ポテンシャル表面上の化学反応経路探索の効率化

大 野 公 一*

Efficient Exploration of Chemical Reaction Routes on Potential Surfaces

Koichi OHNO*

In order to elucidate chemical species as well as reaction channels on the potential surface for a given chemical composition, such as $H_KC_LN_MO_N$, efficient methods should be introduced, because computation time tends to be unmanageable when the number of atoms increases. In this study, a parallel GRRM method has been developed for exploration of chemical reaction routes, and its performance was found to be excellent. A limited search technique has also been developed, and its performance was studied in detail; the large ADD technique was found to decrease computation time considerably for finding important equilibrium structures and transition states.

１．は　じ　め　に

一定の化学組成からどのような化合物ができ得るか、それらはたがいにどのような反応経路で結ばれているか、またどのように分解するか、これらは化学現象を理解し利用する上で根本的に重要な問題である。これらの問題は、その化学組成を構築する原子集団に対するポテンシャル表面に関する情報を、シュレーディンガー方程式を解いて求め、その表面上に存在する平衡構造、遷移構造、およびそれらを結ぶ固有反応経路を調べつくすことにより、すべて解決できるはずのものである。ところが、それを理論計算に基づいて現実に行うことは、原子数が３個までなら難しくはないが、４個以上になると計算量が膨大になるため、どんなに高性能のコンピュータを用いたとしても、ほとんど不可能であるとされてきた[1]。筆者らは、2004 年に新しい反応経路探索アルゴリズムを見出し、５原子以上の化学組成に対しても反応経路網の全面探索が可能であることを示し、化学反応経路自動探索プログラム GRRM の開発を進め てきた[2-4]。これによって、従来の方法では攻略できなかったことが広範に調べられるようになり、反応経路の全面探索が 8 原子程度まで行えるようになった[5]。しかし、10 原子以上の化学組成の反応経路網の全面探索は、通常の研究の計算時間では行いきれないため、より効率的な反応経路探索手法の開発が必要である。本稿では、ポテンシャル表面上に存在する化学反応経路を飛躍的に短時間で調べるための方策を検討し、効率的手法の開発を行った結果について報告する。

2012 年 2 月 1 日 受理

*　豊田理化学研究所フェロー

2. 非調和下方歪みに基づく反応経路探索

特定の化学式に含まれる原子の集団に対するポテンシャル表面が与えられていれば、その化学式で表される化学種の構造は、ポテンシャル表面の極小点（平衡構造、EQ）として求められる。このような EQ は、予備知識がなくても、任意の初期構造を仮定し、構造最適化計算を行えば、通常、１つの EQ を得ることができる。EQ が１つ与えられたとして、その周囲の反応経路は、反応経路に沿ったポテンシャル表面の特徴をうまく利用すると可能になる[2-4]。

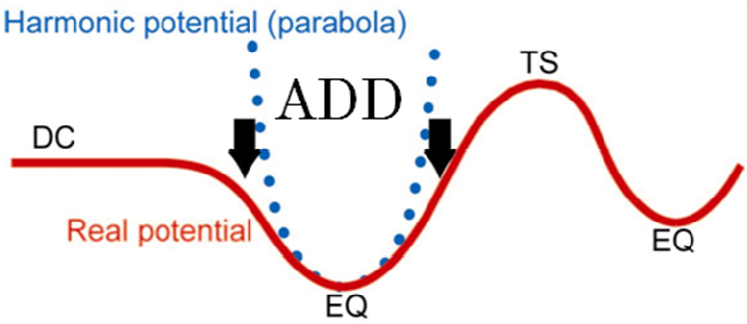

Fig.1. Typical reaction potentials and anharmonic downward distortion (ADD) with respect to the harmonic potential

図１は、実際によくみられる反応ポテンシャル(reaction potential)の典型的な例として、結合が切れて EQ から解離チャンネル（DC）へと移行する反応経路（左）と結合の組み換えが起こって EQ から遷移状態（TS）を越えて他の EQ へと移行する反応経路（右）を模式的に示している。ここで、EQ でポテンシャルをテイラー展開すると、最初の項は通常２次の項であり、EQ において基準振動解析を行えば容易に２次の項を定めることができ、これを模式的に表すと、図１に点線で示した放物線(harmonic potential)になる。

この放物線（調和ポテンシャル）を基準にして反応のポテンシャル曲線の特徴を眺めると、EQ から、結合が切れて DC に移行する場合も、結合が組み替わって TS へと移行する場合も、どちらも放物線より下側に実際のポテンシャルが歪んでおり、非調和下方歪み(anharmonic downward distortion, ADD)が発生していることがわかる。したがって、ADD が反応の進行方向を指し示す羅針盤のような働きをしていることが認められる。

EQ における２次微分は、どの方向についても正であり、放物線の形は下に凸になっているが、２次微分の大きさ（放物線の開き具合）は、方向によって異なる。

２次微分の大きさを考慮せずに、エネルギーの低い方向を探すと、それは、内部回転や変角振動など、振動数の低い基準振動(soft mode)の方向になり、結合の解離や組み換えを含むような重要な反応経路の方向とは、違っていることが多い。したがって、ADD が大きい方向を正しく見出すには工夫が要る。そのためには、方向による２次微分の違いがなくなるように基準座標を取り直せばよい。EQ で基準振動計算を行うと各振動モードの振動固有値 λ_i（基準振動の振動数の２乗に比例）が求められるので、次式に従がって、通常の基準座標 Q_i に振動固有値 λ_i の平方根を掛けてスケールした基準座標 q_i を導入する。

$$q_i=\lambda_i^{1/2}Q_i \qquad (1)$$

そうすると、スケールした基準座標 q_i で定義された空間のポテンシャル表面では、EQ の周囲の２次微分がどの方向もすべて同じになる。したがって、EQ のまわりのポテンシャルが、もしも完全に調和的であれば、EQ から同じ距離だけずれた超球面上のポテンシャルは、どの方向でもまったく同じ値になる。つまり、スケールした座標空間の超

球面は、調和ポテンシャルの等高面になる。そこで、この超球面を基準にして、その上での実際のポテンシャルがどれだけ下がっているかを調べれば、ADD の大きいところが極小点としてみつかるはずであり、EQ からその極小点へ向かう方向が、ADD の大きな方向、すなわち反応経路の方向として見つけられることになる（図２）。このようにして、スケールして得た超球面上でのポテンシャル値の極小点から反応経路をみつけ、超球面の半径を徐々に大きくして、１つの EQ の周囲のすべての反応経路を追跡する方法を超球面探索法(scaled hypersphere search method, SHS 法)という[2-4]。

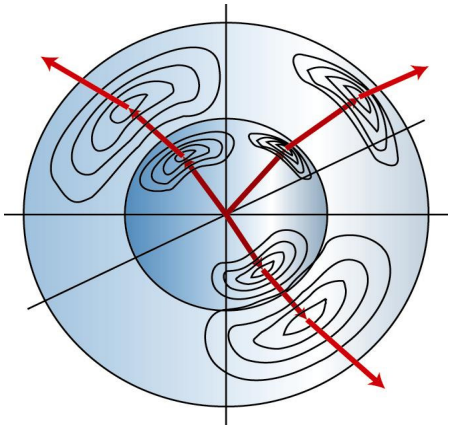

Fig.2. Scaled hypersphere search (SHS) method finding all reaction pathways starting from an EQ

EQ から離れるにつれポテンシャルが単調に増加してほぼ一定になる（あるいは、原子集団が通常の結合距離より遠く離れて、いくつかの小集団にばらける）と、それは DC に相当する。一方、ポテンシャルの２次微分が１つの方向で負になる領域に入ったら（ポテンシャルが最大値を超えたら）、その付近に TS が存在しそうであることを示しているので、２次微分が負になる方向の極大を定める方法を利用して、TS の構造を決定する。いったん TS が求められれば、そこから最急降下法（最大傾斜線に沿って下る方法）等によって、TS から２方向に下って行く反応経路（固有反応経路、intrinsic reaction coordinate, IRC）を決定する。IRC の行きつく先は、１つは TS へ登る起点となった EQ に戻るはずであり、他方は TS から先に下った結果として他の EQ や DC に到達するはずである。

以上のような手順で、１つの EQ の周囲について超球面探索を行うと、EQ→DC、EQ→TS→EQ’、または、EQ→TS→DC’の３通りのタイプの反応経路がいくつか見つかるはずである。DC が見つかった場合は、それ以上追跡する必要がないが、新たに EQ が見つかれば、その周囲についても、1 点周りの超球面探索を行うことにより、さらに EQ や反応経路が、芋づる式にみつかることになる（図３）。１点周りの探索をまだ行っていない新しい EQ が存在しなくなったら、反応経路の探索を終了する。このようにして、１つの化学式に可能な平衡構造、遷移状態、および、反応経路を全面的に探索する方法を GRRM(global reaction route mapping)法という[4]。

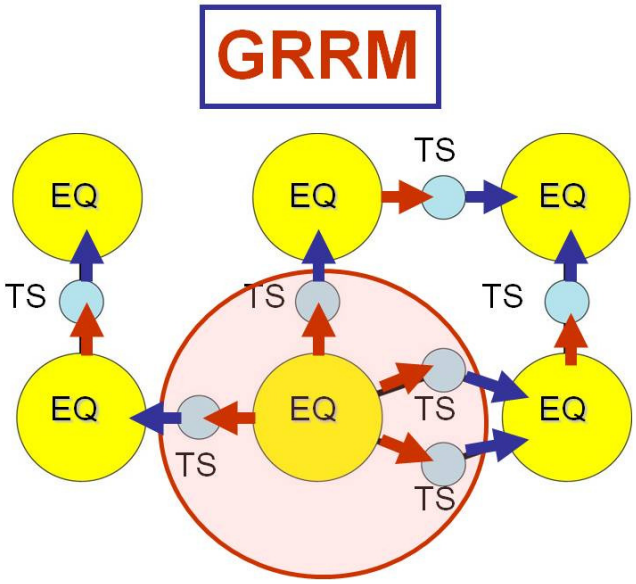

Fig.3. Global reaction route mapping (GRRM) method searching the entire reaction channels one-after-another based on the SHS method

3. 反応経路探索の並列化

GRRM 法の計算は、１点周りの反応経路探索に非常に長時間を費やし、それと比べると、各 EQ で行う基準振動計算や、新たに見つけた構造がすでに見つかった構造と同じかどうかのチェック等に要する計算時間は無視できる。GRRM 法では、すべての EQ について、その周囲の１点周り探索を行うので、全体に要する計算時間 T は、各 EQ について１点周りの探索を行うのに要する時間の総和になり、それは、１点周りの探索に要する平均的な時間 t_1 と EQ の数 N(EQ)の積になると見積もられる。

$$T = t_1 N(\mathrm{EQ}) \qquad (2)$$

この式を用いて、GRRM 法の計算時間を見積もるには、１点周り探索の時間 t_1 と EQ の数 N(EQ)を知る必要がある。いくつかの化合物について実際に量子化学計算を行って得られた GRRM の計算時間および t_1 と N(EQ)を見積もって得られた推計値を、表１に示す。原子数が 8 のところまでは、実際の GRRM 計算から得られた結果であり、10 原子と 12 原子については、1 点周り計算時間 t_1 の実際の評価とこれまでに行った試行的計算で得られた N(EQ)の推計値による予測である。

Table 1. Estimation of total GRRM computation (Cpu.) time

Number of Atoms	One-point SHS Cpu. Time / hour	Number of EQ	Total GRRM Cpu. Time / hour
4	3~4	1~20	3~80
5	10~15	1~123	10~1845 (76.9 d)
6	15~20	2~30	30~600 (25 d)
8	39~47	2~110	78~5170 (0.59 y)
10	66~112	79~＞923	5214~＞103376 (11.8 y)
12	290~381	＞1400	＞406000 (46.3 y)

EQ の数は、原子数が同じでも、組成によって大幅な違いがあり、全原子が異なると非常に大きくなり、同種原子が多数あると小さくなる。たとえば、5 原子系では、CH_4 の EQ にはメタンしかないが、BCNOS では 123 種類もの EQ（異性体）が存在する。表１は、調べた範囲の結果であり、６原子や８原子でも、全原子が異なる系では、EQ の数はさらに多くなるものと考えられる。

表１から明らかなように、GRRM 計算に要する時間は短くない。４原子の場合は、数時間ないし数日で終わるが、５原子になると、BCNOS の場合に約７７日を要した。また、酢酸を含む８原子系の $H_2C_2O_4$ で半年以上の長時間を費やした。10 原子以上については、まだ GRRM 法による反応経路の全面探索ができておらず、十年から数十年の長期間を要すると推計されるため、抜本的な高速化を図らない限り、10 原子以上の反応経路の全体像を手に入れる見込みはない。

そこで、GRRM 計算を高速化するために、多数の演算装置（コア）を利用する並列計算の手法を利用することが考えられる。実は、上記の表１の１点周りの探索は、Gaussian プログラム [6]による量子化学計算を 2 コアの並列計算で行ったものであり、部分的にではあるが並列計算をすでに取り入れている。量子化学計算を、さらに多数のコアを用いて行えば、計算時間の短縮が見込めるが、量子化学計算に多数のコアを使用しても、通常、４コア以上では計算速度がコア数には比例せず、８ないし１０コア程度で頭打ちになってしまう。したがって、量子化学計算に多数のコアを使用しても、２コアの場合と比べて数倍程度の高速化しか見込めない。

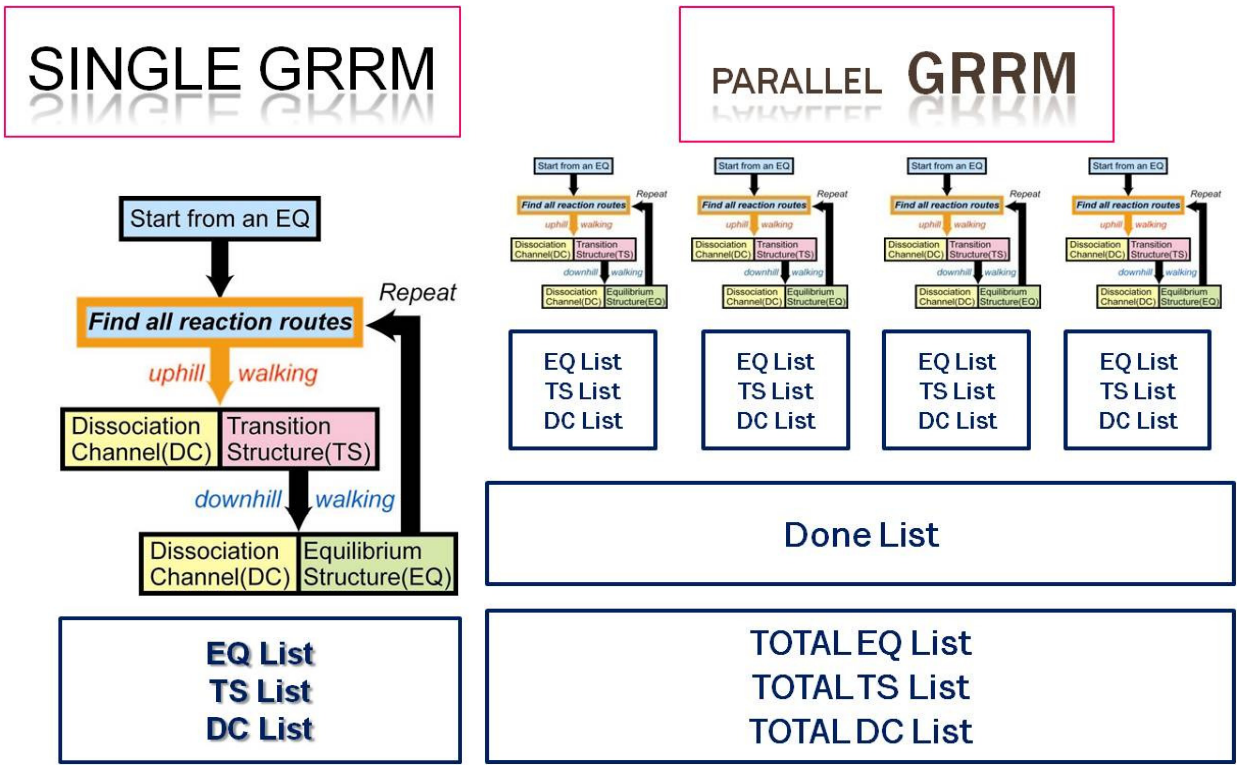

Fig.4. Single GRRM (Left) and parallel GRRM (Right). In the parallel GRRM, the done list as well as total EQ, TS, and DC lists are common for all child processes.

一方、GRRM 計算に固有の処理を行う部分に並列化を導入すると、飛躍的な高速化が見込める。前節で述べた GRRM 法の手順では、EQ の周囲の探索を、１つずつ順繰りに行っているが、これを別々のコアを用いて並行して行うようにすれば、すなわち GRRM の並列化を行えば、大幅な高速化が見込める。ただし、それには、対象となる系に多数の EQ が存在しなければならない。使用できるコア数より、EQ の方が少なければ、いくら多数のコアが利用できる計算環境であっても、並列化のメリットは得られない。　表１を見れば明らかなように、原子数が多くなると、とくに原子数が 10 個以上になると、EQ の総数は 100 個以上になるので、GRRM の並列化のメリットが大いにあるものと予想される。したがって、以下では、GRRM の並列化について述べる。

１点周りの探索を複数の EQ について並行して行うときの最大の問題は、同じ EQ について重複して処理しないことである。もしも重複すると、それは無駄なことを行うので効率化できない。そこで、既に１点周りの処理を開始した EQ を、処理済みリスト(done

リスト)に記録することが重要である。新たに１点周り探索を開始するにあたって、done リストにある EQ には手をつけないようにすれば、重複処理を回避でき、無駄を生じさせずに済む。

つぎに、探索の初期において、１つの EQ から出発したとすると、その１点周り探索が終わり、他の EQ が複数みつかるまでは、コアが多数使える状況にあっても、GRRM としての並列処理は開始できない。そこで、探索の最初に、１つの EQ からスタートするのではなく、複数の初期推定とそれに続く構造最適化を行って、複数の EQ を構造最適化の結果として求め、相異なる複数の EQ から、ほぼ同時に１点周りの探索を開始するようにすれば、利用できるコアの空き時間を最初から少なくすることができる。構造最適化の初期構造は、乱数を用いて自動発生することができるが、異なる初期構造から構造最適化しても、同じ EQ に到達する可能性もあるので、利用できるコアの数に対し、十分多数の初期構造から構造最適化して、利用できるコアのすべてを使って、ほぼ同時に１点周りの探索が開始されるよう注意する必要がある。

GRRM の並列化を以上のようにして行うに当たって、単一の EQ から出発して芋づる式にシリーズで探索を続ける非並列 GRRM（SINGLE-GRRM）のプログラムをほぼそのまま利用することができる。これには、子プロセスを親プロセスから分岐して発生させるとよい。親プロセスは、子プロセスの発生、done リストの作成、EQ、TS,および DC の全体リストの作成と管理を行い、１点周り探索が済んでいない EQ が存在せず、実行中の子プロセスが存在しなくなったら探索を終了する。各子プロセスは、それぞれの EQ, TS および DC のリストをもち、１点周り探索を行うときには、自己の EQ リストの中から全体の done リストにない EQ があれば、探索を継続し、未処理の EQ がなくなればそこで終了する。非並列 GRRM と並列 GRRM（PARALLEL-GRRM）の概要を図４に示す。

GRRM の並列化は、自走する各子プロセスが、重複せずに別々の EQ の周りの反応経路探索を担当するので、基本的に利用できるコア数に応じてリニアな並列化を達成できる。並列化の度合いを低める要因としては、利用されないコアを生じるところだけである。全体の探索開始時には、既に述べたように、複数の初期構造を発生させて十分多数の EQ を最初にみつけてから１点周りの探索を開始するようにすれば、ほとんど無駄を生じない。一方、全体の探索が終了間近にな

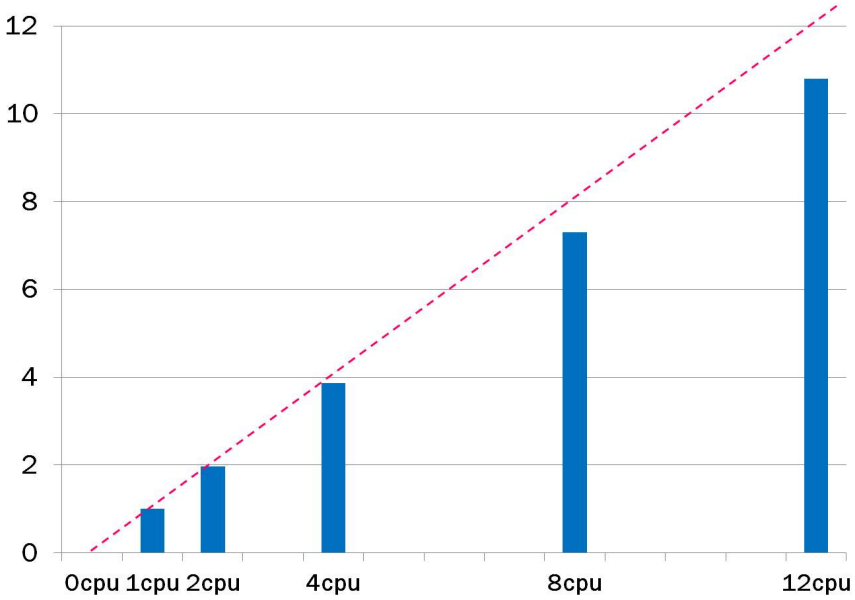

Fig.5. Relative computation speed as functions of the number of available cpu.

ると、未処理の EQ が少なくなり、同時に走っている子プロセス全体が偶然にほぼ同期して終了しないかぎり、仕事にあぶれたコアが生じてしまうため、並列化の度合いが低下する原因となる。実際の計算速度を、使用コア数（図では cpu 数）に対しプロットしたものを図５に示す。確かに計算速度は正比例より少しだけ遅くはなるものの、ほぼ 90% 以上のパフォーマンスを示している。

図５は、1 ノード 12 コアの計算サーバを用いて得た結果である。１ノード 12 コア機による並列 GRRM 計算によって、表 1 の非並列 GRRM による場合と比べて、EQ が 10 個程度以上存在する系では、5~5.5 倍程度の高速化が達成できた。また、市販の 1 ノード 64 コア機を導入して並列 GRRM 計算を行ったところ、表 1 の非並列 GRRM と比べて、15~20 倍の高速化を確認した。したがって、この 64 コア機を用いれば、10~12 原子の系の反応経路全面探索は、１年~数年の期間で達成できる見通しが得られた。

多数のコアを保有するクラスタ計算機や大型の計算センターを利用して、並列 GRRM 法による反応経路探索を行うことについては、いくつか問題があることが判明した。クラスタ機については、親プロセスと子プロセスが異なるノードの間で探索情報の相互参照を行うと、情報伝送にかかる時間がネックになって、探索効率が極端に落ちてしまう。大型の計算センターの場合は、高速情報参照が可能なシステムを利用できれば、非常に多数のコアによる GRRM の並列化が達成できるはずであるが、JOB の待ち時間が長いことが多く、通常 JOB の打ち切り時間が存在するため、その時間内に行った JOB をいったんファイルに保存し、再び JOB を投入すると開始までに長時間待たされることになり、特別な利用条件で、まったく時間制限なく、また待ち時間なしに JOB を実行することが許されないかぎり、非常に大きな並列化度を達成することは難しい。しかし、膨大な数のコアを高速通信でつないだ状態の計算機を用いることができれば、図４に示した並列 GRRM 法で、非並列 GRRM の数千倍の高速化を達成することは可能であり、仮に 1000 倍にできれば、表１の推定値に基づくと、10~12 原子で、数日程度から１カ月程度以内の期間に反応経路の全面探索を行うことができるようになることがわかる。

なお、上記の並列 GRRM 法では、非並列 GRRM 法のプログラムをほぼそのまま利用することを前提にしたものであり、そのことによって、親プロセスと子プロセスの間の情報参照の仕方に一定の制約が含まれている。並行して行われる１点周り探索を合理的な情報参照と組み合わせて行うことにより、計算環境への依存性を極力なくす方式の検討が今後に委ねられる。

4. 限定探索による効率化

反応経路探索に要する時間が膨大になることを軽減する方策として、全面探索の必要がないならば、得ようとする情報を制限することで効率化することが考えられる。反応経路探索で多大な探索時間を要するのは、１点周りの反応経路をすべて調べるプロセスであるから、ここを省力化できれば、全体の探索時間を大幅に削減できるはずである。

通常の実験条件での化学反応は、熱エネルギーを使って進行する。このため、高い活性化エネルギーを必要とする反応経路の重要性は低い。また、エネルギー的により安定な平衡構造ほど、熱力学的安定性が高く、重要性が高い。そこで、エネルギー的に高い TS を調査対象から除外し、エネルギーの低い EQ を優先することを考える。それには、ADD に着目する超球面探索において、より大きな ADD を優先し、小さな ADD を追わないようにすればよいであろう。図 6 に示すように、より大きな ADD ほど、より低い TS を越え、よりエネルギー的に安定な EQ に到達する傾向があるからである。

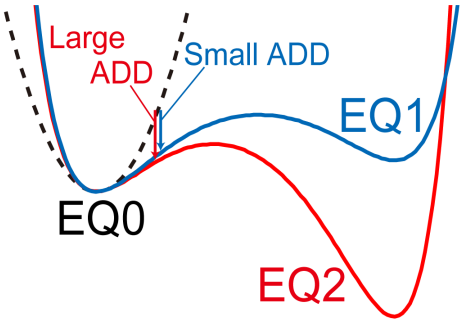

Fig.6. Tendency of the larger ADD leading to lower TS and deeper EQ.

一点周りの探索において、大きな ADD を優先的に扱い、小さな ADD を無視するオプションとして LADD というパラメータを導入する。たとえば、LADD=5 とすると、ADD の大きい方から 5 番目までを考慮し、6 番目以降を追跡しないようにする。こうすると、探索範囲が大幅に制限されるため、探索時間は飛躍的に短縮される。

図 7 に、全面探索に対する EQ 探索率(上)と TS 探索率(下)を LADD 値に対してプロットしたものを示す。3 種類の系で多少ばらつきはあるが、LADD=1 でも 50%以上の EQ が探索され、LADD=5 以上では、全体の 80-90%の EQ が探索できている。TS の探索率は、LADD の値により強く依存するが、LADD=5 以上では、半数以上の TS を見出すことができ、LADD=3 でも全体の 3 割以上の TS が探索できており、あとで述べるように、その中にエネルギー的に低くて重要なものはすべて含まれているので、限定探索法としての効果は非常に高いといえる。

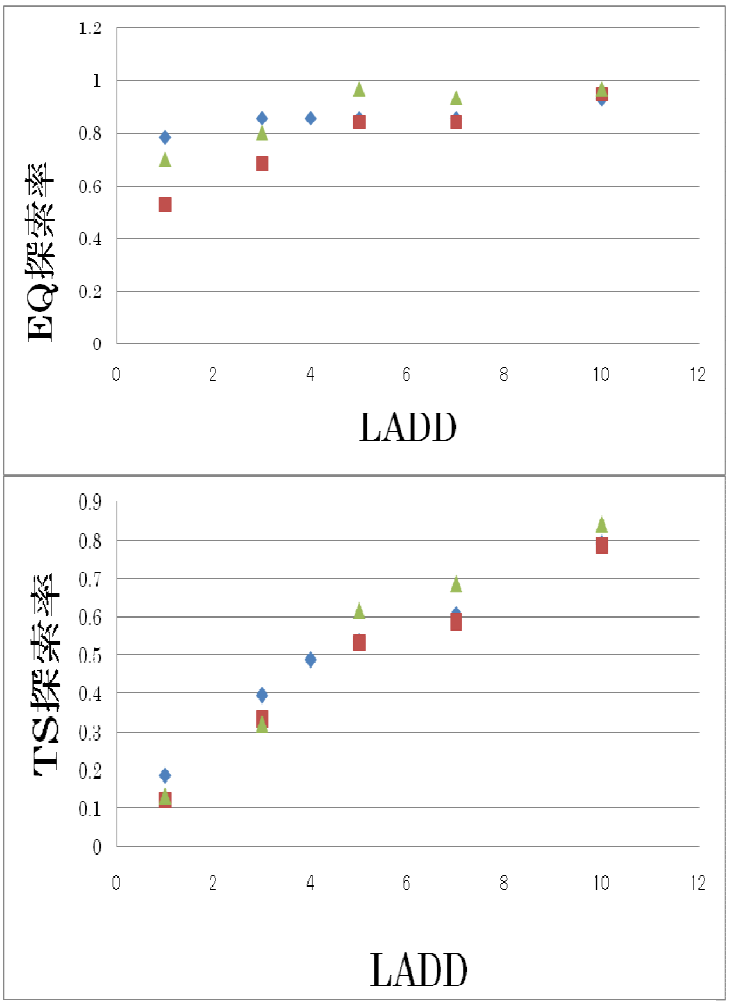

Fig.7. Relative found percentages of EQ and TS as functions of the LADD parameter.

ここで全面探索に対する計算時間率を見ると、図 8 に示したように、LADD=5 で 5 分の 1 以下になり、LADD=3 では 10 分の 1 未満にまで短縮されており、大幅に探索時間が短縮されていることがわかる。したがって、全面探索するとなると数か

月から数年かかるケースでも、限定探索でよければ、数か月が数日に、数年が数カ月程度に短縮でき、現実的な計算時間で目的とする情報を手に入れる可能性があることがわかる。つぎに、探索にかける時間と、みつけられる EQ や TS の割合について、詳しく見てみよう。

図９に、探索できた EQ と TS の割合が、全面探索にかかる時間の割合とどのような関係になっているかを示す。この図は、全面探索の場合と比べて、どのくらい探索時間をかければ、EQ や TS の何割程度探索できるかがわかるので、探索にかかる時間の見積もりに便利である。ただし、LADD 値をどの程度にすればよいかについては図７および図８を参照する必要がある。また、全面探索にかかる時間は表１を参照して推定する必要がある。図９から、EQ の 80%程度を知るだけでよいなら、全面探索の１０分の１程度の時間をかければ十分であるが、TS を 80%以上網羅するには、全面探索の 3 分の 1 以上の時間をかけなければならないことがわかる。

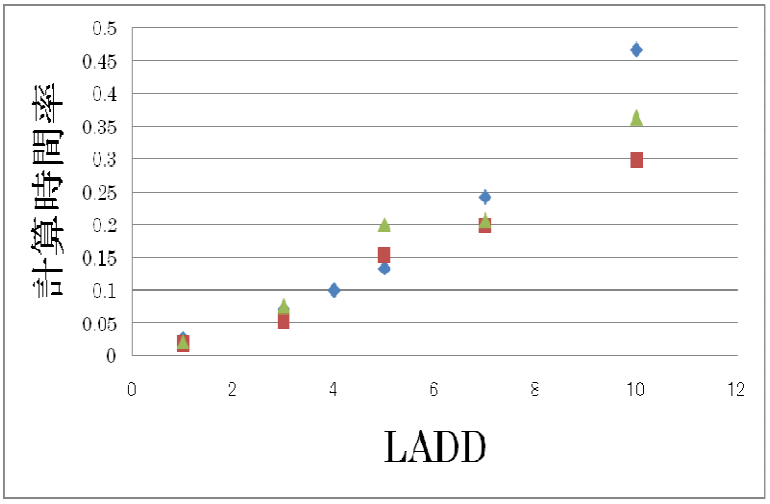

Fig.8. Relative computation time with respect to the full-search as functions of the LADD parameter.

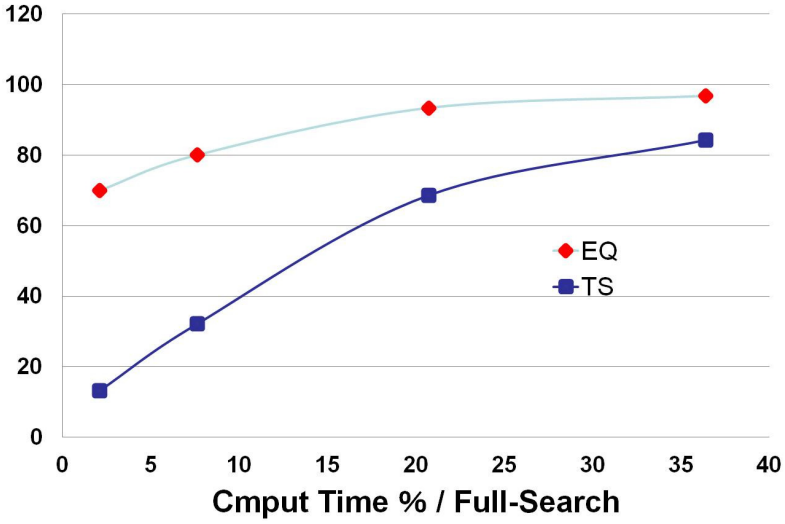

Fig.9. Found percentages of EQ and TS as functions of the computation time percentage with respect to the full-search.

ここで、LADD 値を小さくして探索時間を短くすると、どのように情報が失われるかを吟味しておくことが大切である。図６の予測によれば、LADD が大きいものを優先すると、エネルギー的に低い EQ や TS が優先的に見つけられるはずである。ただし、これはおおまかな傾向の予測であり、EQ や TS の高さが直接の探索条件ではないので、予測がどの程度当てはまるかを確認する必要がある。このチェックをするために、全面探索でみつかったもののうち、限定探索でも見つけられたもの（FOUND）とそうでなかったものとを棒グラフで表したものを、以下に示す。

図１０に、H_3CNO について LADD=3 で探索したときみつかった（FOUND）EQ が、全面探索で求められた EQ 全体に対しどのような割合を示すかを、エネルギーの低いも

のから高いものへと 100 kJ/mol 刻みの棒グラフにして示す。エネルギーが低い方から 400 kJ/mol 程度までは、すべての EQ が完璧にみつかっており、逆に、800 kJ/mol 以上のものは、完全に失われている。したがって、LADD オプションを指定した限定探索では、エネルギーの低い EQ が優先的に探索されていることがわかる。この傾向は、他の系についても同様であることが確認されており、最安定構造や非常にエネルギーの低い構造だけに関心がある場合は、LADD の指定値をかなり小さくしてよいことがわかった。すなわち、最安定構造の探索は、全面探索と比べて、数十分の１の探索時間で行えることが明らかになった。

図１１に、H_3CNO について LADD=5 で探索してみつかった TS が、全面探索で求められた TS 全体に対しどのような割合を示すかを、エネルギーの低いものから高いものへと 100 kJ/mol 刻みの棒グラフにして示す。通常は、一番低い(0 kJ/mol の)TS だけが重要であることが多い。図１１では、200 kJ/mol 以下の TS はすべてみつかっており、この結果から、LADD=5 の限定探索でも、一番低い TS、および、かなり低い TS は、すべて探索できると考えてよいことがわかる。なお、EQ の場合とは異なり、400kJ/mol 未満でも、多少の探索漏れがあるのは、TS の場合は、見つかった各 EQ からの１点周り探索を繰り返すことで探索されるので、途中の EQ に探索漏れがあると、その先の TS も見つけられなくなる可能性が高いからである。かなり低い TS をある程度網羅するためには、全面探索の数分の１程度の時間をかける必要があるが、一番低い TS だけに限れば、全面探索の１０分の１程度の時間で探索できると結論することができる。

以上のように、大きな ADD に着目する LADD オプションによる限定探索によって、エネルギー的に低い EQ や TS を優先して、非常に効率よく探索できることがわかった。

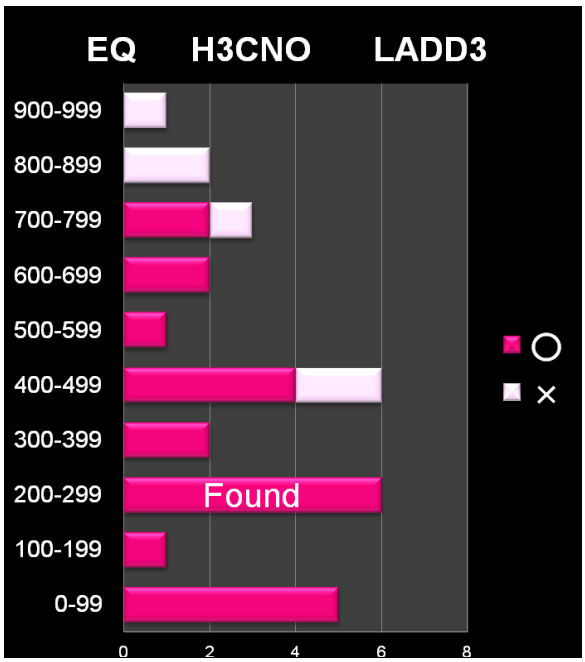

Fig.10. Energy (kJ/mol) distribution of the found (○) EQ of the limited search (LADD=3) with respect to the entire EQ for the full-search.

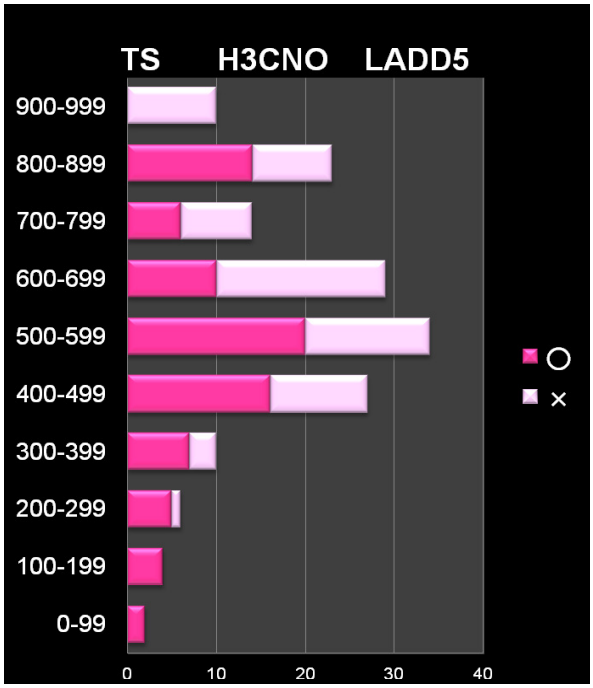

Fig.11. Energy (kJ/mol) distribution of the found (○) TS of the limited search (LADD=5) with respect to the entire TS for the full-search.

5. おわりに

ポテンシャル表面上の反応経路を全面探索するためには、並列化の手法が極めて有効であり、多数のコアを高速の情報伝送経路でつないだ計算機を用いることで、その系に存在する EQ の数と同程度の並列度を達成することが可能であることがわかった。したがって、多数の原子からなる系の全面探索を、１点周りの反応経路探索に要する時間の数倍程度の時間で行うことが可能であると見込まれる。量子化学計算自身の並列化でも数分の１程度に計算時間を短縮できるので、GRRM の並列化により、数千コアを高速情報伝送可能な計算環境で利用できれば、１２原子程度の全面探索が、数日程度の時間でルーティン的に行うことができるようになると見積もられる。また、通常の実験条件で重要な、エネルギー的に低い EQ や TS に限定した探索でよい場合には、全面探索の１０分の１以下の時間で探索が可能であることが見出された。

謝辞　本研究は、平成 23 年度科学研究費補助金、基盤研究（B）および挑戦的萌芽研究の配分を受け、豊田理化学研究所において研究を進めたものであるが、それ以前からの共同研究による成果も含んでいる。とくに、GRRM プログラムの作成については、前田理博士（現京都大学白眉研究員）に負うところが大きい。本研究は、以上の援助や協力により進められたものであることを付記し、ここに厚く感謝申し上げる。

文　献

1) F. Jensen, “Introduction to Computational Chemistry”, Wiley, Chichester, UK, 1999.
2) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, (2004), 277.
3) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, (2005), 5742.
4) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, (2006), 8933.
5) 大野公一、前田理、豊田報告 No.**64**, 79, (2010).
6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*, *Revision C.***02,** Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).