQDPT2 計算の VCI 計算からの誤差を Figure 3 に示

す。一見して分かるように、VMP2 計算は誤差が大きく、最大で120 cm<sup>-1</sup> に上る。絶対平均誤差は54 cm<sup>-1</sup> である。一方、VQDPT2 計算はいずれの状態も VCI 計算と比肩する精度で計算できている。絶対平均誤差は7 cm<sup>-1</sup> である。VCI の計算コストは VQDPT2 の約350 倍であり、精度とコストのバランスにおいて VQDPT2 は優れていると言える。

#### 4. 最適化座標座標に基づく振動状態計算

#### 4.1 optimized coordinate VSCF

oc-VSCF 法では、基底関数の展開係数、

$$\left|\phi_{n}^{(i)}\right\rangle = \sum_{m=1}^{M} c_{nm}^{(i)} \left|\chi_{m}^{(i)}\right\rangle,\tag{4.1}$$

に加え,振動座標の変換行列,

$$\tilde{Q}_i = \sum_{j=1}^f U_{ji} Q_j, \tag{4.2}$$

を変分パラメータとして、両者を同時に最適化する。oc-VSCF 法では、振動ハミルトニアンが座標変換に対して不 変でなければならないことを注意しておく。座標変換に対 し厳密解が一定でないと、変分原理が成立しないためであ る。テイラー展開 PES はこの性質を満たすが、nMR-PES は そうではない。そのため、oc-VSCF 計算にはテイラー展開 PES を用いる。PES が 2 次テイラー展開 PES (調和ポテン シャル)の場合、基準座標において PES の非対角項はゼロ になり、振動ハミルトニアンは分離形になるため、VSCF 解は厳密解となる。従って、この時、最適化座標と基準座 標は一致する。また、同一の2分子が無限に離れ、相互作 用がない場合,調和近似では調和振動数が縮退しているた め、基準座標は両分子に非局在化しうるが、非調和項まで 考慮すると、各分子に局所化した座標において非調和結合 項が消えるため、局所座標が最適となる。すなわち、最適 化座標は、非調和系に対する基準座標の自然な拡張であり、 また、調和結合項と非調和結合項のバランスにより、適切 な局所性を有することが理論的に保証される。

oc-VSCF 法は、Thompson と Truhlar<sup>54</sup> により最初に提案され、その後、幾つかの研究が続いた <sup>55–59</sup>。しかし、当時は2次元あるいは3次元系にしか適用できなかったため、その後、発展しないままであった。我々は、Jacobi sweep 法により、多自由度系で変換行列を最適化するアルゴリズムを提案した <sup>39</sup>。この方法では、変換行列を Jacobi 行列の積で表す、

$$\mathbf{U} = \prod_{i>j} \mathbf{U}_{ij}^{(1)} \prod_{i>j} \mathbf{U}_{ij}^{(2)} \cdots, \tag{4.3}$$

ここで、 $\mathbf{U}_{ij}^{(I)}$  は振動座標  $Q_i,\,Q_j$  を回転する Jacobi 行列である、

$$\left(\mathbf{U}_{ij}^{(I)}\right)_{ii} = \left(\mathbf{U}_{ij}^{(I)}\right)_{ii} = \cos\theta_{ij},\tag{4.4}$$

$$\left(\mathbf{U}_{ij}^{(I)}\right)_{ii} = -\left(\mathbf{U}_{ij}^{(I)}\right)_{ii} = \sin\theta_{ij},\tag{4.5}$$

$$\left(\mathbf{U}_{ij}^{(I)}\right)_{kl} = \delta_{kl} \quad (k, l \neq i, j). \tag{4.6}$$

I は次に述べる sweep のインデックスである。この行列を以下の手順で求める。

- 1. 全ての振動座標のペアi,jに対し、
  - 1.1  $\theta_{ij}$  を変化させながら振動基底状態  $(\mathbf{n} = \mathbf{0})$  に対する VSCF 計算を実行し、VSCF エネルギーが最小になる角度を求める。
  - 1.2 得られた角度に基づき、ポテンシャルを座標変換し、変換行列をアップデートする。
- 2. VSCFエネルギーの変化が閾値以内になければ、 $1 \sim$  戻る。

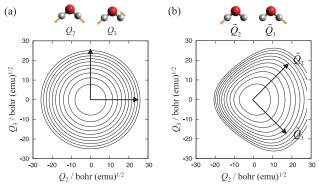
外側のループ (ステップ1,2) を sweep と呼ぶ。

Jacobi sweep 法では、VSCF 計算を繰り返し実行する必要があるため、通常の VSCF 計算よりも計算負荷が大きい。その回数は振動座標のペア数に比例して増える。また、oc-VSCF 計算にはテイラー展開 PES を用いなければならないが、4MR-QFF を求める計算負荷は大きい。そこで、oc-VSCF 計算を効率化する方法を提案した <sup>28</sup>。まず、多くの場合、振動座標が混ざるのはそれらの振動数が近い時である。そうでないと、PES の 2 次項に大きな非対角項が現れるためである。そのバランスを表す指数、

$$\eta_{ij} = \sqrt{\frac{(c_{ii} - c_{jj})^2 + c_{ij}^2}{c_{ii} + c_{jj}}},$$
(4.7)

を導入し、その大きさから混ぜるペアを選ぶことで計算量を下げることができる。また、3次テイラー展開 PES (Cubic Force Field: CFF) を用いて最適化座標を求め、得られた座標を用いて multi-resolution 法により nMR-PES を生成し、振動状態計算を実行するのが有効であることを示した。この方法により、多原子分子に対し oc-VSCF 計算を適用することが可能になった。

具体例として、水分子に対する適用を示す。水分子の対称および逆対称伸縮振動を座標としてポテンシャルの断面図を描くと、調和ポテンシャルは Figure 4 (a) のように楕円になる(両者の振動数が近いため、円に見えるが、実際は楕円である)。一方、Figure 4 (b) に示す QFFの断面図は調和ポテンシャルとは大きく形状が異なる。これは OH伸縮振動が強い非調和性を持つためである。従って、QFFでは、基準座標はもはや最適ではなく、最適化座標は基準座標が 45 度回転したローカルな OH 伸縮振動になる。過去の研究 30,60 で、水分子の振動状態は基準座標よりもローカル OH伸縮座標の方が適していることが示されている。従って、この結果は驚きではないが、全く違うアプローチから

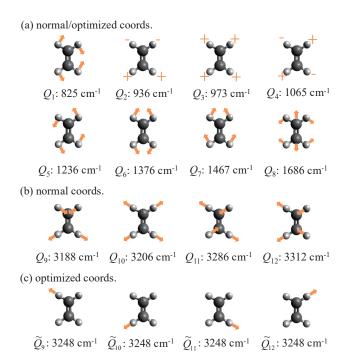


**Figure 4.** Section of (a) the harmonic potential and (b) QFF in terms of symmetric stretch  $(Q_2)$  and anti-symmetric stretch  $(Q_3)$  coordinates. The contours are drawn every 0.01 Hartree from 0 to 0.1 Hartree. Optimized coordinates (black arrows) coincide with the normal coordinates for the harmonic potential, while they become local OH stretch coordinates for OFF.

同じ結論に至った点がポイントである。

さらに、oc-VSCF 法を水クラスターへ適用した結果、基準座標では複数の水分子が同時に動くが、QFF に対する最適化座標は1つの水分子に局在化した変角振動と OH 伸縮振動となった。しかし、oc-VSCF 法により座標が必ず局在化するとは限らない。Figure 5 にエチレンの基準座標と最適化座標を示す。oc-VSCF 計算により、CH 伸縮振動は局在化するが、それ以外の振動座標は非局在化している。CC 伸縮振動は CCH 変角振動と適度に混ざるが、このような運動を直感的に見出すのは難しい。

この節の最後に「振動モード」という概念についてコメ ントする。「振動モード」の動きには2つの意味がある。1 つは、その分子の運動を代表する動き、という意味である。 言い換えれば、分子運動の分離性を最大化する動きである。 もう1つは、観測された振動スペクトルに対応する分子の 動き、すなわち振動励起状態を特徴づける動きである。多 くの理論家は分子運動に対するインスピレーションを与え られる前者に興味を持つが,一方,実験家は当然ながら後 者に一番関心を持っている。調和近似において、基準座標 は、系を分離しかつ励起状態を特徴づける運動となってお り、2つの意味を同時に満たしている。しかし、非調和性 を考慮した場合、両者は同一ではない。oc-VSCF 法で得ら れる最適化座標は、式(3.1)の直積型波動関数が最適にな るよう系の分離性を高める座標であり、前者の意味での振 動モードである。しかし、最適化座標が励起状態を特徴づ けるとは限らない。これは、例えば局所 OH 伸縮振動が水 分子の C2v 対称性を満たさず固有状態にならないことから も、明らかである。従って、励起状態に対する正しいキャ ラクターを得るには、モード間相関を露わに考慮した理論 が必要である。次節では、最適化座標をベースとする post-VSCF 法について議論する。

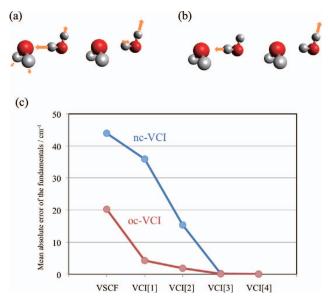


**Figure 5.** The vibrational coordinates of ethylene. (a) The coordinates where normal and optimized coordinates are similar. (b) Normal and (c) optimized coordinates for the CH stretching modes. Taken from JCP **137**, 204118 (2012) with permission.

#### 4.2 oc-VSCF に基づく多体展開理論

我々は最適化座標に基づく VCI 法を提案し、水2量体へ 応用した <sup>39</sup>。Figure 6 (a). (b) にドナー水分子の OH 伸縮 振動を示す。基準座標は対称と逆対称伸縮振動の性質を 持っており、さらに対称伸縮振動はアクセプター水分子に も僅かに(10%ほど)広がっている。基準座標に基づく VCI (nc-VCI) の波動関数は対称あるいは逆対称伸縮振動 が1量子励起した VSCF 配置関数が主配置となる。一方, 最適化座標はドナー分子の OH 結合に完全に局所化し、最 適化座標に基づく VCI (oc-VCI) の波動関数は片方の OH 伸縮振動が励起した VSCF 配置の線形結合になる。そのた め、oc-VCIのほうが多くの VSCF 配置関数を必要となると 思うかもしれない。しかし、Figure 6 (c) に示すように、 実際は oc-VCI の方が nc-VCI よりも励起モード数に対する 収束は遥かに速い。nc-VCIでは、2モード励起まで考慮し ても振動数の誤差は 15 cm<sup>-1</sup> 程度であるが、oc-VCIでは、1 モード励起だけで誤差はわずか $4 \text{ cm}^{-1}$ である。Table 5 C基準座標と最適化座標に基づく QFF 係数を示す。基準座標 では定義により2次の結合項はゼロであるが、3次と4次 の非調和結合項が大きい。一方、最適化座標では2次の結 合項はゼロでなくなるが、非調和結合項が劇的に小さくな る。このように、座標変換により振動ハミルトニアンの分 離性が良くなるため、oc-VCI[n] は nc-VCI[n] よりも精度が 遥かに向上する。

さらに、最適化座標に基づく VCC 法 (oc-VCC)<sup>40</sup>, および VQDPT 法 (oc-VQDPT)<sup>28</sup> を提案し, oc-VCI と同様に, 座標変換により精度が向上することを示した。特に, oc-



**Figure 6.** Comparison of (a) normal and (b) optimized coordinates of water dimer. (c) The performance of VCI based on normal and optimized coordinates (denoted nc-VCI and oc-VCI, respectively).

**Table 5.** The coupling term of QFF based on normal and optimized coordinates.

	normal	optimized
$c_{ij}$	0.0	103.7
$c_{iij}$	-564.8	-7.4
$c_{iii}$	-246.0	-16.8
$c_{ijii}$	-59.5	-0.9
$c_{iiji}$	87.1	-0.8
$c_{iiij}$	61.4	4.5

VCC は分子クラスターに対して極めて強力である。座標が各分子に局所化する最適化座標を用いることで、分子サイズに対し無矛盾である VCC 法の特徴は十分に発揮される。最適化座標に基づく振動状態計算は技術的には PES に座標変換を施すだけで実行できる。すなわち、PESの入力(QFF係数や grid PES)を変更するだけで、振動状態計算プログラム本体には何の変更も必要ない。 VCI、 VCC、 VQDPT に限らず、他の振動状態計算法においても、最適化座標を用いるのは容易である。

## 5. 凝縮相への展開

#### 5.1 Weight average 法

凝縮相や複雑な分子系では、分子は周囲の環境と相互作用し、特定の安定構造ではなく、様々な transient 構造が振動スペクトルに貢献する。すなわち、構造サンプリングを考慮する必要がある。これまで1つの構造に対して行ってきた PES 生成と振動状態計算を、同等のレベルで多数の構造で実行するのは困難である。計算負荷を抑えながら、PESの精度・振動状態の量子性・構造サンプリングをバランスよく取り込むため、weight average 法を開発した。この方法では、次の事を仮定する:

・分子の振動状態は空間的に限られた領域に局所化してい

る。例えば、1つの水分子、タンパク質の1残基や1アミノ基などである。以下では、これを領域<math>Aと呼ぶ。

- ・領域Aが起源となる振動スペクトルは、Aの周辺環境、特にAが極性基の場合、Aと環境分子の水素結合により決定される。Aの周辺環境まで含めた構造をTとする。
- ・異なる構造Tの間の転移(例えば、水素結合パターンの組み換え)は分子振動よりも十分遅く、構造Tは分子振動から見て擬平衡状態にある。

これらの仮定のもとで、ある構造Tに対し領域Aの振動スペクトルが定義でき、さらに、系に存在する構造Tは全て同じ振動スペクトルを与えると見なせる。従って、構造Tの存在確率を $w_T$ とすると、系全体のスペクトルは構造Tに対するスペクトルの重み平均で表される。

$$I(v) = \sum_{T}^{type} w_T \sum_{i}^{\text{mode}} I_i^T \Gamma(v - v_i^T), \tag{5.1}$$

ここで、 $v_i^T$  と  $I_i^T$  は着目している領域 A の i 番目振動モードの振動数と強度で、 $\Gamma$  はバンド形状である。

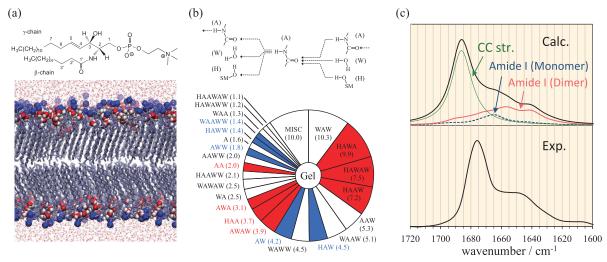
$$\Gamma(\nu - \nu_i^T) = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{\gamma}{4(\nu - \nu_i^T)^2 + \gamma^2} \right], \tag{5.2}$$

γは線幅である。これを weight average 法と呼ぶ。

Weight average 法では、以下の手順で振動スペクトルを計算する:

- 1. MD 計算を実行し、系の構造揺らぎを十分にサンプルする。
- 2. トラジェクトリーから領域Aと周辺環境を解析し、構造Tとその重みを得る。
- 3. 構造Tに対し、電子状態計算によりPESを生成し、振動状態計算により振動スペクトルを求める。
- 4. 式 (5.1) により、系全体のスペクトルを計算する。本方法の特徴はサンプリングと振動状態計算を分離することである。時間依存形式の方法では、時間発展に沿って振動数や強度を積分する必要があるが、本方法ではそれを代表構造でのスペクトルに対する重み平均でまかなっているため、計算する構造の数が少ない。また、ステップ3で、各構造 T に対する振動状態計算は並列実行できるため、並列計算機に向いたアルゴリズムになっている。

ただし、weight average 法には限界がある。汎用性の観点で問題になるのは、構造AやTの決め方である。帰属したい振動バンドがどのような化学種を起源としているのか、ある程度の予想をつけた上で、Aを決める。従って、まったく予想がつかないバンドの場合、Aを網羅的に調べる必要があり、これは大変かもしれない。Tについては、Aが極性基の場合、その周辺の水素結合パターンを分類することで機械的に選ぶことができる。しかし、Aが無極性で疎



**Figure 7.** (a) Upper panel: Chemical formula of SM. Bottom panel: A snapshot structure of SM bilayer obtained by MD simulation. Highlighted are the nitrogen atom of SM (blue) and water molecules inside the lipid. (b) Upper panel: Naming convention of hydrogen bonded clusters. A, W, and H denote the amide group, water, and OH group. Bottom panel: Distribution of the hydrogen bonded cluster obtained by a cluster analysis. (c) Comparison of the calculated and experimental Raman spectrum. The calculated spectrum is decomposed in terms of CC stretch (green), amide I of SM monomer (blue), and amide I of SM dimer (red).

水的な環境にある場合,Tの選び方は現状では調べられていない。また,振動ダイナミクスを直接考慮していないので,寿命やエネルギー移動のような動的な量は求められない。本来,それらが反映されるはずのスペクトル線形には,式 (5.2) の均一幅を仮定している。その線幅は経験的に決めている。また,MD 計算で用いる古典力場の精度をよく検証する必要がある。構造 T の重みにバイアスがかかっていないか,ステップ 3 で電子状態計算により構造を最適化する際に,構造が大きく変化してしまわないか,などである。このように weight average 法は万能ではないが,応用計算を通してその有効性が確立しつつある。

## 5.2 スフィンゴミエリン (SM) 脂質二重膜への応用計算

SM は head と tail group をつなぐ中間部位に水素結合のア クセプトとドネートが両方可能なアミド骨格と OH 基を持 ち(Figure 7a), SM 同士で水素結合を生成することができ る脂質分子である。そのため、生体膜中において、SM会 合体はいわゆる脂質ラフトを構成する主要な脂質分子の一 つと考えられている。しかし、生体膜における SM 会合体 とラフトの動態は未だに明らかでない<sup>61</sup>。最近、城田らは SM 二重膜のラマンスペクトルを取得し、1,645 cm<sup>-1</sup> に強い バンドを観測した <sup>62</sup>。興味深いことに、この振動バンドは SM/DOPC 混合膜にも観測されるが、SM/DPPC 混合膜では 消失する。SM は DOPC では分散しないが、DPPC では分 散することが知られており63,64,従って、この振動バンド はSM クラスター生成を示すマーカバンドとなることが示 唆された。しかし、過去の文献ではこの領域に弱いバンド しか観測されておらず、観測されたラマンバンドの帰属は 困難であった。

そこで weight average 法を用いて、SM 脂質二重膜のラマンスペクトルを計算した  $^{48}$ 。まず、SM 二重膜に対し、圧

力 1 atm, 温度 23℃の条件で MD シミュレーションを 100 ns 実行した。Figure 7aに MD 計算により得られた SM 二重 膜のスナップショット構造を示す。この図から SM 二重膜 内部に多くの水分子を入り込むことが分かる。1個のSM 分子当たり 2.1 個の水分子がある。アミド基に対する水素 結合解析を Figure 7b に示す。水分子が膜内部に多く入り、 アミド基と水で水素結合を生成するため、最も多いのはア ミド基が単独である WAW タイプであるが、一方、2番目 以降に多いタイプはアミド基の2量体になっている。これ らの SM と水のクラスターを取り出し、量子化学計算によ りラマンスペクトルを計算した。ここでは、調和振動数に 適切な係数をかけることで非調和補正を行った。各タイプ に対し得られたラマンスペクトルの重み平均を取ることで, 全スペクトルを計算した。得られた結果(Figure 7c)から、 赤線で示す2量体のアミドIバンドが低波数側に拡がって いることが分かる。この計算結果は、実験結果とよく一致 し、1,645 cm<sup>-1</sup> のピークが SM クラスターに由来するもの であると帰属することが出来た。

## 6. 汎用プログラムへの実装

#### 6.1 振動状態計算のプログラムパッケージ

多くの量子化学計算プログラムには、調和振動解析に加え、非調和項を考慮した計算法がすでに実装されている。まず、執筆時点(2016年6月30日)における各プログラムの機能と特徴を以下に挙げる。

#### · GAUSSIAN09

調和ハミルトニアンをゼロ次とし、非調和項を摂動項と する 2 次摂動法(second-order vibrational perturbation: VPT2) が実装されている <sup>65</sup>。PES は 3MR-QFF である。VPT2 法で は、調和振動子波動関数の積分公式を利用し、4 次多項式 で表されたポテンシャルに対する積分を解析的に実行する

ため、計算が極めて速い。オリジナルの VPT2 法は擬縮退状態において発散する問題があったが、最近、擬縮退を考慮するように拡張した Generalized VPT2(GVPT2)法が開発され  $^{66}$ ,現在は GVPT2 がデフォルトである。また、赤外、ラマン、circular dichroism、Raman optical activity など様々なスペクトルを計算でき  $^{67.68}$ 、さらに、PCM 法により溶媒効果を取り込むことで溶質分子に対する振動スペクトルの計算も展開されている  $^{45.46}$ 。計算のボトルネックは数値微分により  $^{36}$  3MR-QFF を生成する過程である。この時、Hessian 計算を  $^{27}$  2 回( $^{67}$   $^{68}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$  reasonable な精度と時間で計算できるのが特徴である  $^{69}$  。  $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$   $^{69}$ 

VSCF, VCI[n] (n = 1, 2), VMP2(GAMESS では cc-VSCF と呼ばれている)が実装されている  $^6$ 。 擬縮退摂動法(vibrational degenerate perturbation theory: VDPT $^{70}$ )も実装されているが,基音で構成される空間をP 空間としており,1:1 以外の擬縮退共鳴は考慮されていない。nMR-PES (n = 1, 2, 3)は QFFと grid-PES を選ぶことができる。ただし,3MR-PESは grid-PES のみである。グリッド点の数はデフォルトで 16点だが,マニュアルにも記述がある通り,8点から 16点の間でも reasonable な精度が得られる。自由度の大きい系では適度にグリッド点を減らすと良いだろう。GDDI を利用することで,グリッド点におけるエネルギー計算を並列実行できる。グリッド点の構造をファイルに出力するオプションやリスタートオプションがあり,フレキシブルに PES を計算できるのは便利である。

#### · Molpro2015

VPT2, VSCF, VMP2, VCI[n] (n = 1 - 6) および多参照理論 (Vibrational Multi-Configurational SCF, Vibrational Multi-Reference CI) が実装されている <sup>24,26,71,72</sup>。また、Watson ハミ ルトニアン 73 の振動回転カップリング項を取り入れた計算 が可能である。PES に関しては grid-PES を 4MR まで生成 できる。SURFというモジュールに豊富なオプションが揃っ ている 8,9。カップリングの次数毎に電子状態計算の精度を 変え, さらに 3MR, 4MR 項をスクリーンできる。また, 分 子の対称性を利用する、グリッドサイズは各結合項に対し て iterative に決める、などの工夫で無駄なグリッド点を省 いている。並列版プログラム MPPX を使用することでグ リッド点でのエネルギー計算を並列実行できる。GAMESS と同様に、グリッドポテンシャルの情報をアウトプットし、 PES生成のリスタートや振動計算のやり直しに使える。な お、過去に計算された PES がデータベースとして公開され ている:

http://pes-database.theochem.uni-stuttgart.de/surfaces 振動状態計算には,grid-PES をそのまま使うこともできる が、グリッドを多項式へ変換(poly モジュール)した方が 高速な積分が利用できる。ポストアナリシスとして特徴が あるのは Franck-Condon 因子の計算である。異なる電子状 態の間での平衡構造と振動モードを Duschinsky 変換し、 VSCF あるいは VCI 波動関数の重なり積分を計算できる。

総じて、Molpro の非調和計算プログラムは、PES 生成、振動状態計算の両面で、多くのオプションを備え、充実している。また、PES 生成には Molpro に実装されている高精度電子相関法を利用できるため、比較的小さい分子を高精度に計算するのに向いている。

#### · Q-Chem4.3

Transition-Optimized Shifted Hermite (TOSH) 法  $^{74}$  が実装されている。この方法は,原点を平衡構造からずらした調和振動子波動関数を用いることで,1 次摂動のコストで VPT2 に相当する精度が得られる方法である。PES には QFF が用いられる。TOSH では 2MR までの項だけが必要であるため,エネルギーの数値微分で 2MR-QFF を求める際には 有利である。Q-Chem には,他に VPT2 と調和振動子波動 関数を基底とする VCI-(k) が実装されている。最近,Q-Chem のグループから局所化やその他の座標変換を用いた振動状態計算が提案されている  $^{38,75,76}$ 。将来的に,基準座標を変換した座標を用いた方法も導入される可能性がある

#### 6.2 SINDOプログラムの開発

我々は開発した方法を SINDO というプログラムに実装し、パッケージ化している。 SINDO では VSCF, VCI[n]-(k), VMP2-(k), VQDPT2 が実装されている。また、nMR-PES の次数は、grid-PES の場合は n=3 まで、QFF の場合は n=4 までである。

SINDO は3つのサブプログラムで構成されている (Figure 8)。JSindo は分子と基準座標などの振動座標を表示するビューアである。量子化学計算プログラムで得られる調和振動解析のアウトプットファイルをインポートし、独自のファイル形式 (minfo ファイル) へ変換する。このminfo ファイルを読み込み、PES を生成するプログラムがMakePESである。MakePES は量子化学計算用のインプットファイルを生成し、アウトプットからエネルギーなどを読み込むインターフェースを持っている。このインターフェースから、グリッド点におけるエネルギーなどを他の量子化学計算プログラムから得て、QFF 係数あるいは grid-PES の情報をファイルへ書き出す。最後に、minfo と PESファイルを入力とし、VSCF、post-VSCF 計算を実行するのが sindo である。

MakePES のオプションとして、エネルギー計算と同時に 双極子モーメントを計算し、グリッド表式の双極子モーメ ント曲面(Dipole Moment Surface: DMS)を生成できる (多項式表式の DMS は未対応である)。VSCF、post-VSCF 計

算で得られた波動関数と DMS から、sindo を用いて赤外強度を計算し、IR スペクトルを求めることができる。また、グリッド表式で任意の物理量の曲面を与えれば、振動波動関数に対する平均量や off-diagonal 部分を含めた行列を計算することができる。

SINDOはフリーソフトとして公開される予定である。すでに、トライアルユースを開始し、実験家を含むユーザからのフィードバックをプログラムの仕様に反映している。

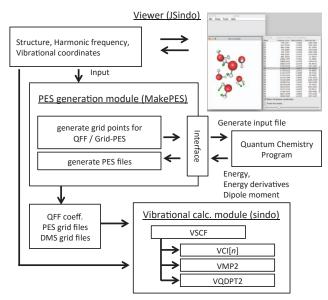


Figure 8. The calculation flow of SINDO program.

#### 7. 今後の展望

非調和性を顕わに考慮した振動状態計算法の開発により 様々な応用の可能性が開かれてきた。現在、高分子膜中の 水分子の挙動を解明する研究が進行中である。高分子材料 は、水との相互作用を利用することで、特殊な機能を持つ ことが多い。例えば、生体適合材料や逆浸透膜では、高分 子と水の界面構造が重要な役割を果たしている。高分子と 水の相互作用を原子・分子レベルで明らかにするため、理 論と実験による振動解析は大変有用である。また、生体分 子系への応用を狙った開発が進んでいる。最近、理研・杉 田グループで開発している MD 計算プログラム GENESIS に QM/MM 計算の機能を追加し、それと連動するインター フェースを SINDO に追加した。QM/MM 法により、生体分 子の注目する部分に対し、PES 生成と振動状態計算が可能 になる。例えば、膜タンパク質の機能に関わる部分に対し、 実験・計算の両面から振動解析を実行することで、生体機 能のメカニズムを原子・分子レベルで理解することが可能 になると期待される。

振動状態理論の理論的な課題はまだ残されている。最も 重要なのは柔らかい大振幅振動の扱いである。現在の方法 は直線座標を使用しているため、内部回転のような曲線的 な運動の記述が良くない。そのため、そのような運動があ ると、VSCF 計算が発散する、nMR 展開の収束が悪いなど、様々な技術的な問題を引き起こす。この問題を避けるため、さらに進んだ振動状態理論の開発が待たれている。

本稿で紹介した研究は、私一人ではなく、多くの研究者の励ましと協力のもと成し得たものです。PES生成法と振動波動関数理論の開発(VQDPT法, oc-VSCF法)は平尾公彦教授(理研)、武 次徹也教授(北大)、平田聡教授(イリノイ大)との議論が実を結びました。凝縮相と生体分子系への展開は杉田有治主任(理研)と共に始め、現在も鋭意推進している研究です。浅見祐也博士(学習院大)、大滝大樹博士(長崎大)、水上渉博士(九州大)、Bo Thomsen博士(理研)は開発の苦労をともにしてくれました。また、藤井正明教授(東工大)を始め、特定領域研究「高次系分子科学」で知り合った多くの分光実験家から、たくさんの激励を頂きました。最後に、分子科学討論会で本研究を暖かく見守ってくださった皆様に感謝申し上げます。奨励賞の栄誉を賜りましたことを大変誇りに思います。

#### 参考文献

- (1) 八木清, 分子シミュレーション研究会会誌"アンサンブル" **2012**, *14*, 19–25.
- (2) 八木清, 分光研究 2012, 61, 163-168.
- Carter, S.; Shnider, H. M.; Bowman, J. M. J. Chem. Phys. 1999, 110, 8417–8423.
- (4) Carter, S.; Culik, S. J.; Bowman, J. M. J. Chem. Phys. 1997, 107, 10458–10469.
- (5) Yagi, K.; Taketsugu, T.; Hirao, K.; Gordon, M. S. J. Chem. Phys. 2000, 113, 1005–1017.
- (6) Chaban, G. M.; Jung, J. O.; Gerber, R. B. J. Chem. Phys. 1999, 111, 1823–1829.
- (7) Irle, S.; Bowman, J. J. Chem. Phys. 2000, 113, 8401–8403.
- (8) Rauhut, G. J. Chem. Phys. 2004, 121, 9313-9322.
- (9) Rauhut, G.; Hartke, B. J. Chem. Phys. 2009, 131, 014108.
- (10) Yagi, K.; Hirata, S.; Hirao, K. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *118*, 681–691.
- (11) Toffoli, D.; Kongsted, J.; Christiansen, O. J. Chem. Phys. 2007, 127, 204106.
- (12) Benoit, D. M. J. Chem. Phys. 2004, 120, 562-573.
- (13) Pele, L.; Gerber, R. B. J. Chem. Phys. 2008, 128, 165105.
- (14) Seidler, P.; Kaga, T.; Yagi, K.; Christiansen, O.; Hirao, K. Chem. Phys. Lett. 2009, 483, 138–142.
- (15) Bowman, J. J. Chem. Phys. 1978, 68, 608-610.
- (16) Bowman, J. Acc. Chem. Res. 1986, 19, 202-208.
- (17) Christoffel, K. M.; Bowman, J. M. Chem. Phys. Lett. 1982, 85, 220–224.
- (18) Norris, L. S.; Ratner, M. A.; Roitberg, A. E.; Gerber, R. B. J. Chem. Phys. 1996, 105, 11261–11267.
- (19) Christiansen, O. J. Chem. Phys. 2004, 120, 2149-2159.
- (20) Bowman, J. M.; Carter, S.; Huang, X. C. Int. Rev. Phys. Chem. 2003, 22, 533–549.
- (21) Gerber, R. B.; Chaban, G. M.; Brauer, B.; Miller, Y. In *Theory and applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*; Elsevier: Amsterdam, 2005; pp 165–194.
- (22) Christiansen, O. Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2942-2953.

- (23) Culot, F.; Liévin, J. Theor. Chim. Acta 1994, 89, 227-250.
- (24) Heislbetz, S.; Rauhut, G. J. Chem. Phys. 2010, 132, 124102.
- (25) Mizukami, W.; Tew, D. P. J. Chem. Phys. 2013, 139, 194108.
- (26) Pfeiffer, F.; Rauhut, G. J. Chem. Phys. 2014, 140, 064110.
- (27) Yagi, K.; Hirata, S.; Hirao, K. Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 1781–1788.
- (28) Yagi, K.; Otaki, H. J. Chem. Phys. 2014, 140, 084113.
- (29) Henry, B. R. Acc. Chem. Res. 1977, 10, 207-213.
- (30) Jensen, P. Mol. Phys. 2000, 98, 1253-1285.
- (31) Low, G.; Kjaergaard, H. J. Chem. Phys. 1999, 110, 9104-9115.
- (32) Wang, Y.; Bowman, J. M. J. Chem. Phys. 2011, 134, 154510.
- (33) Wang, Y.; Bowman, J. M. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 1104– 1108
- (34) Wang, Y.; Bowman, J. M. J. Chem. Phys. 2012, 136, 144113.
- (35) Liu, H.; Wang, Y.; Bowman, J. M. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3671–3676
- (36) Jacob, C. R.; Reiher, M. J. Chem. Phys. 2009, 130, 084106.
- (37) Panek, P. T.; Jacob, C. R. ChemPhysChem 2014, 3365-3377.
- (38) Cheng, X.; Steele, R. P. J. Chem. Phys. 2014, 141, 104105.
- (39) Yagi, K.; Keçeli, M.; Hirata, S. J. Chem. Phys. 2012, 137, 204118.
- (40) Thomsen, B.; Yagi, K.; Christiansen, O. J. Chem. Phys. 2014, 140, 154102.
- (41) Gorbunov, R. D.; Nguyen, P. H.; Kobus, M.; Stock, G. J. Chem. Phys. 2007, 126, 054509.
- (42) Lawrence, C. P.; Skinner, J. L. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005, 102, 6720-6725
- (43) Cho, M. J. Chem. Phys. 2003, 118, 3480.
- Lin, Y.-S.; Shorb, J. M.; Mukherjee, P.; Zanni, M. T.; Skinner, J.
   L. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 592-602.
- (45) Barone, V.; Carnimeo, I.; Scalmani, G. J. Chem. Theory Comput. 2013, 9, 2052–2071.
- (46) Cappelli, C.; Lipparini, F.; Bloino, J.; Barone, V. J. Chem. Phys. 2011, 135, 104505.
- (47) Nonella, M.; Mathias, G.; Tavan, P. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 8638–8647.
- (48) Yagi, K.; Li, P.-C.; Shirota, K.; Kobayashi, T.; Sugita, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29113–29123.
- (49) Yagi, K.; Hirao, K.; Taketsugu, T.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. J. Chem. Phys. 2004, 121, 1383–1389.
- (50) Beck, M.; Jackle, A.; Worth, G.; Meyer, H. Phys Rep 2000, 324, 1–105.

- (51) Light, J. C.; Hamilton, I. P.; Lill, J. V. J. Chem. Phys. 1985, 82, 1400–1409.
- (52) Christiansen, O. J. Chem. Phys. 2003, 119, 5773-5781.
- (53) Yagi, K.; Hirata, S.; Hirao, K. J. Chem. Phys. 2007, 127, 034111.
- (54) Thompson, T. C.; Truhlar, D. G. J. Chem. Phys. **1982**, 77, 3031–3035.
- (55) Lefebvre, R. Int. J. Quant. Chem. 1983, 23, 543-550.
- (56) Moiseyev, N. Chem. Phys. Lett. 1983, 98, 233-238.
- (57) Bačić, Z.; Gerber, R. B.; Ratner, M. A. J. Phys. Chem. 1986, 90, 3606–3612.
- (58) Bowman, J. M.; Zûñiga, J.; Wierzbicki, A. J. Chem. Phys. 1989, 90, 2708–2713.
- (59) Hidalgo, A.; Zúñiga, J.; Francés, J. M.; Bastida, A.; Requena, A. Int. J. Quant. Chem. 1991, 40, 685–694.
- (60) Child, M. S.; Halonen, L. Adv. Chem. Phys. 1984, 57, 1-58.
- (61) 鈴木健一, 楠見明弘, 生物物理 2013, 53, 295-300.
- (62) Shirota, K.; Yagi, K.; Inaba, T.; Li, P.-C.; Murata, M.; Sugita, Y.; Kobayashi, T. *Biophys. J.* 2016, in press.
- (63) Maulik, P. R.; Shipley, G. G. Biophys. J. 1996, 70, 2256-2265.
- (64) Yuan, C.; Furlong, J.; Burgos, P.; Johnston, L. J. Biophys. J. 2002, 82, 2526–2535.
- (65) Barone, V. J. Chem. Phys. 2005, 122, 014108.
- (66) Bloino, J.; Biczysko, M.; Barone, V. J. Chem. Theory Comput. 2012, 8, 1015–1036.
- (67) Bloino, J.; Barone, V. J. Chem. Phys. 2012, 136, 124108.
- (68) Bloino, J.; Biczysko, M.; Barone, V. J. Phys. Chem. A 2015, 119, 11862–11874.
- (69) Barone, V.; Biczysko, M.; Bloino, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 1759–1787.
- (70) Matsunaga, N.; Chaban, G.; Gerber, R. J. Chem. Phys. 2002, 117, 3541–3547.
- (71) Rauhut, G. J. Chem. Phys. 2007, 127, 184109.
- (72) Neff, M.; Rauhut, G. J. Chem. Phys. 2009, 131, 124129.
- (73) Watson, J. K. G. Mol. Phys. 1968, 15, 479-490.
- (74) Lin, C. Y.; Gilbert, A. T. B.; Gill, P. M. W. Theor. Chem. Acc. 2008, 120, 23–35.
- (75) Zimmerman, P. M.; Smereka, P. J. Chem. Theory Comput. 2016, 12, 1883–1891.
- (76) Molina, A.; Smereka, P.; Zimmerman, P. M. J. Chem. Phys. 2016, 144, 124111.

(受理日 2016年7月4日)



#### 八木 清(やぎ きよし)

所属:理化学研究所 杉田理論分子科学研究室

専門分野:理論化学,分子シミュレーション,量子化学

連絡先:〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

電子メール:kiyoshi.yagi@riken.jp

URL: http://www.riken.jp/TMS2012/tms/ja/index.html