

# GRRM プログラムユーザガイド

GRRM プログラムには、反応経路自動探索など、他の方法ではできないことを可能にする使いみちがいろいろあります。GRRM プログラムにはどのような機能があるのか、どのように使えばよいのか、そのエッセンスを、Job type 名と主要 option 名を軸にして以下にまとめました。

なお、GRRM の機能は徐々に拡張されていますので、version による制限については、つぎの分類を参照してください。

- (無印) GRRM1.22 以降
- (\*) GRRM11 以降
- (\*\*) GRRM14 以降

## FREQ : 基準振動解析

基準振動の振動数と基準座標が得られる。振動数は調和近似のものが  $\text{cm}^{-1}$  単位で得られ、基準座標は各原子の直交座標（重心が原点、慣性主軸が座標軸）のずれが規格化された数値（平方の総和 = 1）で得られる。

Option で指定した温度と圧力（デフォルトは  $0^\circ\text{C}1\text{atm}$ ）における熱力学関数（振動の寄与は調和近似）として、エンタルピー、エントロピー、Gibbs 自由エネルギーなどが、Hartree 単位（原子単位）で出力される。実際の実験条件での熱力学解析を行うのに、この機能はたいへん便利である（探索された EQ や TS がまとめられている\_list.log には、熱力学データは出力されない）。

他の Job type で EigenCheck という Option を指定すると FREQ 計算が追加される。

## MIN : 安定構造(EQ)最適化

入力データで与えられた座標を初期構造として構造最適化を行う。

デフォルトで高精度な最適化 (G03/G09 の opt=tight 相当) を行う。

Option (\*)を適切に指定すると、正確な Hessian の計算頻度やステップサイズの調整が細かく可能であり、EigenCheck (\*)を指定すると、構造最適化を行った後、続けて FREQ 計算ができる。続けて FREQ 計算を行うと、最適化で得られた構造が、安定平衡点であるかどうかを振動固有値の符号（安定平衡点では全部正）で直ぐに確認でき、自由エネルギーなどの熱力学量も得られるので便利である。

GRRM プログラムでは、構造最適化された安定構造(EQ)から超球面探索 (SHS)・非調和歪み追跡 (ADDF) を行うため、超球面の中心となる EQ の位置を高精度で求めておくことが重要であり、そのため、MIN による構造最適化は非常に高精度になっている。通常の電子状態計算プログラムでは最適化できないケースでも最適化できたり、はるかに高精度な最適化ができたりするので、MIN は高精度な構造最適化ツールとして非常に便利である。

入力した初期構造から構造最適化を進めると、EQ に至らずに解離することがあり得るが、GRRM プログラムでは解離判定基準が内蔵されており (Option の DownDC で解離判定基準は変更可能)、解離したと判定された場合はその構造とエネルギーを出力して終了する。

(\*)構造最適化の基本は、全ての原子の位置座標を同時に変化させて最適化させるが、座標

ータの途中を **External Atoms** や **Frozen Atoms** というキーワードを記した行で区分して、その区分の前後の原子の取り扱い方を区別することができる。**External Atoms** で区分すると、その前後を **Microiteration** という取扱いによって、前者の位置が動くたびに後者の最適化を行う。**Frozen Atoms** で区分すると、その前の原子の座標を動かしても、その後の原子座標はつねに凍結する。詳しくは後述の **GRRM** (限定探索) のところを参照されたい。なお、同様の座標データの区分は、座標を変化させる処理を含む **SADDLE** やその他の **Job type** にも適用される。

### **SADDLE** : 遷移構造(TS)最適化

入力データで与えられた座標を初期構造として遷移構造 (一次鞍点) の構造最適化を行う。デフォルトで高精度な最適化 (G03/G09 の **opt=tight** 相当) を行う。

**Option (\*)** を適切に指定することで、正確な **Hessian** の計算頻度やステップサイズの調整が細かく可能であり、最適化後続けて **FREQ** 計算やより高精度な計算レベルでのエネルギー値再計算をすることができる。続けて **FREQ** 計算を行うと、最適化で得られた構造が遷移構造・一次鞍点であるかどうかを振動固有値の符号 (1 次鞍点では 1 つだけ負で他は全部正) で確認でき、自由エネルギー等の熱力学量も求められるので便利である。

**Saddle+IRC (\*)** という **Option** を用いると、引き続き固有反応経路追跡 (**IRC** 追跡) を自動的に行ってくれるので便利である。**IRC** 追跡については、次項参照。

**TS** 探索のための初期構造の推定を行った際の電子状態計算の **MO** ファイルがあれば (G09/G03 場合は **.chk**、**Molpro** の場合は **.wfu**)、そのファイルを **Option** の **MO GUESS (\*)** で指定することにより、ポテンシャル面が複雑であることによるトラブルを回避することができる。この **MO** ファイル指定の機能は、**MIN** の場合にも使えるが、遷移構造 **TS** は一般にエネルギーが高く他の電子状態のポテンシャル面の影響を受けやすいので重要性が高い。

### **IRC** : 固有反応経路追跡

入力データで与えられた座標を初期構造として **IRC** を追跡する。

デフォルトで高精度な最適化 (G03/G09 の **opt=tight** 相当) を行う。

初期構造 (**TS**) からの **IRC** 追跡は、**Forward** と **Backward** の 2 方向について行う。追跡は、飛び飛びの点で離散的に行い、スタートした点からの距離とエネルギーの組が出力される。これをグラフにすると、**TS** 前後のエネルギープロファイルを可視化することができる。

**Option (\*)** を適切に選ぶと、正確な **Hessian** の計算頻度やステップサイズの調整が細かく可能であり、追跡の結果得られた最適化構造において、続けて **FREQ** 計算をすることができる。

### **2PSHS** : 2 点間遷移構造(TS)最適化

入力データで与えられた 2 つの座標間の遷移構造 **TS** を求める。

デフォルトで高精度な最適化 (G03/G09 の **opt=tight** 相当) を行う。

**Option (\*)** を適切に選ぶと、正確な **Hessian** の計算頻度やステップサイズの調整が可能であり、遷移状態の構造の最適化後続けて **FREQ** 計算をすることができる。

続けて **FREQ** 計算を行うと、最適化で得られた構造が遷移構造・一次鞍点であるかどうかを振動固有値の符号 (1 次鞍点では 1 つだけ負で他は全部正) で確認できて便利である。

この **2PSHS** による 2 点間の **TS** の探索は、つぎの項目の **SCW** で中間体を探索したときに、隣接する中間体同士の間を **TS** をみつけないときにも利用される。2 点間に直接つながれた **TS** が存在するときは、確実に **TS** がみつけれられるので、たいへん便利である。

**SCW : 2点間中間体(EQ)探索**

入力データで与えられた2点間の中間体(EQ)を探索する。2点間を半径とする超球面の半径を縮小しながら、中間に存在するEQが探索され、両端の2点とその中間に存在するEQ(0個以上で1つとは限らない)が2点の一方の端から他方の端へと順に繋がれた鎖のようにして求められる。

デフォルトでは、高精度な最適化(G03/G09のopt=tight相当)を行う。

Option(\*)を適切に選ぶと、正確なHessianの計算頻度やステップサイズの調整が可能であり、最適化後続けてFREQ計算やより高精度な計算レベルでのエネルギー値再計算をすることができる。続けてFREQ計算を行うと、最適化で得られた構造が、安定平衡点であるかどうかを振動固有値の符号(安定平衡点では全部正)で確認できて便利である。

SCWを適用した結果、もしも中間体が見つからなければ、2点間が直接1つのTSで結ばれている可能性が高いので、前項の2PSHSを適用して、2点間のTSを求めるとよい。

SCWで中間体が1つ以上求められた場合、一連の鎖の隣同士の構造について、さらにSCWを適用する必要があるが、その操作は自動化されていないので、手作業で行う。この作業は、隣接する2点間に中間体が見つからなくなるまで繰り返す。中間体が間に存在しない2点には2PSHSを適用してその間のTSを求める。その結果、最初の2点の(一方の端)-TS-EQ-TS-EQ・・・TS-(他方の端)という一連の多段階反応経路が見つかる。

なお、SCWの入力データの2点の順序を入れ替えて上記の操作を行うと、多段階の反応経路がもう1組求められる。2組の多段階反応経路は同じになるとは限らない。

**GRRM : 反応経路自動探索**

GRRMはGlobal Reaction Route Mappingを自動的に行うツールとして、GRRMプログラムの中心的機能である。この機能を全面的に発揮する「全面探索」だけでなく、探索範囲を制限して行う「限定探索」がある。また、探索を特定の初期構造からスタートする「初期構造指定探索」と初期構造をランダムに自動発生させて探索を進める「初期構造自動発生探索」とがある。

GRRMは、一重項基底状態など、各スピン多重度の最低電子状態に適用することを前提としている。ポテンシャルの交差が頻繁に起こる励起状態の反応経路は、後で出てくる「励起状態ポテンシャル表面解析法(ModelF、OptX)(\*)」をうまく組み合わせて探索する必要がある。一番低いポテンシャル面での反応経路探索でも、イオンや金属錯体など、低いエネルギー領域に非常に接近した準位がある系では、励起状態同様の取扱いが必要になる。

**(1) 入力データの座標値で指定された初期構造からの探索(初期構造指定探索)**

予め最適化された安定構造(EQ)を探索の初期構造として、その点の周囲の超球面探索(SHS)・非調和下方歪み追跡(ADDF)によって、周囲に隣接するTSを探索し、さらにその先に降りていくことで、他のEQやDC(解離チャンネル、解離した構造)を求め、新たなEQの周囲についてもSHS・ADDFを繰り返して、芋づる式に反応経路網を探索する。その結果として、探索されたEQのリスト、TSのリスト、およびDCのリストが得られる。みつけれられたTSのそれぞれについて、IRC追跡が自動的に行われ、そのTSの両側がどのような構造につながるかが、個別にリストとして出力される。その際、TSからEQに到達すると、そのEQがEQリスト中のどのEQに相当するかがEQ番号として示される。TSからDCに到達した場合は、DCリストにあるDCの構造との対応づけはされない。DCリストに記載されるのは、EQから

直接解離した構造 (UpDC) だけである。TS から解離した構造 (DownDC) は DC リストには記載されない。

GRRM で出発点となる初期構造 (入力データで指定) は、あらかじめ MIN で求めるなど、精密に決められた安定平衡点 (EQ) でなければならない。もしも、安定平衡点でない構造を初期構造として用いた場合は、安定平衡点でないというメッセージが log に出力され、すぐに GRRM の探索が終了する。GRRM プログラムの MIN ではなく、直接 Gaussian (G09/G03) などの電子状態計算プログラムをデフォルトの状態で精度が粗いまま用いて構造最適化した構造を初期値に用いると、GRRM での安定平衡点の基準を満たさない可能性があり、そうした場合は、安定平衡点でないとみなされて、直ちに探索を終了することになる。

当然のことであるが、初期構造は、探索を行う計算レベルと同一の計算レベルの構造最適化で得られた構造でなければならない。計算レベルが違えば、安定平衡点ではなくなるのが普通なので、探索は直ちに停止してしまう。

いつもあるわけではないが、エネルギーの高い特殊な構造を初期値に用いると、その構造が、基底電子配置での安定構造ではなく、励起電子配置での安定構造であった場合には、電子配置の情報が別途与えられていないと安定平衡構造であるとはみなされないため、探索が直ちに終了してしまう。そのような場合は、(\*)MO GUESS オプションを用いて、初期構造として使用する構造を求めたときの MO の情報を補ってやると、探索を開始することができる。

### (2) 乱数を用いて発生させた初期構造からの探索 (初期構造自動発生探索)

(1) は、入力データで指定した初期構造から、GRRM の探索を行う方法である。これに対し、乱数で自動発生させた構造から構造最適化を行って安定構造を求め、そうして得られた安定構造から GRRM の探索を開始する方法も用意されている。そのやり方は、GRRM1.22 と GRRM11 以降とで異なる。

GRRM1.22 では MaxRUN、GRRM11 以降では NRUN というパラメータで指定された回数だけ乱数による初期構造が発生され、そのそれぞれを構造最適化して得られた点から探索が開始される。乱数での初期構造を用いる場合は、入力データの座標値は無視されるが、どのような種類の原子で構築された系であるかは、座標データの先頭にある元素記号にしたがうので、座標データを省くことはできない。

(\*) 乱数で初期構造を発生させるとき、各原子の座標データの最後に番号 (整数値) を付すことで、乱数による構造の発生のをさせかたを制御することができる。同じ番号が付された原子は、入力した座標データで示された相対位置を保ったまま、並進と回転によって移動した座標が乱数で発生し、置き換えられる。この番号を省略すると、番号が付されていない原子の集団の座標は、GRRM11 では、それぞれバラバラに乱数で発生するが、GRRM14 では、入力データの座標値がそのまま用いられる。GRRM14 でのこの扱いは、無番号の原子集団の構造は常に同じにして、その周囲に原子や分子を乱雑にばら撒くのに便利である。

### (3) 探索範囲の制限

何も制限をつけずに、全面的に探索する「全面探索」に対し、探索の仕方になんらかの制限をつけて行う「限定探索」のための option がいろいろ用意されており、探索の範囲が限定されるため、探索に要する時間を大幅に短縮することができる。これについては、次の項目「GRRM (限定探索)」で詳しく述べる。

**GRRM (限定探索) :** 探索の仕方に制限をつけた反応経路自動探索

以下の option を利用して限定探索を行う。

## 1. FirstOnly : 1点周り反応経路探索

(GRRM1.22 では# GRRM の直後の丸かっこ内に FirstOnly を入れて指定。GRRM11 以降では、Options の指定領域に FirstOnly を指定した行を追加)

SHS/ADDF を 1 回だけ行う option。全面探索を行うのではなく、最初に入力した構造の周りの探索だけを行う。1つの構造の周囲の反応経路が問題になっている場合に便利。とくに、着目している構造の安定性は、その周囲の TS や DC の高さで決まるため、1点周りだけ反応経路を調べるこの option が非常に重要。

全面探索を行う場合に、FirstOnly の探索を 1 度行って、かかる時間を調べておくと、全面探索に要する時間の推定に役立つ。

なお、FirstOnly の中心点に指定した EQ に IRC でつながる TS の他に、IRC ではつながらない TS (やその TS を下った先の EQ) が見つかることがある。これは、ADD の追跡で周囲に存在する TS を見出す可能性が高いためである (ADD が他の EQ や DC の存在でポテンシャルが低下する効果によるため、IRC でつながっていない TS にも到達することがあるほか、エネルギーの高いほぼ平坦な領域に入ってしまうと遠くの TS に到達する可能性がある)。

## 2. LADD : 低エネルギー領域優先探索

(GRRM1.22 では# GRRM の直後の丸かっこ内に LADD=n を指定。GRRM11 以降では、Options の指定領域に LADD=n を指定した行を追加)

LADD=n (整数) で LADD 処理の範囲を設定する。超球面を利用した ADD following:ADDF (SHS) を行う際に、3n 個の ADD 経路が見つかったら、ADD 経路を探す作業は中止する。得られた 3n 個の ADD のうち、ADD の小さい n 個は捨て、残りの 2n 個の ADD について、超球面の半径を拡大して ADD 経路を追跡する。超球面の拡大を続けて行くうちに、n 個の ADD 経路がその先のポテンシャル井戸領域に入ったら、残り n 個の ADD 経路追跡は中止する。すなわち、LADD=n で指定された n 個の ADD 経路が TS の候補領域に入ることになるので、その先にみつかる EQ と DC の数の和は通常 n 個となる (同じ EQ に重複してつながるときは n 個より少なくなる)。

ADD が大きいほど低い TS につながる傾向があり、その結果みつかる EQ も低いものが優先される傾向がある。したがって、LADD の指定を行うと、低エネルギーの構造が優先的に探索されることになる。

EQ は LADD=5 程度でも ( $\text{H}_3\text{CNO}$  などについてテストした結果によると) 全面探索の 5 分の 1 以下の時間で全体の 8 割以上が探索される。TS は LADD=5 では全面探索の半分程度が探索され、LADD=10 にすると全面探索の 8 割程度まで探索できるが探索時間は全面探索の 3 分の 1 以上の時間がかかる。LADD の指定でエネルギーの低い EQ や TS が優先的に探索されるので、粗い探索でよければ、LADD=3 にすると、全面探索のわずか 10 分の 1 程度の時間で、EQ は 6~7 割程度、TS は 3~4 割程度が探索される。短時間で見通しをつけたいときに、LADD は非常に便利である。

低エネルギー構造の網羅性が高く、探索時間が大幅に短縮されることから、多数の分子の集団からなる系、非常に<sup>かさ</sup>高い系などの構造探索に LADD は威力を発揮する。こうした系について、モデルポテンシャルで探索している例はあるが、量子化学計算のレベルで自動的に探索できている例はほとんどないので、分子集団・大規模系の量子化学探索に、LADD は非常に有力な方法である。

低エネルギー領域優先探索には、NLowest=m という option を使うことができる。この option

では、超球面を利用した ADDF(SHS)を適用する EQ を、すでにリストされている EQ の中から、指定温度を考慮して優先順位をつけて選択する（指定された絶対温度  $T$  (K) を 10 等分して得られる 0 K から  $T$  までの 11 種類の温度のどれかにおいて、自由エネルギーの低い方から  $m$  番目以内にある EQ すべてに SHS を適用する。より正確にはつぎの手続きを行っている。最初に一番低い温度 (0 K) で自由エネルギーの低い順を優先させて  $m$  番目までの範囲内でまだ SHS を適用していないものに SHS を適用して行く。 $m$  個に達したら、2 番目に低い温度で自由エネルギーの低い順を優先させて  $m$  番目までの範囲内でまだ SHS を適用していないものに SHS を適用する。このような操作を繰り返し、温度を順次入力データで指定された温度  $T$  まで上げて行く。SHS を適用して新たにみつかった EQ の自由エネルギーが、そのとき問題にしている温度より低い温度のうちのどれかの温度での自由エネルギーの  $m$  番目以内になるときは、その EQ に SHS を適用し、より低温での選択操作を補完する。低温の補完操作も含めて指定温度  $T$  までこのような操作を続ける。)

指定した温度での自由エネルギーの低い順だけでなく、より低い温度の場合の順番も考慮して SHS を適用しているのは、温度を指定して探索したあとで、その温度より低い温度の場合にどのような構造が存在し重要であるかを、探索をやり直さずにすぐに調べることができるようにするためである。

### 3. External Atoms (Microiteration) : 内外分割探索 (\*)

入力データの座標部分の行の途中に、External Atoms、という行を挿入すると、それ以前の座標データが内部原子、以降が外部原子となり、原子集団が内外に分割される。系内の原子を反応中心 (内部原子) と非反応中心 (外部原子) にわけ、反応中心の原子が少し動くたびに外部原子 (External Atom: 非反応中心) の位置が最適化される Microiteration 法が適用される。ONIOM 法(QM/MM 法の 1 つ)を非常に効率的に行うために開発された方法であるが、ONIOM 法でなくても、原子の集団を内部と外部に分ければ利用できる。

前項の LADD との組み合わせにより、数百原子以上を含む大規模系について、反応経路探索を効率的に行うことができるため、GRRM プログラムの適用範囲を大幅に拡大するのに役立っている。

なお、GRRM1.22 でも ONIOM 法を用いることはできるが、External Atoms を指定して Microiteration の機能を用いることはできない。

### 4. Frozen Atoms : 部分構造凍結探索

GRRM11 以降と GRRM1.22 で、部分構造凍結の指定方法が異なる。入力データの座標部分の途中に、GRRM1.22 では FIELD という行を挿入、GRRM11 以降では Frozen Atoms という行を挿入することで、それ以降の座標データの原子座標をまったく動かさずに固定することができる。(External Atoms が、前の部分に入っているときは、外部原子の範囲は、Frozen atoms の前までとなる。)

探索過程で原子集団の構造全体を変化させるのが基本であるが、一部の原子の位置を固定した方が、探索効率が飛躍的にあげられる場合があるため、このような部分構造の凍結が必要になる。反応に直接関係しない表面反応の基盤 (の下層) や反応性をほとんど持たない置換基などは、構造を凍結する対象として適していることが多い。

基板上の表面で進む反応や嵩高い置換基を含む錯体や触媒を用いた反応など、特異な反応系について、反応経路探索を行う際に、部分構造の凍結は威力を発揮する。

### 5. Bond Condition : 結合条件探索

結合条件探索は、GRRM11 以降にのみ対応。(GRRM1.22 には、この option はないが、座

標データの末尾に付した番号が同じ原子団・フラグメント中のどれかの結合が切れてしまったら、その先は探索しないという、NoBondRearrange という option が用意されている。)

結合が切れたり置換基の形が崩れたりしたような構造への反応過程を調べる必要がない場合は、そうした構造の周囲の反応経路探索を行わないようにすることで、探索効率を飛躍的に上げることができる。

すべての原子間距離に対し、必要に応じ条件をつけることができる。全原子間距離に制限をつける必要はなく、着目する任意の部分について制限をつけるだけでよい。切れて欲しくない結合が維持されるように条件をつけて、調べたい反応経路を優先的に調べることに応用できる。また、最初に存在したすべての結合を維持し、結合角や内部回転角が変化することによるコンフォメーションの変化を効率的に探索することにも威力を発揮する。

### 並列探索 (\*)

GRRM11 以降では、多数の構造を調べる JOB (GRRM、ReStruct、ReEnergy) の場合に、探索作業を並列化する機能が装備されている。GRRM プログラムを起動するコマンド GRRMp の引数に、-pn を加えることで、並列探索の個数 (並列度) を n 個に指定することができる。この並列化機能は、計算機のコア数が 2 個以上でないといけない。また、探索対象の構造が非常に少なく、数個程度しかない場合にも、ほとんど意味がない。一方、計算機のコア数が多く、探索される構造の数が多い場合には、並列度にほぼリニアに探索速度が増加するので、非常に便利で効果的な機能である。なお、同じ探索が重複すると無駄になるので、そうならないよう自動的に処理されており (# GRRM を指定した JOB 投入直後は同様の探索を複数行うことがあるが、乱数で初期構造を発生させる場合はその危険性はほとんどない)、並列探索で求められた複数の探索結果を統一する作業は自動的に行われる。

GRRM プログラムにおける並列化は、電子状態計算 (Gaussian プログラムなど) を利用する際の並列化 (多数のコアを用いる指定や多数の計算機・ノードを使う並列分散処理) とは独立している。電子状態計算利用時の複数コアの利用では、同時利用のコア数を増やしても計算速度が頭打ちになり逆に遅くなることもあるので注意が必要である。また、並列分散処理を高度に行う計算環境を利用するとき、投入された JOB が走り出すまでに JOB-Q の待ち時間があつたり、分散処理のために余分の時間がかかたりするなど、電子状態計算が投入されてから結果が戻ってくるまでに無駄な時間がかさむ場合は、小さな計算機よりもかえって時間がかかることもありうるので、注意が必要である。GRRM プログラムでは、探索全体には非常に長時間かかるとしても、個々の電子状態計算には長大な時間がかからない場合を対象にすることが多く、1つの GRRM JOB で電子状態計算を何千回、何万回といった非常に膨大な回数行うので、非常に大規模な計算を 1 度行う JOB を高速化するようにできている巨大な計算機よりも、研究室レベルの計算機の方が、かえって速く探索結果が得られるケースが少なくない。

GRRM プログラムの並列化では、1つの計算機 (1 node) 内に装備されたコア全体の範囲でのみ行われる。計算機(node)の壁を越えた並列化は行われぬ。これは1つ計算システムに多数の node を装着したクラスター計算機でも同様である。多数の node (計算機) にまたがる GRRM の並列化は、現状の GRRM プログラムそのままでは行うことができない。

Node(計算機)の壁を越えた GRRM の並列化は、NeoGRRM など、別途開発されたソフトウェアを利用することで可能になる。NeoGRRM は研究室規模の計算機を多数つないで利用するのに適している。このほか、スパコン用の超並列化 GRRM の開発も進められている。

**ReStruct** : 自動再構造最適化

GRRM で探索された構造 (EQ および TS) 全体を、探索時とは異なる計算レベルで自動的に再最適化する。探索された構造の数が少なければ、手作業で計算レベルを上げた再最適化 (MIN または SADDLE) を行ってもよいが、構造の数が多くなると手作業では面倒である。再最適化を自動的に行うこの option は、GRRM プログラムをいろいろな問題に適用し、学術成果として発表できるレベルに仕上げる際に、次項の ReEnergy と併せて、ほとんど不可欠なほど重要なツールとなっている。

最初から高いレベルで GRRM (全面探索) を行うと時間がかかり過ぎて、結果が得られないうちに時間切れになりかねないが、ReStruct を用いて段階的に計算レベルを上げて行けば、高い計算レベルでの構造や反応経路を効率的に調べることができる。ただし、ReStruct では、初期構造に用いた EQ や TS の数以上に多数の構造を得ることはできない。ReStruct を行うと、同じ EQ や TS に重複して最適化される場合もあるので、得られる EQ と TS の数は、ReStruct を行う前と比べて減少することが多い。なお、EQ の数は、再最適化で得られた TS から下った結果、別の EQ が新たにみつかる可能性があるため、少しだけ増えることもあり得る。一方、TS の方は、別の TS が得られたとしても、TS 全体の数が増えることはない。

再最適化前の DC リストにある DC の構造からの再最適化は行われませんが、再最適化を進めた結果見つかる DC のうち UpDC は新しい DC リストに記載される。TS の再最適化で得られる新しい TS それぞれ (n 番目) の log (TSn.log) の中には、その TS のプロファイルが記録され、到達する構造情報も記録されているので、その中に TS を下って到達する DownDC の構造が記録される。したがって、ReStruct により、高い計算レベルでの解離反応の情報を得ることもできる。

**ReEnergy** : 自動エネルギー再計算

GRRM や ReStruct で得られた構造 (EQ および TS) 全体について、構造は変化させずにエネルギー値を高い計算レベルで自動的に再計算する。EQ と TS だけを対象とするので DC のエネルギーの再計算は行われません。

構造はそのままにしてエネルギーを再計算してくれるので便利であるが、計算レベルを大幅にレベルアップした場合、意味があるかどうかは保証の限りでない。かなり高いレベルでのエネルギー値を得るには、ReStruct を段階的に行い、なるべく高いレベルでの最適化を行ったあとで、さらに高いレベルの ReEnergy を行うようにするとよい。

**OptX, ModelF** : 多状態 (励起状態) ポテンシャル表面解析 (\*)

2つのポテンシャル表面が互いに接近して線状に交差 (Seam という) もしくは1点で交差 (円錐交差 Conical Intersection: CI という) する場合は、Seam 上の最低点 (MSX) や円錐交差点 (CI) が重要な意味をもつ。

OptX は2つのポテンシャル面の MSX (または CI) を自動的に求めるツールであり、MIN の option として利用される。OptX の探索初期構造として、通常、次に示す ModelF が利用される。

2PSHS、SCW、GRRM をエネルギーの高い状態に適用すると、ポテンシャルの交差の影響でポテンシャル面が不連続なところや尖った点に遭遇し、支障をきたす。そのような場合に ModelF を option として用いると、不連続領域や尖った場所が連続的なポテンシャル面で近似されるため、2PSHS、SCW、GRRM の探索がスムーズに進行するようになる。ModelF を用

いて得られる MSX や CI は近似的なものなので、それらの近似的な点を初期構造として OptX を用いた MIN を行うと精密な MSX や CI が得られる。

OptX と ModelF は、励起状態のポテンシャル交差を調べる画期的な方法であり、これによって、他の手法ではほとんど調べられていなかった MSX や CI が求められ、光化学過程の解析に威力を発揮している。

なお、励起状態のポテンシャル面の情報は、Gaussian プログラムでもある程度得られるが、MolPro など、励起状態の計算に優れたプログラムを利用すると、信頼性の高い結果が得られる。GRRM プログラムでは、MolPro の使用を推奨し、MolPro を用いるためのインターフェースが GRRM11 以降に標準装備されている。

#### **AFIR : 人工力誘起反応法 (\*\*)**

GRRM プログラムに搭載されている SHS 法・ADDF 法は、安定構造 EQ から探索をスタートさせるため、複数の分子やフラグメント同士の反応を迅速に探索する目的には適していない。(全面探索の結果として複数の分子やフラグメントに分かれる反応経路がみつければ、それを逆にたどる過程もみつかったことになるが、全面探索には時間がかかるので、複数の反応物だけに着目した探索には、GRRM の全面探索は適していない。)

AFIR は、複数の反応物が関係して進行する反応過程を、効率的に探索するための非常に優れたツールである。MIN の入力データに初期構造の座標を入れ、options の指定領域に、互いに力をかけて押し付け合うフラグメントの指定と力のかけ方の指定を行って、MIN を行うことで、反応生成物の構造、近似的な TS の構造、及び、近似的な反応経路に沿うエネルギー変化のプロファイルが出力される。

AFIR で得られた結果は、ReStruct を用いると、全部自動的に最適化することができる。

#### **MC-AFIR : 多成分 AFIR (\*\*)**

JOB の指定を MC-AFIR とすると、反応物をランダムな位置に置いた初期構造から出発して、多数の AFIR 経路を探索することができる。これを用いると、初期構造を指定する手間が省け、いろいろな配置からの反応を自動的に調べることができて便利である。反応物となる分子の区別は、座標データの各行の最後につける番号で行い、各分子内の原子の相対位置は、入力データの座標値で指定される。

得られた結果は、ReStruct を用いると一括して再最適化されるが、その前に、後述の RePath を用いて精度を上げておくことが推奨される。

MC-AFIR は、JOB の指定が GRRM の場合の並列化を `-pn` で行うやり方で、並列処理が可能であり、効率的に行うことができる。

#### **LUP : AFIR 経路または IRC 経路の再最適化 (\*\*)**

AFIR で求められる反応経路 (IRC) は、通常、大きなステップサイズで求めた粗い近似になる。また、IRC や SADDLE+IRC で得られた IRC 経路も、探索パラメータの設定や計算レベルによっては粗い近似のものとなる。LUP は、近似的な IRC の精度を改善する。

#### **RePath : MC-AFIR 経路の一括再最適化 (\*\*)**

MC-AFIR で求められた多数の AFIR 経路を一括して LUP で再最適化する。RePath は、GRRM や ReStruct で得られたすべての IRC に対しても LUP による高精度化を行う。