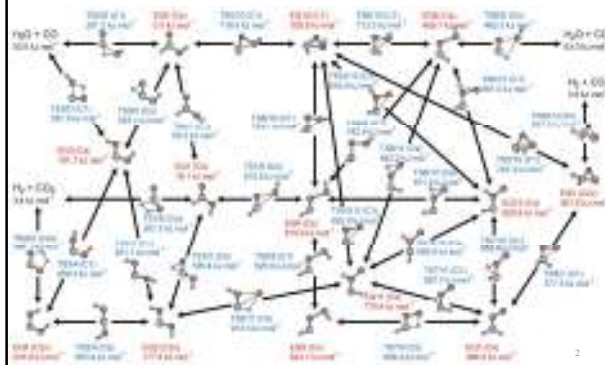


ADDFの効果的な使い方

1. 反応経路網の全面探索
2. 量子化学的逆合成解析
3. 反応物と生成物をつなぐ経路の二点間探索
4. 反応経路網の低エネルギー領域探索
5. 安定構造探索(クラスター、コンフォメーション、反応場など)
6. 光反応経路網の探索(ポテンシャル交差の探索)
7. ONIOM法と組み合わせた巨大系の反応中心への応用

1

GRRMの全面探索例: HCOOH



2

1つの平衡構造(ギ酸の構造)から探索

GRRM/B3LYP/6-31G

0 1

H	-0.452596548000	0.034871834140	-1.807771705495
O	-0.452596548000	0.643013717456	-1.034349518878
O	-0.452596548000	-1.276412777953	0.242743092264
C	-0.452596548000	-0.053534532177	0.147136623161
H	-0.452596548000	0.652061759532	0.979506709948

Options
GauMem=100
GauProc=4

B3LYP/6-31Gで最適化されたギ酸分子の構造

3

ランダム初期構造から探索

GRRM/B3LYP/6-31G

0 1

H	0.0	0.0	0.0	1
O	0.0	0.0	0.0	2
O	0.0	0.0	0.0	3
C	0.0	0.0	0.0	4
H	0.0	0.0	0.0	5

Options
NRUN=10 10個のランダム構造からスタート
GauMem=100
GauProc=4

全原子をランダムに配置し、
そこから構造最適化で
初期構造を作成

4

アウトプット

- (Input file名: xxx.com) xxx.log, xxx_EQ_list.log, etc.
- .logファイル: 探索履歴、計算量、計算時間など
- EQ_list.log: 安定構造のリスト
- EQn.log: EQnからのADDF探索(超球面探索, SHS)の履歴、ADDF経路に沿った構造およびエネルギー変化
- TS_list.log: 遷移状態構造のリスト
- TSn.log: TSnからのIRC計算結果
- DC_list.log: 解離構造のリスト(解離したと判定された構造)
- DCn.log: DCnからのmeta-IRC計算結果

5

EQ_list.log

List of Equilibrium Structures

```
# Geometry of [EQ_0] SYMMETRY = Cs
H -0.452596548000 0.034871834140 -1.807771705495
O -0.452596548000 0.643013717456 -1.034349518878
O -0.452596548000 -1.276412777953 0.242743092264
C -0.452596548000 -0.053534532177 0.147136623161
H -0.452596548000 0.652061759532 0.979506709948
Energy = -189.686345910766 電子エネルギー (hartree)
Spin[**2] = 0.000000000000
ZPVE = 0.033269502369 ゼロ点振動エネルギー (hartree)
Normal mode eigenvalues : nmode = 9
0.013844532 0.017705839 0.041505728 0.043865003 0.063830393
0.075651074 0.114134257 0.376915991 0.486564365
```

振動固有値 f_i
振動数 (cm^{-1}) への変換:
 $\text{sqrt}(f_i/1822.88853006256)*219474.638170777$

6

EQn.log

PROFILE OF SHS-**PATH 1**

Initial geometry (negative direction of mode 1)

H	-0.273098290958	0.034871834140	-1.807771705495
O	-0.470810700199	0.643013717456	-1.034349518878
O	-0.461175866010	-1.276412777953	0.242743092264
C	-0.434217247418	-0.053534532177	0.147136623161
H	-0.425702172635	0.652061759532	0.979506709948

STEP 1 E(Harmonic) = 0.001382748031
GENERATION = 1

H	-0.427536180483	0.033981498650	-1.806811316248
O	-0.450816718537	0.643825451874	-1.035605196155
O	-0.448164828929	-1.276628047144	0.242624857766
C	-0.470612689786	-0.053172482437	0.150438437675
H	-0.361723584567	0.639174894802	0.961037157834

energy = -189.685073971923
Spin(**2) = 0.000000000000
STEP 2 E(Harmonic) = 0.015363867007

Another EQ was reached over the TOP of SHS-PATH 出発点とは別のEQへ到達した

TS_list.log

List of Transition Structures

Geometry of **TS_0**, SYMMETRY = C2v

H	-0.452579896769	-0.739634023903	-1.194712914423
O	-0.452568723828	0.622484509496	-1.029441079169
O	-0.452556518725	-1.176022414821	0.106195948153
C	-0.452547834023	0.119374517004	0.165753891233
H	-0.452526289353	0.696601689310	1.079890807874

Energy = -189.621177046091
Spin(**2) = 0.000000000000
ZPVE = 0.028318278608
Normal mode eigenvalues : nmode = 9
-0.134645676 0.026856941 0.040118575 0.052256091 0.054695965
0.085556445 0.091473665 0.154739450 0.409107921

CONNECTION : 0-0 EQ0とEQ0をつなぐTS
---中略---

CONNECTION : 1-0 EQ1とEQ0をつなぐTS
---中略---

CONNECTION : 0-DC EQ0とDCをつなぐTS (どのようなDCかは、対応するTSn.log参照)
---中略---

CONNECTION : 0-?? EQ0と??をつなぐTS (??が何であるかは、TSn.log参照)

TSn.log

INITIAL STRUCTURE

H	0.299046126297	0.824914186341	-1.543088134585
O	-0.527191800919	0.602385717426	-1.071167510316
O	-0.483843412292	-1.274397964889	0.264284928724
C	-0.391162088155	-0.064922267476	0.144548168807
H	-0.276089959676	0.619520579434	0.994380478018

IRC FOLLOWING (FORWARD) STARTING FROM FIRST-ORDER SADDLE
IRC FOLLOWING ALONG BACKWARD DIRECTION

- ForwardとBackwardのどちらが生成物または反応物かはわからない
- ForwardおよびBackwardそれぞれの最後の構造はEQ, DC, または, ??
- TS_list.logでコネクションがDC または?? だった場合は、TSn.logのForwardまたはBackwardの最終構造を見て対応する構造を確認
- ?:最後のEQ最適化に失敗、到達した構造が虚数振動数を持っていた

2. 量子化学的逆合成解析

(分解経路の系統探索による synthon の予測)

Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1372.; Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 398, 240.

インプット

GRRM/B3LYP/6-31G

0 1

C	0.692268578114	-0.859602740672	-0.001060332460
H	0.677740983312	-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	0.008947406074	-0.836395739236
H	0.603583762900	1.414439955155	-0.000747436209
H	2.429316521329	0.010021320926	0.840645157227

Options グリシンの構造
GauMem=800
GauProc=8
FirstOnly 入力構造から始まる経路のみを探索して終了

TS_list.log

Geometry of **TS_2**, SYMMETRY = Cs

C	0.229022877916	-0.923253337269	0.358038127892
H	0.726068922113	-0.942691597054	1.319554214820
H	0.644845702569	-1.554721845183	-0.416706366822
C	-1.053219478319	-0.229836209480	0.173955228531
O	-0.513955621118	0.894468104516	-0.245975228151
O	-2.220201824375	-0.590109061205	0.354703370666
N	2.264782055458	0.403351849702	-0.207377902944
H	2.785759310501	0.105522928710	-1.023821667847
H	1.508553545021	1.051792813467	-0.402612865724
H	2.857103270848	0.669565839676	0.570429335491

Energy = -284.231895209385
Spin(**2) = 0.000000000000
ZPVE = 0.073957342609
Normal mode eigenvalues : nmode = 24
-0.004846823 0.000187008 0.000440696 0.001744631 0.003440002
0.005361809 0.010240801 0.012068208 0.013136015 0.015585156
0.030320688 0.033688846 0.036637877 0.039287499 0.059837651
0.082224122 0.106827611 0.112198995 0.114951553 0.391070332
0.419509691 0.455191436 0.507963113 0.513310523

CONNECTION : 0-DC 分解経路、TS2.logを見てDCを確認

EQ0.log


PROFILE OF SHS-PATH 22

Initial geometry (positive direction of mode 20)
 ---中略---

C	2.085568310772	-1.555922826638	-0.227698296854
H	2.025909252773	-2.099175762747	0.735223768196
H	3.042414055749	-1.830570201822	-0.704432982106
C	-1.500160566931	0.453787226214	0.008435038057
O	-0.689606968874	1.324781529310	-0.089551191140
O	-2.445631699592	-0.293171875315	0.117873087918
N	2.220059624468	-0.023207551327	0.120360416317
H	2.693061080022	0.294589735679	-0.786965605219
H	1.316607948607	0.436826833210	0.225132094619
H	2.863884763055	0.271329193564	1.019953946341

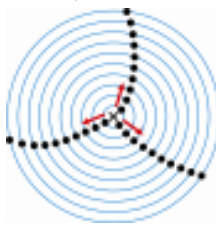
energy : -284.203751045137 CH₃NH₂ + CO₂に対応するDC
 Spin("2") : 0.000000000000
 # STEP 16 E(Harmonic) = 4.157448647915

Minimum search on the final SH was failed DCと判定されていないDC

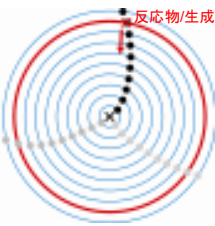


3. d-ADDF (SCW/2PSHS)

Sphere-Expansion-Mode



Sphere-Contraction-Mode



反応物/生成物

反応物と生成物の間をつなぐ一本の経路のみを迅速に探索

SCW / 2PSHS

- SCW (EQ): 反応物と生成物の中間体 (EQ) を求める
 PES上の極小点は、特定の半径の超球面上の極小点
- 2PSHS (TS): 反応物と生成物が隣接している場合に、それらの間のTSを一つ求める
 ADDF経路はTS付近を通過する (球面拡大と同様に)


多段階反応経路を求める手順:


- SCWによる中間体の探索
- 2PSHSによる中間体同士を結ぶTSの探索

Ring ⇌ Cage (C₁₀H₁₀)

1. 反応物と生成物の構造最適化 (MIN)


Top view of the Cage
(Pentaprismane)





Ring ⇌ Cage (C₁₀H₁₀)

2. SCWによるEQ探索



中間体探索SCWの インプット

```
# SCW/B3LYP/6-31G
0 1 片方の構造 (反応物または生成物)
C 2.445962211022 -5.078046387022 1.291611782326
C 2.313863867720 -3.896710330530 2.316180910401
C 0.785812904391 -3.622434879896 2.546590288136
---中略---
Reactant
C 2.200136081408 -6.095456140104 1.697094495718
C 2.071261719400 -5.039632830138 2.723796656501
C 1.136478821867 -4.070037184363 2.828097321401
---中略---
Options
GauMem=800
GauProc=8
もう片方の構造 (生成物または反応物)
```

- 得られた中間体がEQ_list.logに表示される
- EQ_list.logには見つかったのと逆順に中間体が出てくる

Ring ⇌ Cage (C₁₀H₁₀)

3. 2PSHSによる隣接EQ間のTS探索

EQ3 EQ2 EQ1 EQ0

2点間のTS探索 2PSHSの インプット

2PSHS/B3LYP/6-31G

片方の構造(反応物または生成物)

0 1			
C	2.445962211022	-5.078046387022	1.291611782326
C	2.313863867720	-3.896710330530	2.316180910401
C	0.785812904391	-3.622434879896	2.546590288136
~~~中略~~~			
Reactant			
C	2.071278856174	-5.573029589518	1.732444377651
C	2.104963849879	-4.121231952680	2.114651850808
C	0.764704277745	-3.478859068434	2.679681180328
~~~中略~~~			

Options
GauMem=800
GauProc=8

隣接する中間体

• 得られたTSはlog末尾に表示される

Ring ⇌ Cage (C₁₀H₁₀)

4. TSからのIRC計算 (2PSHSの両端2点に届く)

Relative Energy / kJ/mol

Reaction Coordinate / Å u^{1/2}

注意点 (1)

- 一回のSCWで全ての中間体が得られる訳ではない

Relative Energy / eV

Reaction Coordinate / Å u^{1/2}

- フラレーンリング間にSCW (リングが球面の中心)
- 両端および中間体間にSCW (間に中間体が出なくなるまでSCWを続ける)
- (SCWで中間体が出なくなった隣どうしの) 中間体間に2PSHS

注意点 (2)

- どちらを球面の中心とするかによって結果が変わる

Relative Energy / eV

Reaction Coordinate / Å u^{1/2}

最初のSCWでフラレーンを球面の中心にした場合
段数が多い場合は両方とも試す方がよい

4-5 Large-ADDF (LADD=N)

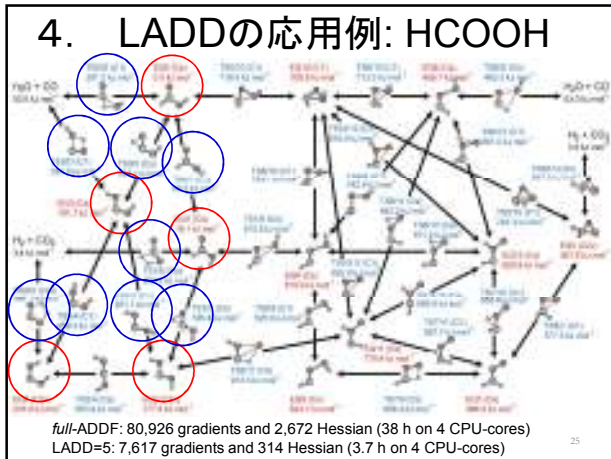
- Full-ADDF (LADDの指定なし): 全てのADDを追跡
- LADD=N: 1点の周囲のADDの大きな方からN番目までを追跡

Hammond postulate: TSが近いほど、生成物が安定

Bell-Evans-Polanyi principle: 生成物が安定なほどTSが低い

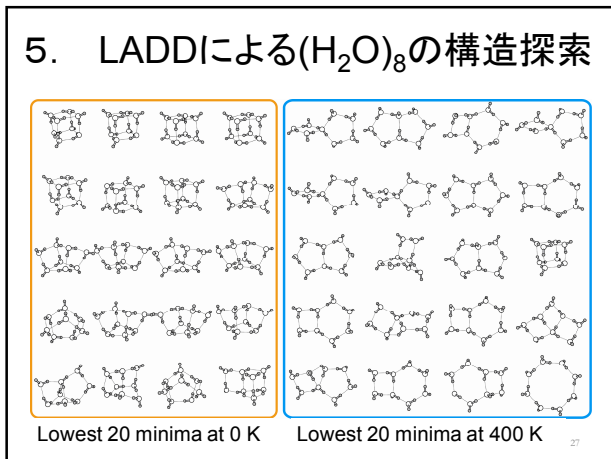
大きなADDを示す経路ほど、TSおよび生成物が低い

Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 4527.



ギ酸分子から探索

```
# GRRM/B3LYP/6-31G
0 1
H -0.452596548000 0.034871834140 -1.807771705495
O -0.452596548000 0.643013717456 -1.034349518878
O -0.452596548000 -1.276412777953 0.242743092264
C -0.452596548000 -0.053534532177 0.147136623161
H -0.452596548000 0.652061759532 0.979506709948
Options B3LYP/6-31G で最適化されたギ酸分子の構造
GauMem=100
GauProc=4
LADD=5 ADD の内で大きな方から5番目までを追跡
```



インプット

```
# GRRM/RHF/6-31G
0 1
O -0.000000000000 0.010468354749 0.754819362610 1
H 0.000000000000 0.771670165130 1.319188188547 1
H -0.000000000000 -0.747077150089 1.324086214974 1
O -0.000000000000 0.010468354749 0.754819362610 2
H 0.000000000000 0.771670165130 1.319188188547 2
H -0.000000000000 -0.747077150089 1.324086214974 2
---中略---
O -0.000000000000 0.010468354749 0.754819362610 8
H 0.000000000000 0.771670165130 1.319188188547 8
H -0.000000000000 -0.747077150089 1.324086214974 8
Options
NRUN=24 24個のランダム構造からスタート
LADD=5
NLowest=24 EQリストの中で、0~500 Kでの自由エネルギーが
Temperature=500.0 低い方から24番目までにADDfを適用
EQOnly TSは探さない
UpDC=12 解離判定基準を 水素結合系用に変更
DownDC=12
```

UpDC/DownDC=N : DCの定義

- 結合の有無は以下の式で判断
$$0.1 \times N \times (R_A + R_B)$$
- 1. ADDfによる上り: UpDC = N (10がデフォルト)
- 2. IRCによる下り: DownDC = N (8がデフォルト)
- 推奨値
 - 共有結合系: UpDC = 10, DownDC = 8 (デフォルト)
 - 水素結合系: UpDC = 12, DownDC = 12
 - 分散力系(希ガスクラスター等): UpDC = 15, DownDC = 15

熱力学シミュレーション

- Superposition Approach
例えば) Wales, D. J.; et al. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.
- 温度 T における構造 i の存在確率
$$P_i(T) = \frac{Z_i(T)}{\sum_{k=1}^X Z_k(T)}$$
- 分子: Z_i(T) ... 温度 T における分配関数(調和近似)
- 分母: 得られた全ての構造に関する分配関数の和

熱力学シミュレーションは、GRRMで得た構造データと自作のプログラムを用いて行うことができる

熱力学解析

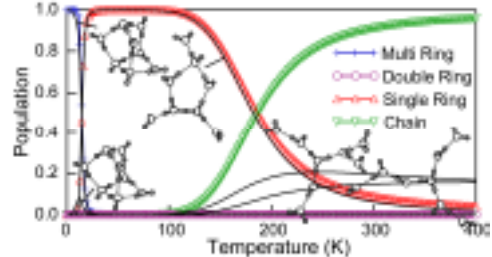
List of Equilibrium Structures

```
# Geometry of EQ 0, SYMMETRY = C1
O -3.990749673348 0.812671330496 0.759596654549
H -4.623998138945 1.477984504789 0.989567688782
H -4.102553621535 -0.016833813104 1.233805951983
---中略---
Energy = -608.028031295279 電子エネルギー
Spin(*2) = 0.000000000000
ZPVE = 0.215589990623
Normal mode eigenvalues : nmode = 66
0.000010181 0.000032843 0.000087596 0.000141739 0.000189141
0.000289300 0.000410092 0.000619427 0.000760112 0.000883149
0.001138962 0.001194830 0.001290467 0.001517249 0.001737303
---中略---
```

• 任意の温度Tにおける分配関数(調和近似・剛体回転子)を計算可能

H⁺(H₂O)₈クラスター構造の温度依存性

Located 168 local minima (MP2/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311+G**)

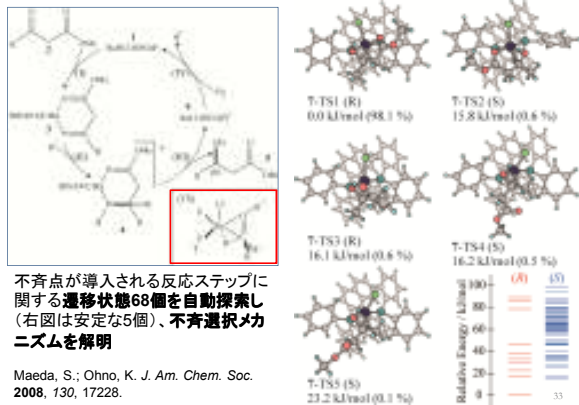


Population (by the superposition approach) on the basis of harmonic vibrational frequencies reproduced three (IR) observations at different temperatures

- JACS **2000**, 122, 1398: a mixture of chains and a Zundel single-ring, at ~ 170 K
- Science **2004**, 304, 1134: dominated by chains, at $\gg 170$ K
- Science **2005**, 308, 1765: dominated by a Zundel single-ring, at $\ll 170$ K

Luo, Y.; Maeda, S.; Ohno, K. J. Phys. Chem. A **2007**, 111, 10732.

Ru-BINAP触媒による不斉選択メカニズムの解明



インプット

GRRM/PM6 EmpiricalDispersion=GD3

0 1 反応中心以外の90原子

C -0.128588 1.878776 3.239214

H 1.027143 -4.484840 3.683857

Frozen Atoms

P 1.563807 -0.793743 -0.751263

Ru -1.403001 -1.238551 -0.057742

H 0.135998 -2.368924 -1.238020

Cl 0.578221 -3.350460 0.067996

Cl -0.285807 -1.341860 -3.384823

C 1.155131 -4.429632 -0.860073

O 0.985945 -4.096942 -2.110175

Options 反応中心をTSの形に固定

GauMem = 400

GauProc = 8

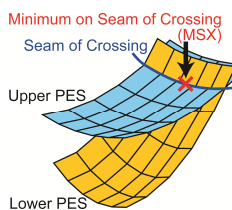
LADD=5

NLowest=5 低エネルギーのコンフォメーションを探索



6. 光反応経路網の探索

ポテンシャル交差領域内エネルギー極小点の探索



MSX自動探索アルゴリズム (Seam Model Function法)

- 近似的なMSX構造を、下記のペナルティ関数の極小点として自動探索
- 手順1で得た近似的なMSX構造を初期構造とするMSX最適化計算を行い、全てのMSX構造を得る

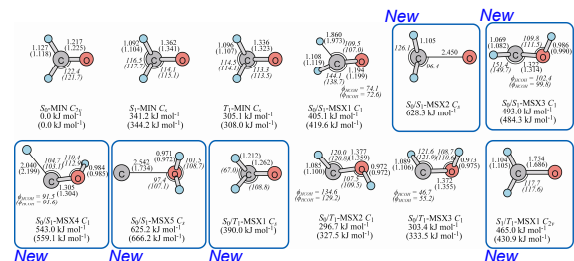
A penalty function for automated MSX search:

$$X(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} (E^{\text{State1}}(\mathbf{Q}) + E^{\text{State2}}(\mathbf{Q})) + \frac{\alpha}{2} (E^{\text{State1}}(\mathbf{Q}) - E^{\text{State2}}(\mathbf{Q}))^2$$

Mean potential energy A penalty function

Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. J. Phys. Chem. A **2009**, 113, 1704.

H₂CO (S₀, S₁, and T₁ PESs)



Initial search: (4e,3o)-CASSCF/6-31G and (2e,3o)-CASSCF/6-31G (85,000 (4e,3o)-CASSCF gradients and 80,000 (2e,3o)-CASSCF gradients)
 Optimization 1: (12e,10o)-CASSCF/aug-cc-pVDZ
 Optimization 2: (12e,10o)-CASPT2/aug-cc-pVDZ (shown in parentheses)

MSX構造の最適化

構造最適化

MINUB3LYP/6-31G

計算レベルは必ず統一する

0 1 一重項状態

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) ポテンシャル交差領域内

Second Input

UB3LYP/6-31G

0 3 三重項状態

END

MaxStepSize = 0.1 構造最適化のステップ幅はデフォルトより小さくする

Stable=Opt

このオプションUB3LYPがないと、DFTで一重項が常に閉殻で計算されてしまう

37

MSX構造の近似構造の自動探索

GRRM/UB3LYP/6-31G

モデル関数上で最適化された構造

(このインプットのGRRMをMINに変えた計算結果)

O	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) モデル関数を用いてMSX近傍にEQを作る

Second Input

UB3LYP/6-31G

0 3

END

MaxStepSize = 0.1

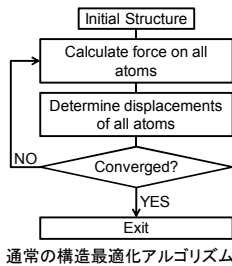
Stable=Opt

- LADD やNlowestなどGRRM用のオプションが使用可能
- EQOnlyが自動的に適用される
- 得られるEQはMSX構造の近似構造、OptXで再最適化する必要がある

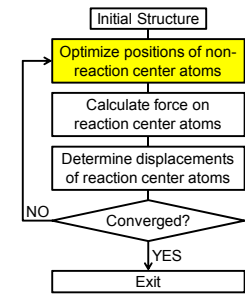
38

7. 巨大系探索法 Microiteration

- 巨大分子を反応中心とそれ以外に分割
- $\partial V/\partial x^N = 0$ を満たす部分空間を調べる (x^N : 反応中心外の原子の座標)

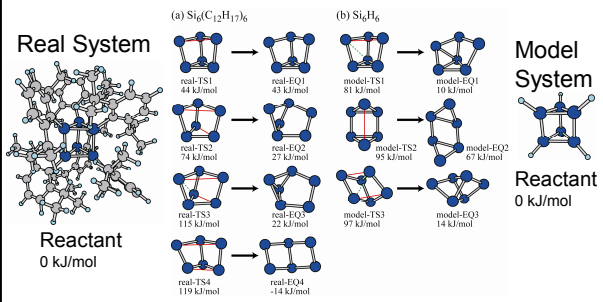


通常の構造最適化アルゴリズム



Microiterationを含むアルゴリズム 39

7. Si₆-PrismへのQM/MM Microiterationの応用



New channels open in the real system

40

インプット

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

0 1

反応中心(リンクアトムは反応中心に含める)

Si-Si3	-0.10182	-1.1881857	-0.9102208	-1.0465917	H
Si-Si3	-0.09963	-1.2116703	-0.4296025	1.3210086	H
---中略---					
C-C_R	-0.09616	2.3999742	-0.7349068	2.7547234	L H-H_-0.08955 5
C-C_R	-0.09221	2.3697321	2.7146470	-0.8151322	L H-H_-0.10701 6

External Atoms

C-C_R	-0.09800	-4.5129210	-2.4126440	-3.1593396	L
-------	----------	------------	------------	------------	---

---中略---

Options

Microiterationで毎ステップ最適化される原子

GauMem=800

GauProc=8

FirstOnly

GauInpB

1	2	1.0	3	1.0	4	1.0	7	1.0
2	3	1.0	5	1.0	8	1.0		

---中略---

180

END

UFF力場計算のためのコネクティブティ行列(Gaussianのインプットの末尾にコピーされる)

41

AFIR技術サポート Webページの開設

- 会員(無料)になると、技術サポートが受けられる。
- 会員になると、AFIRの新機能を含めたGRRMプログラムの利用資格が与えられる。

42