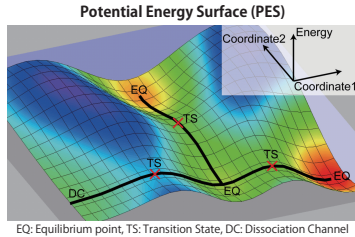


# GRRM11: 化学反応経路自動探索プログラム

## 化学反応の理論解析

化学反応は、ポテンシャル面 (PES) 上の平衡構造 (EQ)、遷移状態 (TS)、および、固有反応座標 (IRC) を計算することで理論的に解析できる。一般的な理論解析では、優れた直観と経験に基づく TS の初期構造を計算者が与える必要があり、試行錯誤を要する。そこで全 TS の自動探索法が切望されてきたが、それは 5 原子以上からなる系では不可能であるとされてきた [1,2]。

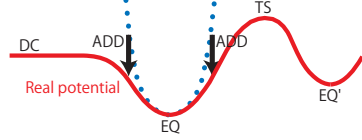
[1] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, Wiley, Chichester, 1998.  
[2] Schlegel, H. B. J. Comput. Chem. 2003, 24, 1514.



EQ: Equilibrium point, TS: Transition State, DC: Dissociation Channel

## Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF)

### Harmonic potential (parabola)



Starting from a minimum point, reaction paths can be found by following ADDs: Compass for Potential Energy

## 全面探索 (GRRM) が可能に!

さらに、各 EQ 周りの ADD を全て見つけ出す逐次最適化消去法を開発し、ADDF (上り) と IRC (下り) を組み合わせた自動的な Global Reaction Route Mapping (GRRM)、が可能になった [4]。

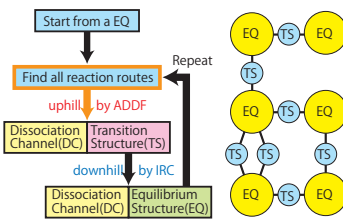
[4] Maeda, S.; Ohno, K. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 5742.

## 反応経路の登坂が可能に!

反応経路を自動探索するためには、反応経路をエネルギーの高い方へ上る方法とエネルギーの低い方へ下る方法の両方が必要不可欠である。下ることは IRC 計算によって容易に行うことができたが、上ることができる一般的な手法は存在しなかった。2004 年、大野・前田によって開発された非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法によって、反応経路を上ることが可能になった [3]。

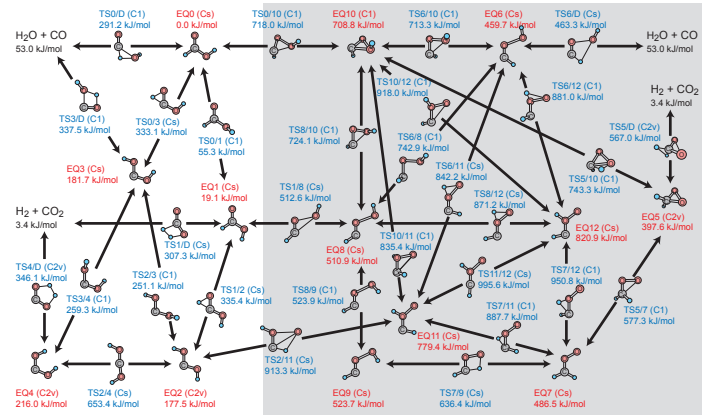
[3] Ohno, K.; Maeda, S. Chem. Phys. Lett. 2004, 384, 277.

## Global Reaction Route Mapping (GRRM)



A flowchart of GRRM and a schematic illustration of GRRM

## A global map on the PES of CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtained by GRRM [5]

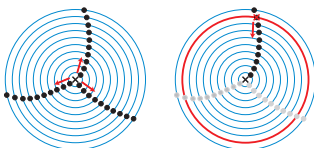


[5] Ohno, K.; Maeda, S. J. Phys. Chem. A 2006, 110, 8933.

## 高速化①: GRRM の並列処理

初期の GRRM プログラムでは、任意の 1 つの EQ から出発して全面探索を進めるが、新プログラム GRRM11 では、複数の EQ の周囲の探索を多数のプロセッサを利用して 並列処理することで、全面探索の効率を飛躍的に上げることができる。

## A usage as a double-ended method



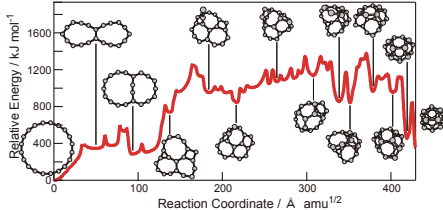
The sphere expansion mode for GRRM (left) and the sphere contraction mode for the double-ended method (right)

## 高速化②: 二点間法

GRRM の全面探索では、EQ を中心とする球面を拡大しつつ全ての反応経路を探索する。これに対し、二点間法では、球面を縮小しながら、探索範囲を与えられた反応物と生成物の間に限定することで、目的とする反応経路を迅速に求めることができる [5,6]。

[5] Maeda, S.; Ohno, K. Chem. Phys. Lett. 2005, 404, 95.  
[6] Maeda, S.; Ohno, K. J. Chem. Phys. 2006, 124, 174306.

## A conversion pathway composed of 35 steps (35 TSs) between the fullerene (right) and ring (left) isomers of C<sub>20</sub> cluster obtained by the double-ended ADDF (d-ADDF) method [6]

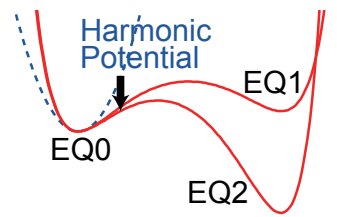


## 高速化③: 低エネルギー領域探索

低い EQ へとつながる ADD ほど大きくなるという ADD の原理と、生成物のエネルギーが低いほど TS が低くなるという Bell-Evans-Polanyi の原理を組み合わせると、大きな ADD ほど低い TS および低い EQ へと導く、という新原理が得られる。従って、大きな ADD のみを追跡する I-ADDF によって、低エネルギー領域を高速自動探索できる。

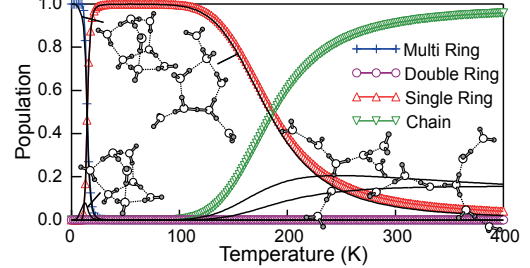
[7] Maeda, S.; Ohno, K. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 4527.

## Large-ADDF (I-ADDF) for low barrier pathways



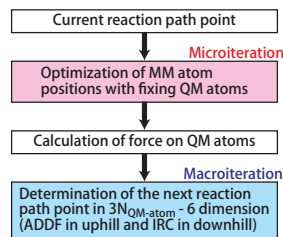
## Structure prediction of the protonated water octamers by the I-ADDF method [8]

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



168 個の EQ を自動探索し、それらを用いた熱力学解析から異なる温度条件における三つの実測 (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1398; Science 2004, 304, 1134; Science 2005, 308, 1765) を再現

## Microiteration in a single ADDF/IRC step

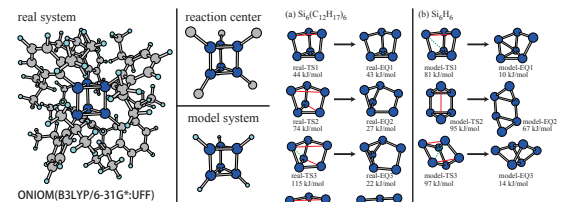


## 高速化④: 反応中心限定探索

QM/MM-ONIOM 法による構造最適化計算のために開発され、酵素反応の TS 最適化などにおいて威力を発揮している Microiteration 法を導入することで、与えられた反応中心に関する反応経路のみを高速探索できるようになった。1000 原子程度からなる巨大置換基、タンパク質、または、たくさんの溶媒に囲まれた反応中心に対して GRRM を適用することが可能になった。

[9] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. J. Chem. Theory Comput. 2010, 5, 2734.

## All reaction pathways starting from the Si<sub>6</sub> prism isomer for the prism deformation [9]



モデル系と同程度の計算量でリアル系の反応中心に関する反応経路を自動探索できた

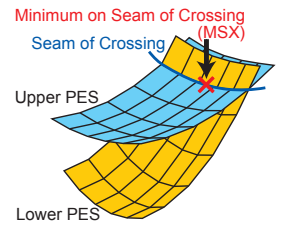
## 非断熱遷移経路の探索に対応

SMF 法の開発によって、光反応過程やスピン状態の変化を伴う項間交差過程における遷移状態ともいうべき、ポテンシャル交差領域内最小エネルギー (MSX) 構造の自動探索が可能になった [10]。MSX 構造最適化計算も様々な計算レベルで行うことができる [11]。(ここでいうポテンシャル交差領域は、同一スピン・同一対称性の電子状態同士の Conical Intersection も含む。)

[10] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 1704.

[11] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 1538.

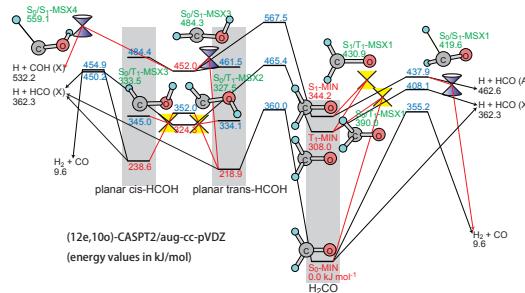
## Seam Model Function (SMF) Approach



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

Mean potential energy (blue line), A penalty function (red line)

## A new potential profile of HCHO for S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and T<sub>1</sub> states [10]



新しい MSX 構造を多数発見し、HCHO 分子の光解離反応における非断熱遷移過程を解明