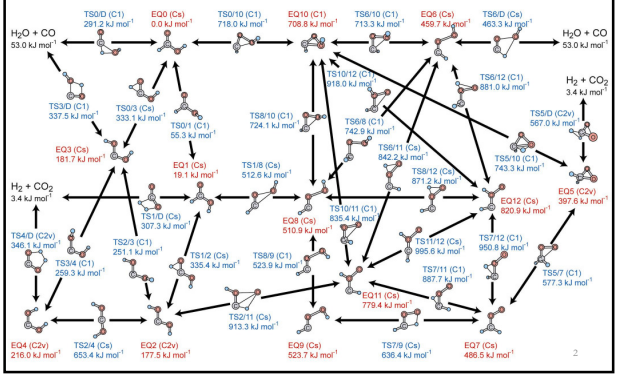
GRRM11の効果的な使い方

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など）
6. 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
8. A + B型反応経路の探索（単純な反応について）

GRRMの応用例: HCOOH



ギ酸分子から探索

GRRM/B3LYP/6-31G *Gaussianのルートセクションにコピーされる部分*

```
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

ランダム初期構造から探索

GRRM/B3LYP/6-31G *Gaussianのルートセクションにコピーされる部分*

```
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
GauMem=100
GauProc=4
```

全原子をランダムに配置し、そこからの構造最適化で初期構造を作成

10個のランダム構造からスタート

アウトプット

- .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
- EQ*n*.log：EQ*n*からのADDF探索の履歴、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
- TS*m*.log：TS*m*からのIRC計算結果
- DC_list.log：解離構造のリスト（有限な距離で解離したと判定しているので、厳密な解離構造ではない。また、EQからTSを経ずに直接解離するUpDCに相当。TSを経る解離構造DownDCは、このリストには含まれない。）
- DC*m*.log：DC*m*からのmeta-IRC計算結果

EQ*n*.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
~~~中略~~~
Another EQ was reached over the TOP of SHS-PATH
```

出発点とは別のEQへ到達した

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:
*sqrt(f_i/1822.88853006256)*219474.638170777*

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
0.065556445	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、TSm.log参照)*

TS*m*.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	0.144548168047
H	-0.276089959676	0.619520579434	0.994380478018

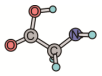
~~~中略~~~
IRC FOLLOWING (FORWARD) STARTING FROM FIRST-ORDER SADDLE
~~~中略~~~
IRC FOLLOWING ALONG BACKWARD DIRECTION
~~~中略~~~

- *ForwardとBackwardのうち、どちらを生成物・反応物とするかは任意*
- *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、TSm.logのForwardまたはBackwardの最終構造を見て対応する構造を確認するとよい*
- *?? : 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*

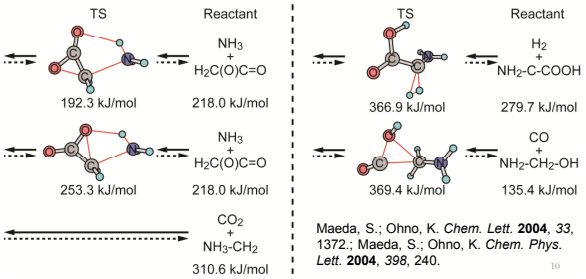
量子化学的逆合成解析

（分解経路の系統探索によるsynthonの予測）

The target (starting point of the search)



Glycine
0.0 kJ/mol



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	0.677740993312	-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

グリシンの構造

Options
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

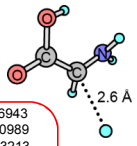
-0.004846823	0.000187008	0.000440696	0.001744631	0.003440002
0.005361809	0.010240801	0.012068208	0.013136015	0.015585156
0.030332068	0.033688846	0.036637877	0.039287499	0.059837651
0.082224122	0.106827611	0.112198995	0.114951553	0.391070332
0.419509691	0.455191436	0.507963113	0.513310523	

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

EQ0.log

PROFILE OF SHS-PATH 12

Initial geometry (positive direction of mode 18)
~~~中略~~~
GENERATION = 1



C	0.704548498814	-0.741116935273	-0.126321896943
H	0.555038468712	-2.319903451614	1.976816850989
H	0.683372436623	-1.683165680060	-0.658432283213
C	-0.578949905598	-0.031018435066	-0.001789867057
O	-0.476352511700	1.359110857350	0.059088142868
O	-1.685407307918	-0.570704842910	-0.013677878776
N	1.897754907198	-0.073465480394	-0.036504634400
H	2.702162293155	-0.467051156845	-0.520529374586
H	0.374633193317	1.696818067805	-0.277459800688
H	2.129938359518	0.475165331871	0.791523766035

energy : -284.166219569826
Spin(**2) : 0.000000000000

$NH_2CHCOOH + H$に対応するDC

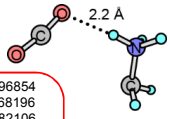
Old DC was reached *DC_list.logには記載されないDC*

13

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
Spin(**2) : 0.000000000000
STEP 16 E(Harmonic) = 4.157448647915

$CH_2NH_3 + CO_2$に対応するDC

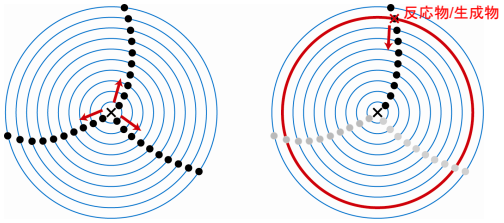
Minimum search on the final SH was failed *DCと判定されていないDC* (DownDC)

14

Double-end-ADDF (*d*-ADDF)

Sphere-Expansion-Mode

Sphere-Contraction-Mode



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

15

d-ADDF-TS/EQ (2PSHS/SCW)

- *d*-ADDF-TS (2PSHS): 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）
- *d*-ADDF-EQ (SCW):反応物と生成物の間の中間体（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

多段階反応経路を求める手順:

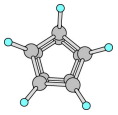
1. SCWによる中間体の探索
2. 2PSHSによる中間体同士を結ぶTSの探索

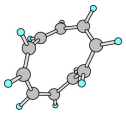
16

Ring ⇔ Cage ($C_{10}H_{10}$)

1.反応物と生成物の構造最適化

Top view of the Cage
(Pentaprismane)

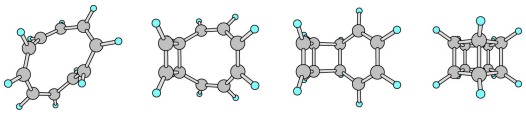




17

Ring ⇔ Cage ($C_{10}H_{10}$)

2. 球面縮小モードによるEQ探索

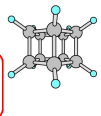


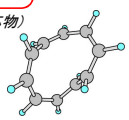
18

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      -5.039832830138      2.723796656501
C       1.136478821867      -4.070037184363      2.828097321401
~~~中略~~~
Options                                      もう片方の構造（生成物または反応物）
GauMem=800
GauProc=8
```



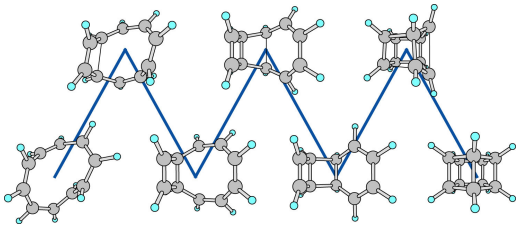


- *得られた中間体がEQ_list.logに表示される*
- *EQ_list.logには見つかったのと逆順に中間体が出てくる*

19

Ring ⇔ Cage ($C_{10}H_{10}$)

3. 球面縮小モードによる隣接EQ間のTS探索



EQ3 *EQ2* *EQ1* *EQ0*

20

インプット

```
# 2PSHS/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       2.071278856174      -5.573029589518      1.732444377651
C       2.104963849879      -4.121231952680      2.114651850808
C       0.764704277745      -3.478859068434      2.679681180328
~~~中略~~~
Options                                      隣接する中間体
GauMem=800
GauProc=8
```

EQ0

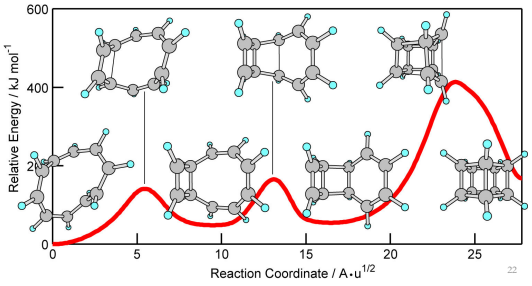
EQ1

- *得られたTSはlog末尾に表示される*

21

Ring ⇔ Cage ($C_{10}H_{10}$)

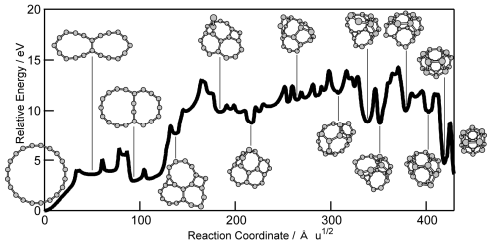
4. TSからのIRC計算



22

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

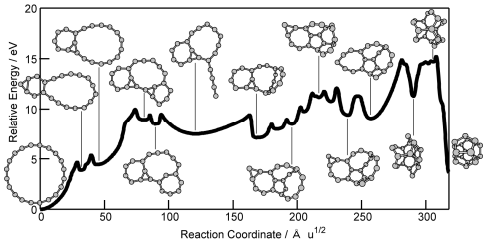


1. フラーレン－リング間にSCW（リングが球面の中心）
2. 1で得た中間体間にSCW
3. 1と2で得た中間体間に2PSHS（つながらないペアにはもう一度SCW）

23

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



最初のSCWでフラーレンを球面の中心にした場合

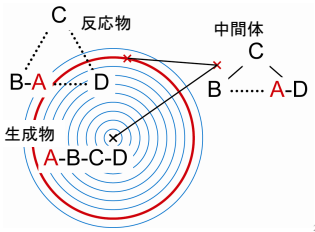
段数が多い場合は両方とも試す方がよい

24

注意点(3)

- 反応物・生成物間に多数の経路が在る場合にはその中の最大2通りしか見つからない
- 特に、反応物→生成物を結ぶ直線から大きく外れた経路は見つかりにくい(ex. A-B + C + D → B-C-D-A → A-B-C-D)

いくつか中間体を仮定した方がよい



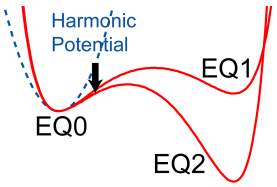
Large-ADDF (*l*-ADDF)

- Full-ADDF (*f*-ADDF): 全てのADDを追跡
- *l*-ADDF: ADDの内で大きな方から*N*番目までを追跡

Our postulate: 大きなADDを示す経路ほどTSが近くに現れる

Hammond postulate: TSが近いほど、生成物が安定

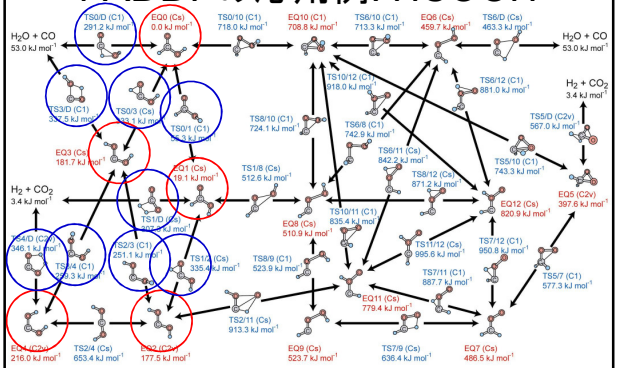
Bell-Evans-Polanyi principle: 生成物が安定なほどTSが低い



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.

l-ADDFの応用例: HCOOH



f-ADDF: 80,926 gradients and 2,672 Hessian (38 h on 4 CPU-cores)
l-ADDF (*N* = 5): 7,617 gradients and 314 Hessian (3.7 h on 4 CPU-cores)

ギ酸分子から探索

GRRM/B3LYP/6-31G *Gaussianのルートセクションにコピーされる部分*

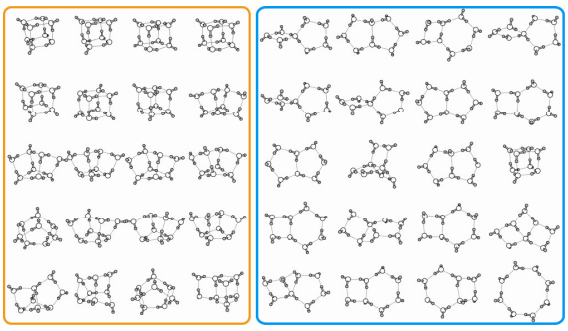
0 1

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

B3LYP/6-31Gで最適化されたギ酸分子の構造

Options
GauMem=100
GauProc=4
LADD=5 *ADDの内で大きな方から5番目までを追跡*

l-ADDFによる$(H_2O)_8$の構造探索



Lowest 20 minima at 0 K　　Lowest 20 minima at 400 K

インプット

GRRM/RHF/6-31G

0 1 *水分子単体の構造*

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
Temperature=500.0 *EQリストの中で、0~500 Kでの自由エネルギーが低い方から24番目にまでにADDFを適用*
EQOnly *TSは探さない*
UpDC=12
DownDC=12

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

1. 共有結合系: UpDC = 10, DownDC = 8 (デフォルト)
2. 水素結合系: UpDC = 12, DownDC = 12
3. 分散力系(希ガスクラスター等): UpDC = 15, DownDC = 15

31

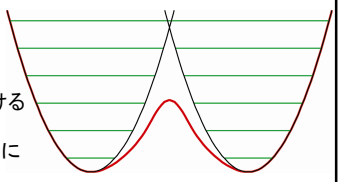
熱力学シミュレーション

- 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

32

熱力学解析

List of Equilibrium Structures

Geometry of EQ 0, SYMMETRY = C1 *回転*

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 *振動*

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

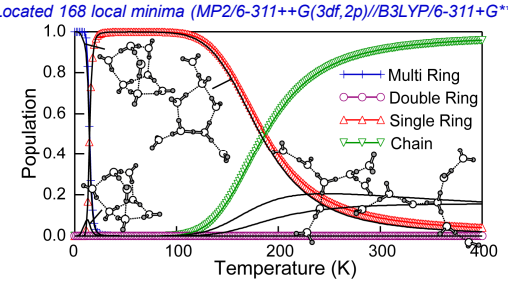
~~~中略~~~

- *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*

33

$H^+(H_2O)_8$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**)*



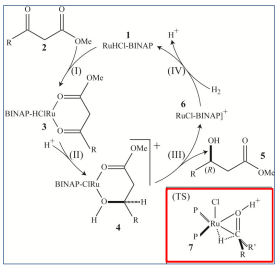
Population (by the superposition approach) on the basis of harmonic vibrational frequencies reproduced three (IR) observations at different temperatures

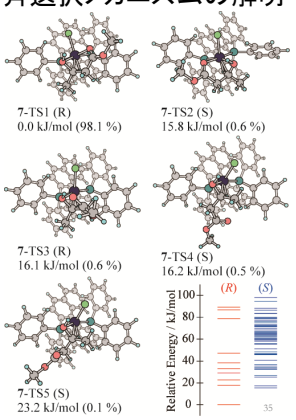
1. *JACS* **2000**, *122*, 1398: a mixture of chains and a Zundel single-ring, at ~170 K
2. *Science* **2004**, *304*, 1134: dominated by chains, at >> 170 K
3. *Science* **2005**, *308*, 1765: dominated by a Zundel single-ring, at <<170 K

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

34

Ru-BINAP触媒による不斉選択メカニズムの解明





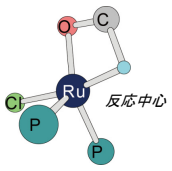
不斉点が導入される反応ステップに関する**遷移状態68個を自動探索し**(右図は安定な5個)、**不斉選択メカニズムを解明**

Maeda, S.; Ohno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17228.

35

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
~~~中略~~~
H      1.027143    -4.484840     3.683857
Frozen Atoms
P      1.563807    -0.793743    -0.751263
P     -1.403001    -1.238551    -0.057742
Ru     0.135998    -2.368924    -1.238020
H      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
```



36

結合を維持した立体配座解析

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

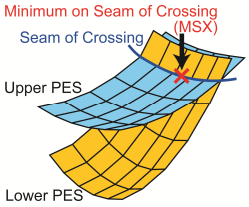
0 1
C                  0.054470972470   -0.133657344559   -0.008968695366
C                  1.555769865360    0.011877768980   -0.014004503847
O                  -0.608743418913   1.082520496603    0.035174410851
O                  -0.573553848994   -1.239185250132   -0.058015423964
H                  -1.600420418543   0.971285233196    0.054654487773
N                  2.304303043645    -1.246599662124   -0.082667933273
H                  1.829960524659    0.649783180579    -0.865130683854
H                  2.155015560040    -1.847384189936   0.723772682733
H                  2.145962241398    -1.762423333468   -0.943936835721
H                  1.844720060301    0.563420786877    0.890956967281
O                  -3.043197812453   0.039474619100    -0.006440464386
H                  -3.960986644802   -0.010129496475   0.369777710209
H                  -2.595617104155   -0.833225887510   -0.038761395432

Options
LADD=5
NLowest=20
Bond Condition
1 2 < 1.83
1 3 < 1.65
1 4 < 1.52
2 6 < 1.76
2 7 < 1.32
2 10 < 1.32
3 5 < 1.21
5 11 < 2.06
6 8 < 1.22
6 9 < 1.22
7 10 < 2.11
8 9 < 2.00
11 12 < 1.16
11 13 < 1.18
12 13 < 1.96
End
```

Bond Condition

ポテンシャル交差空間への応用

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）

1. 近似的なMSX構造を、下記のペナルティー関数の極小点として自動探索
2. 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

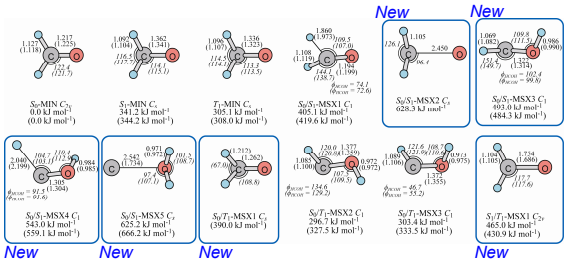
A penalty function for automated MSX search:

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

Mean potential energy　　A penalty function

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

H_2CO (S_0, S_1, and T_1 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

```
# MIN UB3LYP/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
```

このオプションがないと、DFTで一重項が常に閉殻で計算されてしまう

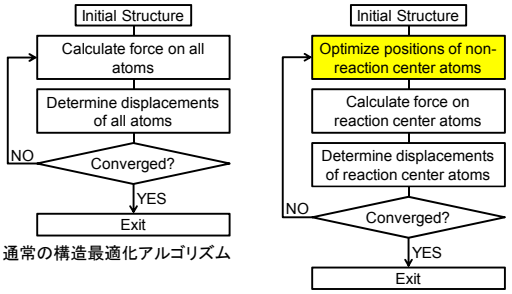
MSX構造の近似構造の自動探索

```
# GRRM/UB3LYP/6-31G
                          モデル関数上で最適化された構造
0 1                       （このインプットのGRRMをMINに変えた計算結果）
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*

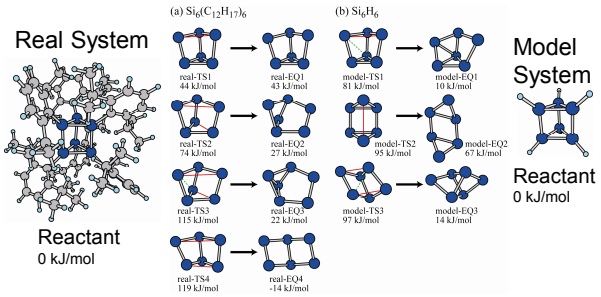
Geometrical Microiteration

- 巨大分子を反応中心とそれ以外に分割
- $\partial V/\partial x^{\mathrm{N}} = 0$を満たす部分空間を調べる ($x^{\mathrm{N}}$: 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

An Application to the Si_6-Prism



New channels open in the real system

43

インプット

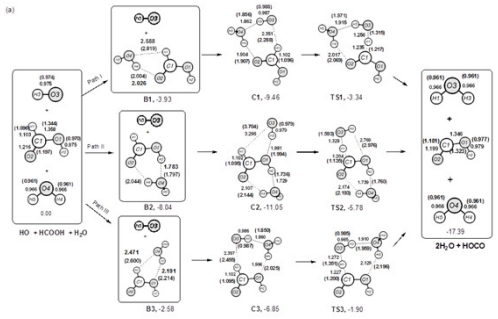
```
# GRRM/ONIOM(B3LYP/6-31G*:UFF)

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ビティ行列（Gaussianのインプットの末尾にコピーされる）

44

大気化学（多体反応への応用）



- *l*-ADDFによる反応前錯体の構造探索（cf. 水クラスター）
- 原子を手でシフトさせて生成物を作り*d*-ADDFによって経路をつなぐ

Luo, Y.; Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 57.

45

l-ADDFによる反応前錯体

```
# GRRM/M062X/6-31+G*

0 2
H    0.279704309   -2.419095131   0.087118953   1
O    0.279704309   -1.767230166   0.810586808   1
O    0.279704309   -3.669699011   2.040431695   1
C    0.279704309   -2.467398098   1.960665441   1
H    0.279704309   -1.772053247   2.812917361   1
O    0.349449893   -2.139473528   0.851411182   2
H    0.349449893   -1.380136528   1.447454182   2
H    0.349449893   -2.898810528   1.447454182   2
O    0.349449893   -2.139473528   0.851411182   3
H    0.349449893   -1.380136528   1.447454182   3
Options
DownDC=12
UpDC=12
LADD=3
NLowest=3
NRUN=16
EQOnly
```

HCOOH

H_2O

OH

水クラスターの構造探索のときと似た設定

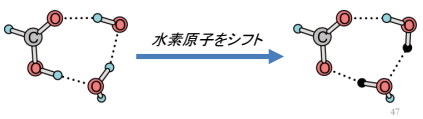
46

d-ADDFによって経路をつなぐ

```
# 2PSHS/M062X/6-31+G*

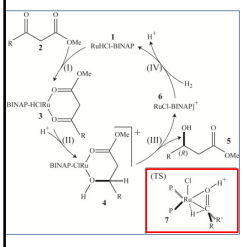
0 2                                   l-ADDFで得た構造（下図左）
H    -0.462142232965   -1.064413231066   0.102466212778
O    -1.206875810840   -0.667073981701   0.642204190946
O    -0.096500753587    1.280103269769   0.399425908015
~~~中略~~~
Reactant
H    -0.084528637   -1.459791639   -0.466700719
O    -1.206875811   -0.667073982    0.642204191
O    -0.096500754    1.280103270    0.399425908
~~~中略~~~
Options
GauMem=800
GauProc=8
DownDC=12
UpDC=12
```

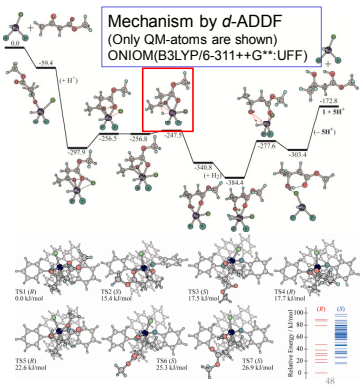
l-ADDFで得た構造から手作業で作成した構造（下図右）



47

Ru-BINAP-catalyzed hydrogenation





d-ADDFによるサイクル全体

Ohno, K.; Maeda, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *324*, 133.

48