

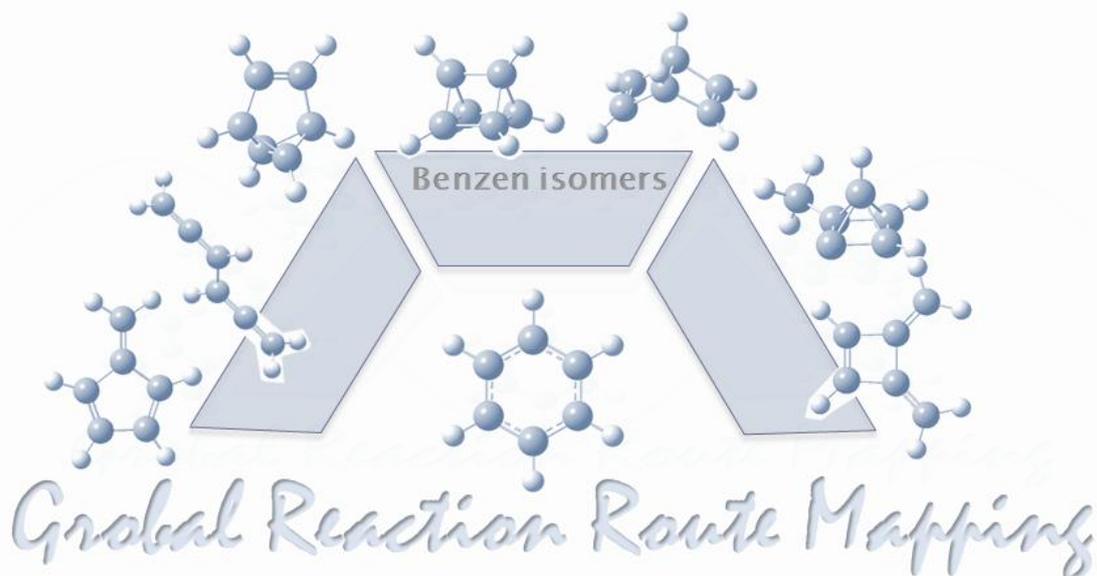
GRRM14 Test Job

Koichi OHNO

目次

(目次の項目をクリックすると、その項目のページに移動します。)

はじめに.....	1
Test JOB のリスト.....	2
1. 構造最適化 (TJ01)	3
2. 基準振動解析 (TJ02)	5
3. 遷移構造最適化 (TJ03)	6
4. 固有反応座標追跡 (TJ04)	7
5. 二点間遷移構造最適化 (TJ05)	8
6. 二点間中間体探索 (TJ06)	9
7. 反応経路網全面自動探索 (TJ07、TJ08、TJ09、TJ10)	10
① TJ07.....	10
② TJ08.....	11
③ TJ09.....	12
④ TJ10.....	13
8. 構造の自動再最適化 (TJ11)	15
9. エネルギー値自動再計算 (TJ12)	16
10. 立体配座探索 (TJ13)	17
11. クラスタ構造探索 (TJ14、TJ15)	19
① TJ14.....	19
② TJ15.....	21
12. AFIR 解析 (TJ16、TJ17、TJ18、TJ19)	23
① TJ19.....	25
13. 合成経路(Synthon)解析 (TJ20)	27
14. ポテンシャル交差解析 (TJ21、TJ22、TJ23)	28
① TJ21.....	28
② TJ22、TJ23.....	29
15. 反応経路網 ONIOM 解析 (TJ24、TJ25、TJ26)	31



はじめに…

本 GRRM14 Test JOB は、GRRM プログラム (GRRM14) を利用する代表的な実例 (Test JOB、TJ01-TJ26) を示し、各 Test JOB の入力データ(input)とそのポイント、出力データ(output)の簡単な解説をしています。

GRRM14 の詳しい使い方は、「GRRM14 利用マニュアル (GRRM14-Beta Manual、以下マニュアル)」をご参照下さい。また、インストール方法や実行方法などは、「はじめにお読みください(GRRM14)」をご参照下さい。

GRRM14 の JOB の実行方法

次の実行コマンド (次の最初の行の\$より後の部分) を、コマンドラインに投入して実行します。

\$ GRRMpBeta xxx -pn -hm &

- ▶ **xxx** : 入力ファイル xxx.com の拡張子部分の「.com」を抜いた文字列
例 : 入力ファイル名が TestJOB.com である場合は、
\$ GRRMpBeta TestJOB -pn -hm &
となります。
- ▶ **-pn** : GRRM の作業の並列処理数 n の指定
Gaussian プログラムで電子状態計算を行うときに使用するプロセッサ数の指定を行うオプションとして **GauProc = N** があり、この**-pn**の n と N の積が使用する計算機の1ノードあたりの最大プロセッサ数(M)以内である必要があります。($n \times N \leq M$)
- ▶ **-hm** : 時間単位の GRRM の計算時間の上限値 (ただし、正確に m 時間後に停止するのではなく、実行中の電子状態計算が1回分終了するまでさらに少しだけ時間が経過した後に停止します。)
- ▶ **&** : コマンドラインの最後に & をつけることで、JOB がバックグラウンドで投入されます。これをつけないと、JOB がフォアグラウンドになり、端末を閉じると JOB が停止してしまいます。

GRRM Test JOB output ファイルの見方

GRRM プログラムの JOB の output は、その JOB を投入したディレクトリ中に生成します。JOB の進行中に一時的に生成し、途中で消えてしまうファイルもありますが、最終的に残ったファイルがその JOB の output ファイルです (一般に多数の output ファイルが生成します)。各 JOB の入力ファイル名 TJ**.com の.com より前の部分の TJ**が、その JOB で出力されるすべてのファイルの名前の先頭に、自動的につけられます。

それぞれの JOB の主要な log は、入力ファイル名 TJ**.com に対し、TJ**.log というファイルが作成され、その中に記されます。以下では、TJ**.log を中心に、output を解説します。

GRRM14 Test JOB

Test JOB のリスト

番号 ¹	化学式 ²	JOB 内容 ³	Job Type ⁴	Option ⁵	GauProc ⁶	-pn ⁷	cpu-time / s ⁸	page ⁹
TJ01	H ₂ CO	構造最適化	MIN		GP4		4	3
TJ02	H ₂ CO	基準振動解析	FREQ		GP4		2	5
TJ03	H ₂ CO	遷移構造最適化	SADDLE		GP4		25	6
TJ04	H ₂ CO	固有反応座標追跡	IRC		GP4		46	7
TJ05	H ₂ CO	二点間遷移構造最適化	2PSHS		GP4		53	8
TJ06	H ₂ CO	二点間中間体探索	SCW		GP4		347	9
TJ07	H ₂ CO	反応経路網全面自動探索	GRRM		GP4	p4	7461	10
TJ08	H ₂ CO	反応経路網全面自動探索	GRRM	NRUN=5	GP4	p4	4136	11
TJ09	H ₂ CO	反応経路網全面自動探索	GRRM	NRUN=5	GP4	p4	6926	12
TJ10	H ₂ CO ₂	反応経路網全面自動探索	GRRM	NRUN=10	GP2	p8	32214	13
TJ11	H ₂ CO	構造の自動再最適化	ReStruct		GP4	p4	381	15
TJ12	H ₂ CO	エネルギー値自動再計算	ReEnergy		GP4	p4	51	16
TJ13	H ₁₂ C ₆ O ₆	立体配座探索	GRRM	LADD=2	GP2	p8	91339	17
TJ14	(H ₂ O) ₈	クラスター構造探索	GRRM	LADD=5	GP2	p8	223792	19
TJ15	(H ₂ O) ₆	クラスター構造探索	GRRM	LADD=5	GP2	p2	21574	21
TJ16	H ₆ C ₃ O ₂	AFIR 解析	MIN		GP8		196	
TJ17	H ₆ C ₃ O ₂	AFIR 解析	MIN		GP2		411	23
TJ18	H ₆ C ₃ O ₂	AFIR 解析	MIN		GP1		758	
TJ19	H ₆ C ₃ O ₂	AFIR 解析	MC-AFIR		GP1	p16	8909	25
TJ20	H ₅ C ₂ NO ₂	SYNTHON 解析	GRRM	FirstOnly	GP8		45157	27
TJ21	H ₂ CO	ポテンシャル交差解析	MIN	OptX	GP1		41	28
TJ22	H ₂ CO	ポテンシャル交差解析	GRRM	ModelF	GP1		34748	
TJ23	H ₂ CO	ポテンシャル交差解析	GRRM	ModelF	GP8	p2	21220	29
TJ24	H ₆ C ₃ O	反応経路網 ONIOM 解析	GRRM		GP4	p4	57623	
TJ25	H ₆ C ₃ O	反応経路網 ONIOM 解析	GRRM		GP8	p2	58303	31
TJ26	H ₆ C ₃ O	反応経路網 ONIOM 解析	GRRM		GP1	p1	108219	

注)

- 「番号」は、Test-Job の入力ファイル名、TJ**.txt に対応しています。
- 「化学式」は、入力データの原子組成を示しています。
- 「JOB 内容」は、その入力データによる JOB の内容の概要を示しています。
- 「Job Type」は、GRRM プログラムの Job type で、入力データの最初の「# ***」に対応しています。
- 「Option」は、指定された主なオプションを示しています。詳細は、入力データをご覧ください。
- 「GauProc」は、Gaussian プログラムのプロセッサ数の指定で、GauProc =N を GPN で示しています。GP1 は、実際には何も指定しない場合に相当し、1つのプロセッサだけが使用されます。
- 「-pn」は、Job type が GRRM の自動探索の並列度を、コマンドラインで指定するときの-pnに対応しています。-p1 は、指定してもしなくても、GRRM の自動探索の並列度は1になります。
- 各入力データを用い、16 コアの計算機で実際に試してみたときの実行時間（秒単位）です。
- 解説が掲載されているページの番号で、この番号をクリックすると、そのページに移動します。

1. 構造最適化 (TJ01)

入力データの構造を初期構造として、構造最適化を行います。

TJ01では、RHF/STO-3G レベルで、ホルムアルデヒド H_2CO の構造を最適化します。

TJ01 のインプットファイル:

```
# MIN/RHF/STO-3G
```

```
0 1
```

```
C   -0.550000000000    0.000000000000    0.000000000000
```

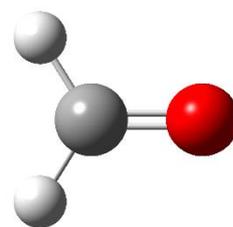
```
O    0.710000000000    0.000000000000    0.000000000000
```

```
H   -1.130000000000    0.934000000000    0.000000000000
```

```
H   -1.130000000000   -0.934000000000    0.000000000000
```

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



Point

- ❑ GRRM プログラムの Job type の指定 (入力データの最初の # *** の部分) は、# MIN となっています (# の直後は空白、その後の MIN は大文字・小文字任意でよいので min や Min でもかまいません)。TJ01 では、Gaussian プログラムで電子状態計算を行うときの Gaussian-JOB プロセッサ数を 4 にするため、GRRM の入力データのオプション指定 (入力データの座標直後の「Options」以降の部分) で GauProc = 4 としています。16 コアの計算機で実際に試したときの計算時間(cpu time)は 4 秒でしたが、プロセッサ数をこれより多くすると計算時間は短縮し、プロセッサ数を少なくすると計算時間は長くなります。計算レベルは、非経験的量子化学計算の基本となる RHF/STO-3G レベルになっていますが、レベルをあげて、B3LYP/6-31G や MP2/3-21G にすると、さらに時間がかかります。なお、計算レベルの書き方は、Gaussian プログラムでの表記法に準拠しています。
- ❑ GRRM プログラムでは、構造最適化の精度は、デフォルトで「高精度」(Opt = Tight) になっています。これは、平衡構造の周囲の反応経路を調べるとき、出発点の構造の精度が悪いと、その後の探索が適切に行われない危険性があるため、構造最適化を高精度で行っておくことが望まれるからです。
- ❑ 一般の電子状態計算プログラムの構造最適化は、デフォルトでは、計算速度を優先するため、それほど高精度にはなっていません。このため、GRRM プログラムでは、電子状態計算プログラムに内蔵されている構造最適化法を利用せず、GRRM プログラム内部で高精度な構造最適化を行います。
- ❑ 構造最適化の精度を下げて計算時間を短縮させたいときは、オプション指定で、Opt = Loose や Opt = Very Loose を指定することができます。

TJ01 の output

- TJ01.log というファイルに、JOB の内容と主な結果の log が記されます。下に示したリストのように、log ファイルの先頭には、使用したプログラムとその著者のリストが記されています。その下の欄には、JOB の内容が、記されています。この場合は、MIN で、構造最適化がなされたことがわかります。
- 構造最適化で得られた構造の座標データとエネルギー値（原子単位）は、log ファイルの下のほうに「Optimized structure」として記されています。最適化された構造の対称性（この場合 C_{2v}）と各原子の座標（オングストローム単位）が示されています。また、log ファイルの最後の部分に計算回数の記録がまとめられており、計算時間が 4.0 秒であったことがわかります。

log ファイル（抜粋）：

```
*****
Global Reaction Route Mapping (GRRM) Program,
  Produced by Satoshi Maeda, Yu Harabuchi, Yuto Osada,
    Tetsuya Taketsugu, Keiji Morokuma, Koichi Ohno,
      (Version 14.01, Release: 01-10-2014)
*****
MIN: Minimum-point optimization                      (by SM)
      using the interface with the GAUSSIAN program    (by SM)
*****
(略)
=====
Optimized structure, SYMMETRY = C2v
C   -0.531374721168  -0.000000000000  -0.000000000000
O    0.685349224861   0.000000000000  -0.000000000000
H   -1.126987251847   0.926441575355   0.000000000000
H   -1.126987251847  -0.926441575355  -0.000000000000
ENERGY   = -112.354347141401
(略)
Stationary point was found
OPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPTOPT

Normal termination of Global Reaction Route Mapping Programs Ver. xx.x...
NUMBER OF SINGLE POINT CALCULATIONS : 0
NUMBER OF FORCE CALCULATIONS         : 3
NUMBER OF HESSIAN CALCULATIONS       : 1
NUMBER OF MICROITERATIONS            : 0
TOTAL ELAPSED TIME                   : 4.0 SEC.
```

2. 基準振動解析 (TJ02)

入力データに与えられた構造で、基準振動解析(FREQ)を行います。

TJ02 では、MP2/6-31G レベルでホルムアルデヒド H_2CO の基準振動解析を行います。

TJ02 のインプットファイル :

```
# FREQ/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -0.000000000000 -0.000000000000 -0.549482561269
```

```
O 0.000000000000 0.000000000000 0.708343639882
```

```
H 0.000000000000 0.934113144104 -1.131025039307
```

```
H -0.000000000000 -0.934113144104 -1.131025039307
```

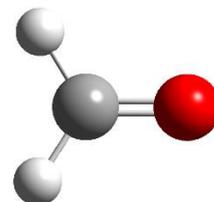
```
Options
```

```
Temperature = 298.150
```

```
Pressure = 1.000
```

```
Symmetry number = 2
```

```
GauProc = 4
```



Point

- 調和振動数、慣性主軸を用いた基準座標や、指定された温度でのエンタルピー、標準状態の Gibbs 自由エネルギーなどを求めます。GauProc = 4 での計算時間は 16 コアの計算機で 2 秒になりました。
- FREQ は、任意の温度の熱力学関数を求めることや、入力データの構造が安定平衡点(EQ)や遷移構造(TS)であるかどうかの確認にも、利用されます。

TJ02 の output

- 基準振動解析 (FREQ: Normal-mode analysis) が行われています。マニュアルの FREQ のところに、output の例が出ていますので、それと TJ02.log の内容を比較してみるとよいでしょう。Freq. と表示されたところに調和振動数が cm^{-1} 単位で、振動数の低い方から順に表示され、その下に基準座標の成分がリストされています。

- この log の中に、振動固有値を示す、

```
NORMAL MODE EIGENVALUE : N_MODE = 6
```

という表示があります。N_MODE = 6 は、振動モードの数が 6 であることを示しています。そして、その下に 6 個の振動固有値が示されていますが、それらがすべて正の値をもつことに注意しましょう。この基準振動計算は安定平衡点(EQ)で行われているので、振動固有値はすべて正になります。

- 最後の方に、零点振動エネルギー(ZPVE)が原子単位で示されており、その補正を加えた 0 K でのエンタルピー、並進(tr)、回転(rot)、振動(vib)のエネルギーの内訳、さらに、指定された温度と圧力 (この場合 298.150 K、1.000 atm) におけるエンタルピーの値が示されており、さらにエントロピーへの寄与の内訳や自由エネルギーの値が示されています。FREQ による熱力学関数の計算は、熱力学解析を行うときに便利です。

3. 遷移構造最適化 (TJ03)

入力データの構造からスタートして、遷移構造の最適化(SADDLE)を行います。

TJ03 では、 H_2CO の遷移構造(TS)の座標の近似値 (推定値) からスタートし、MP2/6-31G レベルでの TS を求めます。

TJ03 のインプットファイル:

```
# SADDLE/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -0.079213112255      0.000038936045      -0.592031587948
```

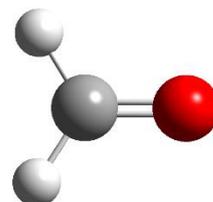
```
O  0.018800714554     -0.000018308130       0.717081381477
```

```
H  0.322739833191     0.909186505065     -0.947006485140
```

```
H  0.322739833191     -0.909359858691     -0.946723086445
```

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



Point

- GauProc = 4 での計算時間は 16 コアの計算機で 25 秒となりました。

TJ03 の output

- 遷移構造(TS)の最適化 (SADDLE: Saddle-point optimization) が行われています。TJ03.log には、TS の探索過程が記録され、最終的に TS の構造とエネルギーが求められています。

この探索の最終段階の振動固有値

```
NORMAL MODE EIGENVALUE : N_MODE = 6
```

を見ると、6 個の振動固有値のうち 1 つだけ負になっていることに注意しましょう。これは、TS が一次鞍点で、一つの方向 (反応経路に沿う方向) だけ上に凸になっていることを示しています。

- 計算時間は 25.0 秒ですが、TJ01 の MIN が数秒で終わっているのと比べると、だいぶ長くなっています。一般に、極小点を求める MIN と比べ、鞍点を決める SADDLE の方がより時間がかかります。

4. 固有反応座標追跡 (TJ04)

入力データの構造からスタートして、固有反応座標(IRC)追跡を行います。

TJ04 では、 H_2CO について既に求められた TS の座標からスタートして、正方向(Forward)と逆方向(Backward)のそれぞれの IRC 追跡を、MP2/6-31G レベルで行います。

TJ04 のインプットファイル:

```
# IRC/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

```
C    0.103141482125    -0.089471170303    0.744309314740
```

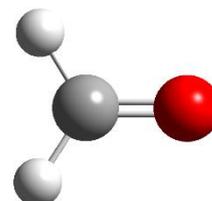
```
O    0.056571082690     0.029418293385     0.627501796077
```

```
H    0.100396419903     1.017340954772     0.004850351933
```

```
H    0.093178878394    -1.143115715305    -1.097224653080
```

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



Point

- GauProc = 4 での計算時間は 16 コアの計算機で 46 秒となりました。
- IRC 追跡は、TS 前後のエネルギープロファイルがどのようになっているかを調べることや、IRC に沿って反応経路を下って行った先がどうなるか (どのような平衡構造になるか、あるいは、解離してしまうか) の確認に利用されます。

TJ04 の output

- TS を出発点とする固有反応座標追跡 (IRC: Intrinsic reaction coordinate calculation) が行われています。鞍点から反応経路に沿って下る方向は Forward と Backward の 2 方向ありますので、それぞれの追跡の過程と結果が、TJ04.log に記されています。経路の進行に伴うエネルギーの変化は、

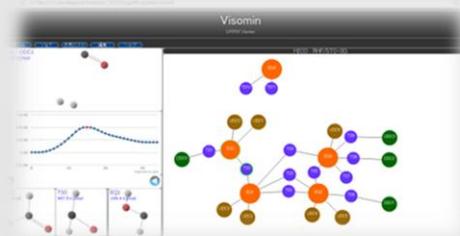
Energy profile along IRC

という表題の次に記されていますので、これをグラフにすると、反応経路に沿うエネルギープロファイルの図が得られます。

- また、IRC に沿う各 STEP の構造の座標がそれぞれ表示されていますので、その形を可視化してみると、反応経路に沿う構造変化の様子が調べられます。

可視化ソフト

可視化するソフトは様々あり、無償のソフトとしては K. Ohno 作成の GRRM-GDSP¹⁰や GRRM を用いて研究を行っている研究室でも作成されています。また、HPC システムズ (株) の Visomin¹¹などの有償のソフトで可視化することも可能です。



Visomin の画面

¹⁰ GRRM-GDSP: http://iqce.jp/GRRM/category/GRRM-GDSP_Gaiyo.pdf

¹¹ Visomin: <http://www.hpc.co.jp/>

5. 二点間遷移構造最適化 (TJ05)

2点間の反応経路上のTSを超球面探索法(SHS法)で求めます(2PSHS法)。

TJ05では、 H_2CO の2つの構造間のTSを、MP2/6-31Gレベルで求めます。

TJ05のインプットファイル:

```
# 2PSHS/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -0.000000000000 -0.000000000000 -0.549482561269
```

```
O 0.000000000000 0.000000000000 0.708343639882
```

```
H 0.000000000000 0.934113144104 -1.131025039307
```

```
H -0.000000000000 -0.934113144104 -1.131025039307
```

```
Reactant
```

```
C -0.000000015446 -0.086358195130 -0.690448195581
```

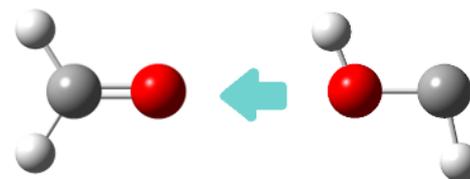
```
O 0.000000011426 0.076071515927 0.664179018327
```

```
H -0.000000000148 1.026444496589 0.907185708275
```

```
H 0.000000002804 -1.202120254263 -0.788241668362
```

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



Optimized Structure
最適化された
エネルギー極小点構造

Reactant

Point

- 入力データの前半部分の構造を中心とする超球面の上に、後半部分の構造(Reactant)が乗っている位置からスタートして、徐々に超球面の半径を縮めながら、TSの座標とエネルギーを求めます。GauProc = 4での計算時間は16コアの計算機で53秒となりました。
- 指定した2点を直接結びつけるTSが存在しない場合は、期待する結果が得られないことに注意する必要があります。つまり、選んだ2点が、一段階の素反応の反応物と生成物であることが前提になります。

TJ05のoutput

2点間の反応経路の途中にあるTSの探索(2PSHS: Two point scaled hypersphere search)が行われています。TJ05.logを見ると、2PSHSの探索結果としてTSの構造とエネルギーが求められており、探索の最終段階の

```
NORMAL MODE EIGENVALUE : N_MODE = 6
```

の次に示された振動固有値6個のうち1つだけが負になっており、無事TSが求められたことが確認できます。

6. 二点間中間体探索 (TJ06)

2点を結ぶ反応経路上に存在する中間体を調べます (SCW 法)。

TJ06 では、 H_2CO について、入力データの 2つの構造のうち、前半の構造を生成物(Product)、後半の構造を反応物(Reactant)とみなし、生成物の構造を中心とする超球面上に反応物の構造が乗っている位置を出発点として、超球面の半径を縮めながら、MP2/6-31G レベルで中間体を探索します。

TJ06 のインプットファイル :

```
# SCW/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

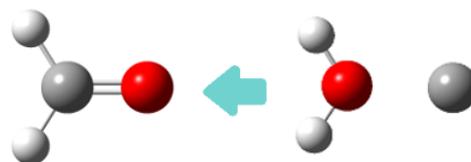
```
C   -0.000000000000    -0.000000000000    -0.549482561269
O    0.000000000000    0.000000000000    0.708343639882
H    0.000000000000    0.934113144104    -1.131025039307
H   -0.000000000000   -0.934113144104    -1.131025039307
```

```
Reactant
```

```
C    0.000023803627   -0.008429382228   -0.993334032163
O   -0.000022033703    0.005182962475    0.738301273023
H   -0.000059778057    0.832236689203    1.250209901173
H   -0.000011799101   -0.813721500217    1.263147738321
```

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



Optimized Structure
最適化された
エネルギー極小点構造

Reactant

Point

- GauProc = 4 での計算時間は 16 コアの計算機で 347 秒となりました。
- 指定された 2 点間に、中間体が存在しない場合もありますし、2 個以上現れる場合もあります。中間体が 1 個以上あれば、生成物と反応物が中間体を介して結ばれた鎖のようになりますが、隣同士の構造の間にさらに中間体が存在する可能性がありうるので、隣接する 2 点間のそれぞれに SCW 法を適用し、同様の操作を中間体が出なくなるまで繰り返す必要があります。そのような反復操作の結果として、最初に指定した 2 点の一方から、いくつかの中間体を介し、最初に指定した他方の点まで、繋がった一本の鎖を得ることができます。このようにして得られた鎖の隣同士に 2PSHS 法を適用してそれぞれの区間の TS が求められれば、最初に指定した 2 点間を結ぶ反応経路が得られます。
- SCW 法は、直接 1 つの TS で繋がっていない 2 点間の反応経路を系統的な探索操作で求めるのに役立ちます。SCW 法は、他の探索ツールにはない、GRRM プログラム特有の機能です。

TJ06 の output

- 2 点間の中間体の探索を超球面縮小法 (SCW: Sphere contraction walk) で行っています。TJ06.log を見ると、2 つの EQ が中間体として求められたことが示されています。中間体(EQ)の詳細な情報は、TJ06_EQ_list.log に示されています。2 つの EQ とも、すべての振動固有値が正ですので、2 つとも極小点であることがわかります。

7. 反応経路網全面自動探索 (TJ07、TJ08、TJ09、TJ10)

TJ07~TJ10 の入力データを、それぞれ、以下の①~④に示し、それら(TJ07~TJ10)の output については、④の後に「TJ07~TJ10 の output」としてまとめて示しています。

① TJ07

入力データの原子組成をもつ系について、平衡構造 EQ と遷移構造 TS を結びつける反応経路網の全面的な探索を自動的に行います。

TJ07 では、構造最適化 (TJ01) で構造最適化した H₂CO の構造からスタートして、ADDF (非調和下方歪み追跡) に基づく反応経路探索を行います。

TJ07 のインプットファイル:

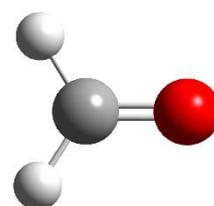
```
# GRRM/RHF/STO-3G
```

```
0 1
```

C	-0.531374721168	-0.000000000000	-0.000000000000
O	0.685349224861	0.000000000000	-0.000000000000
H	-1.126987251847	0.926441575355	0.000000000000
H	-1.126987251847	-0.926441575355	-0.000000000000

```
Options
```

```
GauProc = 4
```



☐ Point ☐

- ☐ Gaussian-JOB のプロセッサ数を GauProc=4 とし、コマンドライン引数の GRRM 自動探索の並列度の指定を-p4 とすると、16 コアの計算機での計算時間は 7461 秒(2.07 時間)になりました。
- ☐ GauProc = n と -pm の n と m の組み合わせは、 $n \times m =$ 計算機のコア数 (たとえば 16) が目安になります。TJ07 では、 $4(n) \times 4(m) = 16$ になっています。つまり、 n 個のプロセッサを使う Gaussian-JOB が GRRM プログラムから m 並列で投入されると、全部で $n \times m$ 個のプロセッサ (コア) が使われることが考慮されています。

② TJ08

TJ07 と TJ08 は、ADDF アルゴリズムを最初に発表した論文¹²に掲載されている H₂CO の探索例と同じ計算レベル (RHF/STO-3G) での反応経路網自動探索です。

TJ08 では、H₂CO の反応経路網全面自動探索を、乱数で自動発生させた初期構造を利用して行います。

TJ08 のインプットファイル:

```
# GRRM/RHF/STO-3G
```

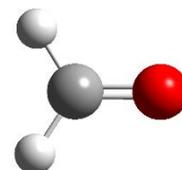
```
0 1
```

C	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	1
O	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	2
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	3
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	4

```
Options
```

```
NRUN = 5
```

```
GauProc = 4
```



□ Point □

- あらかじめ、構造最適化を行って初期構造を求めておく必要はありません。このため、入力データの原子座標は、まったく任意の値でよく、**TJ08** では、すべて **0.000000000000** になっています (単に **0** として小数点以下を省略してもよい)。ただし、H₂CO を構成する原子組成、**H** 原子 **2** 個、**C** 原子 **1** 個、**O** 原子 **1** 個は、座標データ入力欄に並んでいなければなりません。また、乱数で初期構造を発生させるときは、原子座標データの後ろに、異なる番号を付す必要があります (**TJ08** では、**1** から **4** ままで付されています)。乱数で初期構造を発生させるときは、オプションとして **NRUN = n** を指定する必要があります。**TJ08** では、**NRUN = 5** となっています (オプション指定の英字は大文字・小文字任意に用いてかまいません)。**NRUN = 5** は、初期構造を乱数で **5** 回発生させる指定です。原子数が多くなり、より複雑な構造をとり得る場合は、乱数の発生回数をもっと大きくするとよいでしょう。
- 乱数で発生させた初期構造から構造最適化で得られた平衡構造 **EQ** について周囲の反応経路の探索を開始するので、**TJ07** のときより、探索効率が向上し、計算時間は、**4236 秒(1.18 時間)**に短縮しています。

¹² K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (4-6), 277-282 (2004).

③ TJ09

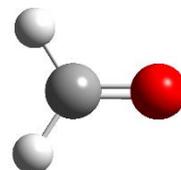
TJ09 では、 H_2CO の反応経路網全面自動探索を、TJ08 の場合の RHF/STO-3G よりレベルを上げて、MP2/6-31G で行います。

TJ09 のインプットファイル:

```
# GRRM/MP2/6-31G
```

```
0 1
```

C	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	1
O	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	2
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	3
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	4



```
Options
```

```
NRUN = 5
```

```
GauProc = 4
```

□ Point □

- この場合も、TJ08 と同様にオプションで NRUN = 5 が指定されていますので、乱数で初期構造を自動発生させます。入力データの各原子の座標値は任意の値で（すべて 0 でも）かまいませんが、各座標の最後に異なる番号を付し、各原子ばらばらに初期構造を発生させます。
- GauProc = 4、-p4 で試したところ、16 コアの計算機での計算時間は 6926 秒（1.92 時間）になりました。

④ TJ10

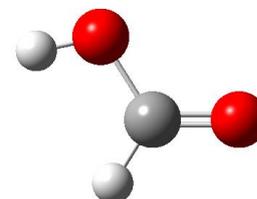
TJ10 では、TJ08 の H_2CO より原子数が1つ多い H_2CO_2 (重要な有機化合物であるギ酸 HCOOH を含む) の反応経路全面自動探索を、乱数で自動発生させた初期構造を利用して行います。

TJ10 のインプットファイル:

```
# GRRM/B3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

C	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	1
O	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	2
O	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	3
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	4
H	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000	5



```
Options
```

```
NRUN = 10
```

```
GauProc = 2
```

Point

- 入力データの原子座標は、まったく、任意の値でよく、TJ10 では、すべて 0.000000000000 になっています (0 でも可能)。ただし、 H_2CO_2 を構成する原子組成、H 原子 2 個、C 原子 1 個、O 原子 2 個は、座標データ入力欄に並んでいなければなりません。また、乱数で初期構造を発生させるときは、原子座標データの後ろに、異なる番号を付す必要があります (TJ10 では、1 から 5 までが付されています)。乱数で初期構造を発生させるため、オプションとして $\text{NRUN} = 10$ が指定されています。 H_2CO より原子数が多くなったので乱数の発生回数も TJ08 より大きくしてあります。
- 反応経路網の探索に要する計算時間は、原子数が増えると大幅に増加しますし、計算レベルを高くするにつれて計算時間が急激に長くなります。TJ10 では、 H_2CO_2 について、1 日以内でできることを想定し、計算レベルは、B3LYP/6-31G、NRUN = 10、GauProc = 2、-p8 として試してみました。その結果の計算時間は、32214 秒で、約 9 時間となり、 H_2CO の TJ07 や TJ08 より、だいぶ長時間かかりましたが、1 日以内で H_2CO_2 の探索ができました。より大きな系の反応経路網全面自動探索は、かなりの長時間が予想されますが、必要に応じチャレンジするとよいでしょう。
- 参考になるケースとして、 H_3CNO_3 の反応経路網全面自動探索が、16 コアの計算機で、B3LYP/6-31G(d)、NRUN = 30、GauProc = 2、-p8 で行われ、計算時間 8664 時間 (約 361 日) で、676 個の EQ、5181 個の TS が得られています¹³。また、最近、ノードの壁を超えて GRRM プログラムを使用することを可能にする NeoGRRM を用いると、16 ノード 256 コアの計算機で H_3CNO_3 について約 10 日で探索できることが示されています。
- 反応経路網の全面的な探索には時間がかかりますので、部分的、限定的な探索を行うオプションとして、1 点周りだけを探索する FirstOnly、重要性の低い高エネルギー経路は避け低エネルギーの経路を優先する LADD、結合に条件を課し条件が満たされないときは探索を省略する Bond Condition など、GRRM プログラムには、便利で効果的なオプションがいろいろ用意されています。
- 反応経路全面自動探索で得られた結果を、一括して改善するには、Job type として「# ReStruct」や「# ReEnergy」を用いて再計算します。ReStruct は、既に得られた構造からスタートして、より高い計算レベルで最適化し直します (再最適化します)。ReEnergy は、既に得られた構造をそのまま用いて、高いレベルでのエネルギー計算を行います。詳細は、マニュアルをご参照ください。

¹³ K. Ohno, N. Kishimoto, T. Iwamoto, and H. Satoh, *J. Computational Chemistry* **38** (10), 669-687 (2017).

- これらの JOB は、いずれも反応経路網全面自動探索ですので、ここでは、TJ07 について説明します。JOB の内容は、TJ07.log の最初の部分に、次のように ADDF であることが示されています。

```
ADDF: Anharmonic downward distortion following
```

- また、以下のように、得られた安定構造(EQ)のうち、低い方から5番目まで(この場合、EQ0、EQ1、EQ2、EQ4、EQ3)の座標とエネルギーが記録されており、最後に計算時間が7461.0秒であったことが示されています。

```
Systematic exploration by the SHS method was completed.
```

```
5 Equilibrium structures were discovered.
```

```
10 Transition Structures were discovered.
```

```
8 Dissociation Channels were discovered.
```

```
# List of five lowest minima
```

```
Global minimum = EQ 0, SYMMETRY = C2v
```

```
(略)
```

```
Normal termination of Global Reaction Route Mapping Programs Ver. 1.30...
```

```
NUMBER OF SINGLE POINT CALCULATIONS : 0
```

```
NUMBER OF FORCE CALCULATIONS : 19122
```

```
NUMBER OF HESSIAN CALCULATIONS : 839
```

```
NUMBER OF MICROITERATIONS : 0
```

```
TOTAL ELAPSED TIME : 7461.0 SEC.
```

- 得られた安定構造(EQ)のすべてを含む詳しい log は、TJ07_EQ_list.log に記されていますので、そちらをご覧ください。EQ に付された番号は、ADDF による探索で見つかった順の通し番号になっています。ADDF では、遷移構造(TS)も探索されますが、その結果は TJ07_TS_list.log に記されています。TS の番号も、通し番号になっています。各 TS(TSn)がどこに繋がるかは IRC の追跡で調べられ、TJ07_TSn.log というファイルに記録されています。
- EQ や TS には通し番号がつくので、出力ファイル名に付された EQ や TS の番号が徐々に増えていく様子から、探索の進み具合がわかります。最終的に何番まで進むかは、探索過程が終るまで、楽しみに見守ってください。探索が終了すると、TJ07_message_END.rrm という名称のファイルが生じます。
- EQ_list.log や TS_list.log では、各構造は、# Geometry of EQ/TS 番号, SYMMETRY = 対称性の形式の表題で番号と対称性が示され、その次に3次元座標がリストされ、その下に、Energy (原子単位)、S**2 (スピン量子数の2乗)、ZPVE (零点振動エネルギー)、振動固有値など示されています。EQ の場合は、ここまでですが、TS の場合は、最後に、その TS が、どのような構造と連結しているかを、つぎの形式で示しています。

```
CONNECTION : 1 - 0
```

- この場合は、この TS が EQ1 と EQ0 を結びつけていることを示しています。なお、解離した構造に繋がるときは、EQ 番号ではなく、Dissociation Channel を意味する DC という表示がなされます。

8. 構造の自動再最適化 (TJ11)

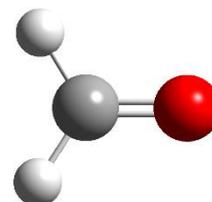
TJ09 で行った反応経路自動探索の結果を利用し、さらに高い計算レベルで構造の再最適化 (ReStruct) を行います。

TJ11 では、 H_2CO について MP2/6-31G レベルで行った反応経路網全面自動探索の結果を利用して、より高い計算レベルの MP2/cc-pVDZ で、再最適化を行います。

TJ11 のインプットファイル:

```
%InFile=xxx  
# ReStruct/MP2/cc-pVDZ
```

```
0 1  
C   -0.000000000000    -0.000000000000    -0.549482561269  
O    0.000000000000     0.000000000000     0.708343639882  
H    0.000000000000     0.934113144104    -1.131025039307  
H   -0.000000000000    -0.934113144104    -1.131025039307  
Options  
GauProc = 4
```



Point

- TJ09 で得られたファイル群 (コピーしたものでもよい) が存在するディレクトリに、TJ11 の入力データを置き、TJ11 の入力データの先頭行で指定されている %InFile = xxx の = の次の xxx の部分を、前駆段階(TJ09)の探索結果のファイル名の先頭部分 (たとえば、TJ09.com、TJ09.log の場合は、TJ09) で置き換え、TJ11 のジョブ中で、前駆段階のファイル群が正しく利用できるようにします。
- GauProc = 4、-p4 で試したところ、16 コアの計算機での計算時間は 381 秒になりました。ReStruct に要する計算時間は、反応経路網全面自動探索にかかる時間と比べると、一般に、かなり短くなります。このため、ReStruct を利用することで高いレベルでの反応経路網の情報を効率的に得ることができます。

TJ11 の output

- ☝ すでに探索された構造をより高い計算レベルで再構造最適化(RESTRUCT: Automated structure re-optimization)し、TJ11.log にエネルギーの低い EQ が 5 番目まで示されています。結果の詳細は、TJ11_EQ_list.log や TJ11_TS_list.log にまとめられています。

9. エネルギー値自動再計算 (TJ12)

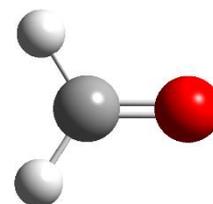
TJ11 で行った自動再最適化で得られた構造をそのまま用いて、より高い計算レベルでエネルギー値を精密化します (ReEnergy)。

TJ12 では、 H_2CO について MP2/cc-pVDZ レベルで再最適化して得られた構造でのエネルギー値を、より高いレベルの MP2(Full)/aug-cc-pVTZ で、自動的に再計算します。

TJ12 のインプットファイル :

```
% InFile=yyy
# ReEnergy/MP2(FULL)/aug-cc-pVTZ

0 1
C    0.000000000000    -0.000000000000    -0.530465924142
O   -0.000000000000     0.000000000000     0.685412425504
H    0.000000000000     0.942437931730    -1.129067750681
H   -0.000000000000    -0.942437931730    -1.129067750681
Options
GauProc = 4
```



☐ Point ☐

- ☐ TJ11 で得られたファイル群 (コピーしたものでもよい) が存在するディレクトリに、TJ12 の入力データを置き、TJ12 の入力データの先頭行で指定されている %InFile = yyy の = の次の yyy の部分を、前駆段階(TJ11)の探索結果のファイル名の先頭部分 (たとえば、TJ11.com、TJ11.log の場合は、TJ11) で置き換え、TJ12 のジョブ中で、前駆段階のファイル群が正しく利用できるようにします。
- ☐ GauProc = 4、-p4 で試したところ、16 コアの計算機での計算時間は 51 秒になりました。エネルギー値の再計算 (ReEnergy) は、構造の最適化を含まない 1 点計算を単純に繰り返すだけですので、非常に処理速度は高く、一般に、ReStruct よりも短時間で終わります。
- ☐ ReStruct と ReEnergy を用いて探索結果をより高レベルの反応経路網情報に精密化することを念頭に置き、反応経路網全面自動探索のレベルを、あまり高くしないことが推奨されます。

TJ12 の output

- ☑️ すでに得られた構造をそのまま用いて、より高いレベルでエネルギー値を再計算 (REENERGY: Automated single-point-energy re-calculation) し、TJ12.log にエネルギーの低い EQ が 5 番目まで示されています。結果の詳細は、TJ12_EQ_list.log や TJ12_TS_list.log にまとめられています。

10. 立体配座探索 (TJ13)

結合が維持されたまま 3 次元的な立体構造がどのように変化するかを調べることができます。

TJ13 は、 α -D-glucose ($H_{12}C_6O_6$) の立体配座 (コンフォメーション) を自動探索する例です。

TJ13 のインプットファイル:

```
# GRRM/RHF/6-31G
```

```
0 1
```

```
C 1.187878491869 0.777001674843 0.162868526731
C 1.529358662431 -0.512542344767 -0.557144231747
C 0.484063191828 -1.581592564046 -0.271336071929
C -1.210911554151 0.127555977514 0.170384385754
C -0.219463163041 1.235159637678 -0.169159890230
H 1.570381253164 -0.324872433549 -1.622156813254
H 1.253341440325 0.622749060715 1.231809412447
H -1.198021409338 -0.074735838793 1.230740384395
H -0.278858908281 1.478350789278 -1.224985803674
O -0.796398047732 -1.061299893662 -0.547517662716
O 2.771904209975 -1.035503337831 -0.093814331737
H 3.486231799390 -0.412557155150 -0.186747419214
O 2.163101330189 1.733601160077 -0.250729155457
H 2.043763664773 2.576126399710 0.176642174286
C -2.627841338257 0.379680161817 -0.297702385132
H -3.047540573525 1.239784258240 0.200932520002
H -2.628323172292 0.554597704137 -1.368176131645
O -3.471629320799 -0.715742796370 0.031364325995
H -3.093492531431 -1.542972082527 -0.253283488852
H 0.606924570178 -2.435385339129 -0.915673879015
O 0.534884896613 -1.962554241633 1.088016059840
H 1.424674465159 -2.151638055596 1.374036605994
O -0.434187414016 2.410045347562 0.623713922592
H -1.138744543031 2.972571911481 0.323704946566
```

```
Options
```

```
LADD=2
```

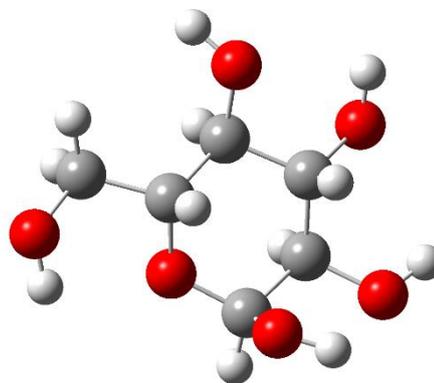
```
NLowest=30
```

```
GauMEM=1000
```

```
GauProc=2
```

```
Bond Condition
```

```
1 2 < 1.82
1 5 < 1.82
1 7 < 1.30
1 13 < 1.71
2 3 < 1.83
2 6 < 1.30
2 11 < 1.71
3 10 < 1.69
3 20 < 1.29
3 21 < 1.70
```



```

4   5   < 1.83
4   8   < 1.30
4  10   < 1.74
4  15   < 1.82
5   9   < 1.30
5  23   < 1.72
11 12   < 1.14
13 14   < 1.14
15 16   < 1.29
15 17   < 1.30
15 18   < 1.71
16 17   < 2.12
18 19   < 1.14
21 22   < 1.14
23 24   < 1.14
End

```

□ Point □

- Job type は反応経路全面自動探索と同じ GRRM で、入力データの最初は「# GRRM」で始まりますが、いくつかのオプションを組み合わせて、探索のやり方や範囲をうまく限定し、立体配座の探索を効率的に進めます。
- Large ADD-Following の指定を利用して LADD = 2 とし、非常に低いエネルギー障壁を越える経路だけを追跡するようにすることで、内部回転や環の変形のようなコンフォメーションの変化でとくに重要な経路が優先されます。
- Bond Condition というオプションを利用して、分子内の結合が切れてしまったら、その先の反応経路は追跡しないように設定されています。
- NLowest = 30 というオプション指定を利用することで、平衡構造 EQ の周囲の反応経路の探索は、エネルギーの低い順に 30 番目までに限定されており、エネルギーが高く不安定な構造の周囲を調べることを省略しています。
- 以上のオプションの組み合わせで、20 種類以上の立体配座が、計算時間 91339 秒 (25.4 時間) で見つけられています。実際には、さらに膨大な数の立体配座が可能で、それを調べるには、NLowest の指定をはずし、LADD = 5 にすると数百以上の立体配座が、LADD = 10 にするとさらに多数の立体配座が調べられますが、計算時間は 16 コアの計算機で 1 週間から数ヶ月程度かかります。 α -D-Glucose の立体配座を GRRM プログラムで詳しく調べた結果については文献¹⁴をご参照下さい。
- MM やモデルポテンシャルを用いる立体配座探索では、もっと短時間に探索が進められますが、O...H 原子間の水素結合など弱い相互作用の評価が甘いため、GRRM プログラムを用いて非経験的量子化学計算を直接使うやり方と比べると不正確な探索しかできません。また、GRRM プログラムによる探索では、立体配座間の反応経路 (TS と IRC) の探索ができますので、立体配座間の経路の詳細やエネルギー障壁の高さを明らかにすることができます。

TJ13 の output

- α -D-グルコース $\text{H}_{12}\text{C}_6\text{O}_6$ について、低エネルギー優先探索などの制限をつけて、ADDF: Anharmonic downward distortion following を行い、立体配座を探索しています。TJ13.log には、エネルギーの低い立体配座 (EQ) が 5 番目まで示されています。探索結果の詳細は、TJ13_EQ_list.log などにまとめられています。

¹⁴ H. Satoh, T. Oda, K. Nakakoji, T. Uno, H. Tanaka, S. Iwata, and K. Ohno, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5293-5308 (2016).

11. クラスター構造探索 (TJ14、TJ15)

TJ14 と TJ15 の入力データを、それぞれ、以下の①と②に示し、それら (TJ14, TJ15) の output については、②の後に「TJ14, TJ15 の output」としてまとめて示しています。

① TJ14

入力分子の集団がつくるクラスターの構造を、Job type: # GRRM、OPTIONS: NRUN、LADD、Bond Condition などを利用して、効率的・系統的に調べることができます。

TJ14 では、8 個の水分子からなるクラスター (水分子 8 量体) の構造を調べます。

TJ14 のインプットファイル:

```
# GRRM/RHF/6-31G

0 1
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    1
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    1
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    1
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    2
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    2
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    2
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    3
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    3
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    3
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    4
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    4
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    4
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    5
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    5
H   0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    5
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    6
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    6
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    6
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    7
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    7
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    7
O   0.081535215287    0.081535215287  -0.000000000000    8
H   1.014440428701   -0.095975643990  -0.000000000000    8
H   -0.095975643990    1.014440428701    0.000000000000    8

Options
LADD=5
GauProc=2
NLowest=24
NRUN=24
EQOnly
UpDC=12
DownDC=12
Bond Condition
```

1	2	<	1.1
1	3	<	1.1
4	5	<	1.1
4	6	<	1.1
7	8	<	1.1
7	9	<	1.1
10	11	<	1.1
10	12	<	1.1
13	14	<	1.1
13	15	<	1.1
16	17	<	1.1
16	18	<	1.1
19	20	<	1.1
19	21	<	1.1
22	23	<	1.1
22	24	<	1.1
End			

Point

- 探索の初期構造は、8個の水分子を乱数でばら撒いて自動発生させるようにしており、乱数の発生回数は $NRUN = 24$ で指定されています。各水分子の座標は、 H_2O の3原子について、同じものが繰り返し入力され、各水分子の座標の末尾には、1から8までの異なる番号が付されていて、同じ番号を付された水分子の3個の原子は、相対位置はそのままにして、ばら撒かれるようになっています。
- 高いエネルギー障壁を越える必要はないので、 $LADD = 5$ 、 $NLowest = 24$ が指定されています。
- 平衡構造 EQ がわかればよく、 EQ 間の経路 (TS や IRC) は不要なので、 $EQOnly$ が指定されています。
- 水分子どうしは、弱く水素結合しながら互いの配置を変えるので、水素結合が切れかかった状態の探索がうまくできるよう、解離判定の基準をデフォルトよりも遠い距離まで引き伸ばすよう、 $UpDC = 12$ 、 $DownDC = 12$ が指定されています。
- 水分子内の結合が切れてしまったら、その先の探索は行わないようにするために、 $Bond\ Condition$ の指定が用いられています。
- $TJ14$ では、以上のほか、 $GauProc = 2$ 、 $-p8$ の指定がされており、16コアの計算機での $Test\ JOB$ の計算時間は、223792秒 (62.16時間) となりました。 $Bond\ Condition$ を使わずに、その指定を省略すると、さらに時間がかかります。水分子の数を減らすと、次の $TJ15$ のように、計算時間が大幅に短縮します。

② TJ15

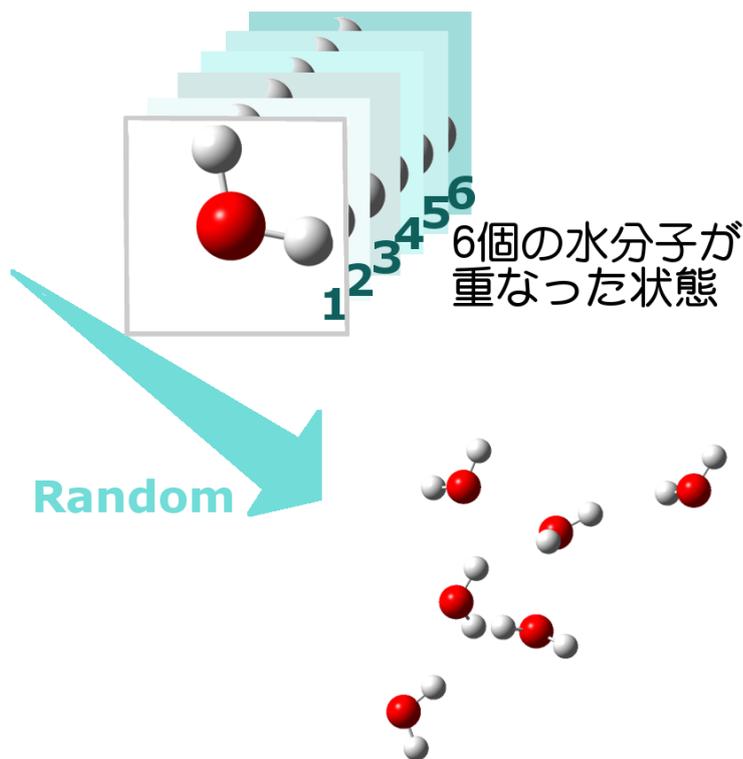
TJ15 は、水分子の数を 6 個に減らした水の 6 量体クラスターの構造探索の例です。

TJ15 のインプットファイル :

```
# GRRM/RHF/6-31G

0 1
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    1
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    1
H   -0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    1
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    2
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    2
H   -0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    2
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    3
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    3
H   -0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    3
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    4
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    4
H   -0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    4
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    5
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    5
H   0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    5
O   0.081535215287    0.081535215287 -0.000000000000    6
H   1.014440428701   -0.095975643990 -0.000000000000    6
H   -0.095975643990    1.014440428701  0.000000000000    6

Options
LADD = 5
GauProc = 2
NLowest = 24
NRUN = 24
EQOnly
UpDC = 12
DownDC = 12
Bond Condition
1    2    <    1.1
1    3    <    1.1
4    5    <    1.1
4    6    <    1.1
7    8    <    1.1
7    9    <    1.1
10   11   <    1.1
10   12   <    1.1
13   14   <    1.1
13   15   <    1.1
16   17   <    1.1
16   18   <    1.1
End
```



□ Point □

- TJ14 と比べると、入力データの内容は、水分子が 2 つ減ったことによる違いがあるほかは、同じになっています。水分子が 2 つ減っただけで、計算時間は大幅に短縮し、16 コアの計算機で、21574 秒 (5.99 時間) で終了しました。

TJ14, TJ15 の output

- ADDF を利用してクラスターの構造を調べ、エネルギーの低い構造の 5 番目までが TJ14.log (TJ15.log) に記されています。詳細は、TJ14_EQ_list.log (TJ15_EQ_list.log) に示されています。

12. AFIR 解析 (TJ16、TJ17、TJ18、TJ19)

TJ16~TJ19 の入力データを、それぞれ、以下の①(TJ16~TJ18)と②(TJ19)に示し、それら(TJ16~TJ19)の output については、②の後に「TJ16~TJ19 の output」としてまとめて示しています。

人工力誘起反応法 (AFIR) は、GRRM14 から新たに搭載された方法で、任意の部分構造間に人工的に力を加えて探索することで、複数の原子・分子間の反応経路を効率的に調べることができるようになりました。

TJ16 – TJ18

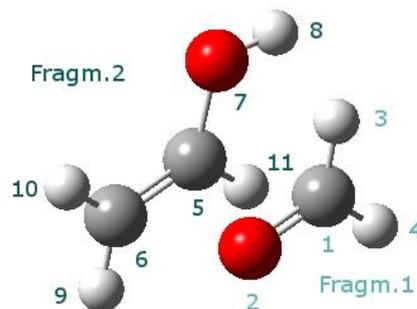
TJ16 - TJ18 は代表的なアルドール反応であるホルムアルデヒドとビニルアルコールの反応経路を調べます。

TJ16 のインプットファイル:

```
# MIN/B3LYP/6-31G

0 1
C   -1.953694358578      0.051428373301     -0.462381672082
O   -2.874202130646     -0.064517892271      0.347537662192
H   -1.221862356669     -0.754329860961     -0.638252756531
H   -1.808350872749      0.967674780659     -1.058303513918
C    2.077685115129      0.114719409486      0.023518638131
C    1.393292368474      1.261286104642      0.077854069069
O    1.551552360906     -1.171195222175      0.015398868257
H    3.158480450285      0.062149788186     -0.021818187026
H    0.307941770709      1.295821650032      0.122961746594
H    1.915355307819      2.209783744408      0.078372933902
H    0.573817135316     -1.165646996063      0.055445560334

Options
GauProc=8
Add Interaction
Fragm.1 = 1-4
Fragm.2 = 5-11
1 2
GAMMA = 100 set 75
END
```



TJ17 のインプットファイル (Options 部分のみ):

```
Options
GauProc=2
Add Interaction
Fragm.1 = 1-4
Fragm.2 = 5-11
1 2
GAMMA = 100 set 75
END
```

TJ18 のインプットファイル (Options 部分のみ) :

```
Options  
Add Interaction  
Fragm.1 = 1-4  
Fragm.2 = 5-11  
1 2  
GAMMA = 100 set 75  
END
```

□ Point □

- 2つの断片(Fragm.1 と Fragn.2)の間に GAMMA で指定された人工力を加えて構造最適化(#MIN)を行います。計算時間は、Gaussian プログラムを走らせるときのプロセッサ数の指定を GauProc=8 (TJ16) にすると、196 秒 (約 3 分) で終了します。GauProc = 4 (TJ17)では 411 秒 (約 7 分)、プロセッサ数を指定せずデフォルトで GauProc=1 となる場合(TJ18)は 758 秒 (約 12.6 分) になります。MIN を用いた AFIR の探索結果は、近似的な EQ や TS の構造と経路のプロファイルを与えます。この結果を、より精密なものにするには、LUP 法が便利です。LUP 法の使い方については、マニュアルをご参照ください。

① TJ19

TJ19 では、Job type MC-AFIR(多成分 AFIR)を適用して、ホルムアルデヒドとビニルアルコールのアルドール反応について、ランダムな配向や位置からスタートし、多数の AFIR 経路を探索します。

TJ19 のインプットファイル:

```
# MC-AFIR/B3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

C	0.000000	0.000000	-0.542432	1
O	0.000000	0.000000	0.689131	1
H	0.000000	0.933503	-1.129226	1
H	0.000000	-0.933503	-1.129226	1
C	0.000000	0.449088	0.000000	2
C	1.229479	-0.074689	0.000000	2
O	-1.202903	-0.246241	0.000000	2
H	-0.199138	1.513645	0.000000	2
H	1.411363	-1.146198	0.000000	2
H	2.098519	0.571041	0.000000	2
H	-1.064389	-1.214959	0.000000	2

```
Options
```

```
NFault = 50
```

```
Add Interaction
```

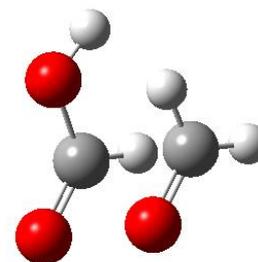
```
Fragm.1 = 1,2
```

```
Fragm.2 = 5-7,11
```

```
1 2
```

```
GAMMA = 200
```

```
END
```



㊦ Point ㊧

- 入力データの座標の末尾に、ホルムアルデヒドには 1 番 (灰色部分 (1 : C 原子、2 : O 原子、3, 4 : H 原子))、ビニルアルコールには 2 番が付され、それぞれ与えられた座標の構造を保ったまま、両者の相対関係がランダムに処理されます。NFault = 50 のオプション指定により、50 回連続して新しい AFIR 経路が得られなければ、ランダムな探索を終了します。Fragm.1 と Fragg.2 で指定された原子集団の間に、GAMMA で指定された人工力を加えて AFIR 経路を調べます。AFIR 経路のプロファイルは、出力されるファイルの***_EQn.log に記録され、近似的な生成物 EQ と遷移構造 TS が、それぞれ、***_EQ_list.log と***_TS_list.log に記録されます。これらの近似的な AFIR 経路は、Job Type ReStruct を用いて、全部一括して自動的に再最適化することができます (マニュアル参照)。なお、MC-AFIR では、GRRM の並列度指定の-pn が有効です。16 コアの計算機で、GauProc は指定せず、-p16 をコマンドライン引数で指定して実行したところ、計算時間は、8909 秒 (2.47 時間) になりました。GRRM の並列度指定は、計算時間の短縮に非常に有効に働きます。

TJ16~TJ18

- ホルムアルデヒドとビニルアルコールに AFIR 法を適用し、アルドール反応の生成物が生じる反応経路を調べた結果が TJ14.log~TJ15.log に記されています。

- 次の文字列

---Profile of AFIR path

の下から極小化のステップ数、経路の長さ（オングストローム単位）、ポテンシャルエネルギー値、滑らかにつないだエネルギー値の順に、結果がリストされています。ステップ数に対し、エネルギー値をプロットすると AFIR 経路に沿ったエネルギープロファイルが可視化されます。

- AFIR のプロファイルの下には、極小化して得た近似的な EQ と途中のエネルギーを補正して求めた近似的 TS の構造とエネルギーが示されています。
- AFIR で得られたプロファイルは、一般にかなり粗雑なため、がたつきがあるのが普通です。AFIR 経路の改良法については、マニュアルを参照してください。

TJ19

- アルドール反応の AFIR 経路を多数自動的に探索(MC-AFIR: Multi-component artificial force induced reaction)し、その過程とエネルギーの低い最適化構造が 5 番目まで、TJ19.log に記録されています。多数の AFIR 経路の詳細は、TJ19_EQ_list.log および TJ19_TS_list.log にまとめられています。得られた AFIR 経路は、一般に粗雑ですが、LUP 法（マニュアル参照）で改良することができます。

13. 合成経路(Synthon)解析 (TJ20)

複数の原子や分子 (原子集団) から特定の化合物を過不足なく合成する反応経路(Synthon 経路)を調べることができます。

TJ20 では、最も基本的なアミノ酸分子であるグリシン $\text{H}_2\text{C}_2\text{NO}_2$ の構造からスタートする反応経路を調べ、その中に、複数の原子・原子団に解離する経路を見出すことで、逆向きにグリシンを合成し副産物を出さない反応経路(Synthon 経路)を見つけます。

TJ20 のインプットファイル :

```
# GRRM/B3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

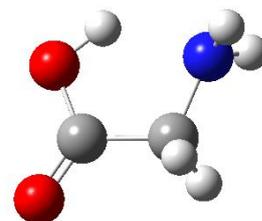
C	0.692268578114	-0.859602740672	-0.001060332460
H	0.677740993312	-1.514459597380	0.876536586179
H	0.678682736478	-1.510652355957	-0.881491724884
C	-0.611168011571	-0.040816289021	-0.000086983445
O	-0.394870440670	1.303201201109	-0.000453147261
O	-1.727513327852	-0.556298092642	0.000681594335
N	1.863759281644	0.033038180758	0.000826841830
H	2.433071741324	0.008847406074	-0.836395739236
H	0.603583762900	1.414439955155	-0.000747436209
H	2.429316521329	0.010021320926	0.840645157227

```
Options
```

```
GauMEM=800
```

```
GauProc=8
```

```
FirstOnly
```



□ Point □

- **FirstOnly** は出発点となる構造の周囲で、**TS** を一度だけ越える反応経路をすべて調べるオプションです。**FirstOnly** では、「ひと山 (一つの **TS**)」を超えて **EQ** に到達したら、その先の経路は追跡しません。**GauProc=8** を指定して 16 コアの計算機で実際に調べてみると 45157 秒 (12.5 時間) かかりましたが、いくつか興味深い **Synthon** が得られました。グリシンの **Synthon** の実際の研究成果については文献¹⁵をご参照ください。

TJ20 の output

- グリシンの最安定構造からの反応経路を「ひと山 (1 つの **TS**)」を越えるところまで、**ADDF** で調べた結果の概要が、**TJ20.log** に記されています。得られた反応経路の **TS** は **TJ20_TS_list.log** に、**TS** を超えて繋がる **EQ** は **TJ20_EQ_list.log** にまとめられています。この場合、**TS** を超えた結果、解離過程 (**DC**) がみつかれば、その経路を逆にたどることで、過不足のない合成経路(**Synthon**)が求められるので、**DC** を見つけることが目的になっています。**TS** を超えた **DC** を探し出すには、**TS** のリストにある **CONNECTION** のところに **DC** があるかどうかを探する必要があります。その **DC** の詳しい情報は、そこに繋がる **TS** 番号が **n** の場合、対応する **TSn.log** に記されていますので、その **DC** の構造を可視化して見るとはっきりします。

¹⁵ S. Maeda and K. Ohno, *Chem.Lett.* **33**, 1372-1373 (2004), S. Maeda and K. Ohno, *Chem.Phys.Lett.* **398** (1-3), 240-244 (2004).

14. ポテンシャル交差解析 (TJ21, TJ22, TJ23)

TJ21~TJ23 の入力データを、それぞれ、以下の①(TJ21)と②(TJ22~TJ23)に示し、それら(TJ21~TJ23)の output については、②の後に「TJ21~TJ23 の output」としてまとめて示しています。

① TJ21

複数のポテンシャル表面の交差を調べることができ、光化学過程の解析に威力を発揮します。

TJ21 は、ホルムアルデヒドの基底状態（一重項状態）と最低三重項状態の交差(Seam)の正確な停留点を構造最適化 MIN で調べます。

TJ21 のインプットファイル:

```
# MIN/UB3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -0.341655575913 -0.061830207285 -0.629143745161
```

```
O 0.051090096597 -0.153079538593 0.678261012364
```

```
H -0.148111884773 0.634881653256 1.224415641392
```

```
H 0.344846324087 -0.329784658376 -1.435884114596
```

```
Options
```

```
OptX(Seam)
```

```
Second Input
```

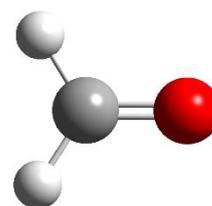
```
UB3LYP/6-31G
```

```
0 3
```

```
END
```

```
MaxStepSize = 0.1
```

```
Stable = Opt
```



□ Point □

- 入力データの最初の方にある「0 1」は、電荷が0でスピン多重度が1を意味しており、入力データの前半が一重項状態に対応しています。三重項状態は「0 3」、すなわち電荷が0でスピン多重度が3の部分を含む **Second Input** に対応しています。
- GauProc を指定せずに1つのプロセッサだけでも、計算時間は41秒で、非常に迅速に最適化ができます。入力データの詳細については、マニュアルを参照してください。

② TJ22, TJ23

TJ22 と **TJ23** では、MIN ではなく、Job type の全面自動探索 GRRM を用いてポテンシャル交差点を調べる例で、オプションで ModelF を指定しています。

TJ22 のインプットファイル:

```
# GRRM/UB3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

```
C -0.341655575913 -0.061830207285 -0.629143745161
```

```
O 0.051090096597 -0.153079538593 0.678261012364
```

```
H -0.148111884773 0.634881653256 1.224415641392
```

```
H 0.344846324087 -0.329784658376 -1.435884114596
```

```
Options
```

```
ModelF(Seam)
```

```
Second Input
```

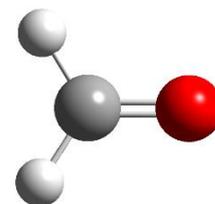
```
UB3LYP/6-31G
```

```
0 3
```

```
END
```

```
MaxStepSize = 0.1
```

```
Stable = Opt
```



TJ23 のインプットファイル (Options 部分のみ):

```
Options
```

```
GauProc=8
```

```
ModelF(Seam)
```

```
Second Input
```

```
UB3LYP/6-31G
```

```
0 3
```

```
END
```

```
MaxStepSize = 0.1
```

```
Stable=Opt
```

□ Point □

- この場合は、モデルポテンシャルを用いて調べるため、近似的なものになりますが、自動的に多数の停留点を求めることができます。GauProcを指定せず、-pnも用いずに行う TJ22 では、16 コアの計算機での計算時間が 34748 秒 (9.65 時間) になりましたが、GauProc=8、-p2 で行う TJ23 では、21220 秒 (5.89 時間) で計算が終了しました。
- ModelF で自動探索して求めた近似的停留点は、OptX を用いて再度最適化することで高精度化することができます。

TJ21

- MIN で OptX というオプションを利用することで、ホルムアルデヒドの基底状態と最低三重項状態のポテンシャル面が交差してできる Seam 上の正確な停留点を調べた結果が TJ21.log に記されています。

TJ22, TJ23

- TJ21 と似ていますが、ここでは Job type は MIN ではなく GRRM になっていますので、ADDF を使って、ホルムアルデヒドの基底状態と最低三重項状態のポテンシャル面が交差してできる Seam 上の近似的な停留点を、ModelF で自動探索した結果の概要が TJ22.log、TJ23.log に示されています。また、探索結果の詳細が、TJ22_EQ_list.log, TJ23_EQ_list.log にそれぞれまとめられています。

15. 反応経路網 ONIOM 解析 (TJ24、TJ25、TJ26)

ONIOM 法を用いると、エネルギー計算の扱いを必要に応じ高いレベル(H)と低いレベル(L)に分け、不必要に全体を高いレベルで計算するのを避けて、大きな系の計算を効率的に進めることができます。この ONIOM 法を利用すると、とくに重要な反応中心付近は高レベル、それから遠い部分は低レベルで扱うことで、効率的に反応経路網の探索を、大きな系についても、自動的に進めることができます。

TJ24、TJ25、TJ26 では、アセトン CH_3COCH_3 について、 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ を内部原子、3 個の H 原子を外部原子 (External Atoms)、残りの CH_3 を凍結原子 (Frozen Atoms) として扱っています。

TJ24 のインプットファイル :

```
# GRRM/ONIOM(B3LYP/6-31G*:UFF)
```

```
0 1 0 1 0 1
```

C-C_2-0.58466	0.000000	0.000000	0.138823	H		
O-O_2--0.53928	0.000000	0.000000	1.340735	H		
C-C_3--0.77078	0.000024	1.259344	-0.629677	L	H-H_--0.02270	1
External Atoms						
H-H_-0.24936	-0.000005	2.097315	0.092424	L		
H-H_-0.24936	0.912236	1.298768	-1.247565	L		
H-H_-0.24936	-0.912137	1.298764	-1.247636	L		
Frozen Atoms						
C-C_3--0.77078	-0.000024	-1.259344	-0.629677	L	H-H_--0.02270	1
H-H_-0.24936	0.000005	-2.097315	0.092424	L		
H-H_-0.24936	-0.912236	-1.298768	-1.247565	L		
H-H_-0.24936	0.912137	-1.298764	-1.247636	L		

```
Options
```

```
GauProc = 4
```

```
GauInpB
```

```
1 2 2.0 3 1.0 7 1.0
```

```
2
```

```
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0
```

```
4
```

```
5
```

```
6
```

```
7 8 1.0 9 1.0 10 1.0
```

```
8
```

```
9
```

```
10
```

```
End
```

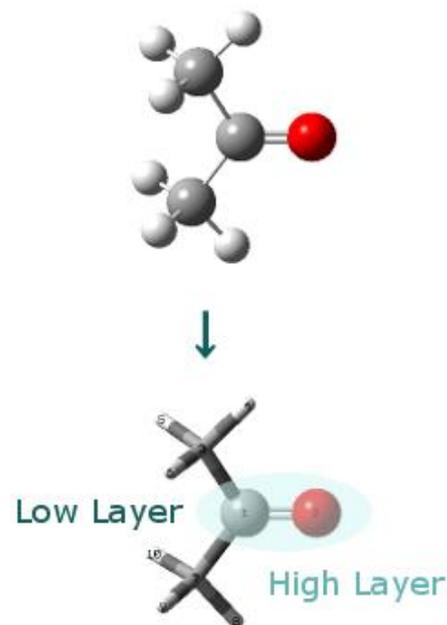
```
Bond Condition
```

```
1 2 < 1.5
```

```
1 3 < 2.0
```

```
End
```

```
MicroIt = (MMOnly,CoupleDist=50)
```



**TJ25 のインプットファイル
(Options 部分のみ) :**

```
Options
GauProc = 8
GauInpB
1 2 2.0 3 1.0 7 1.0
2
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0
4
5
6
7 8 1.0 9 1.0 10 1.0
8
9
10
End
Bond Condition
1 2 < 1.5
1 3 < 2.0
End
MicroIt = (MMOnly,CoupleDist=50)
```

**TJ25 のインプットファイル
(Options 部分のみ) :**

```
Options
GauInpB
1 2 2.0 3 1.0 7 1.0
2
3 4 1.0 5 1.0 6 1.0
4
5
6
7 8 1.0 9 1.0 10 1.0
8
9
10
End
Bond Condition
1 2 < 1.5
1 3 < 2.0
End
MicroIt = (MMOnly,CoupleDist=50)
```

- 座標データの最後の部分が H となっている原子は高いレベル (B3LYP/6-31G*) で、L となっている原子は低いレベルの UFF で扱い、オプション指定の GauInpB から End までの部分に ONIOM 法の適用に必要なパラメータを指定しています。さらに、結合が切れてしまったら、その先は追わないようにするために、Bond Condition が適用されています。また、低レベルの計算は非常に高速でできるため、高レベルの計算の構造が少し変わるたびに低レベル部分の構造が常に完全に最適化されるようにする取り扱い (Microiteration : MicroIt) が適用されています。
- 計算時間は、Gaussian プログラム利用時のプロセッサ数の指定 GauProc = n と GRRM プログラム本来の並列度の指定 $-pm$ との組み合わせ次第で変化します。16 コアの計算機で、TJ24 ($n=4$, $m=4$) では 57623 秒 (16.0 時間)、TJ25 ($n=8$, $m=2$) では 58303 秒 (16.2 時間) ですので、 $n \times m$ が同じであれば、組み合わせ方を変えても、それほど計算時間は変わらないことがわかります。一方、TJ26 では、GauProc の指定をせずプロセッサ数は 1 個だけ、GRRM の並列度も $-p1$ で並列指定をしないときと同じにすると、計算時間は 108219 秒 (30.1 時間) となり、TJ24 や TJ25 と比べて、およそ 2 倍の時間がかかっています。アセトンの場合は、原子数が少ないので、並列化の効果はさほど大きくありませんが、原子数が多くなるとその差が大きくなるので、必要に応じ、並列計算を利用することをお勧めします。
- ONIOM 法は、Gaussian プログラムに搭載されていますので、Gaussian プログラムのマニュアルや解説書を参照すると便利です。多数の原子を含む系の反応経路解析には、ONIOM 法の利用がたいへん効果的です。そのような例として、不斉触媒の BINAP に適用した研究例¹⁶をご参照ください。

TJ24~TJ26 の output

- アセトン H_6C_3O に ONIOM 法を適用して電子状態の計算を簡略化し、ADDF を利用して反応経路網を探索しています。探索結果は、TJ08-TJ09 などと同様の形式で、TJ**.log ファイル、TJ**_EQ_list.log ファイル、TJ**_TS_list.log ファイルなどに記されています。

¹⁶ S. Maeda and K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (51), 17228-17229 (2008), K. Ohno and S. Maeda, *J. Mol. Cat. A Chemical* **324**, 133-140 (2010).