

# ポテンシャル曲面の化学(6)

あとで、クイズが出ます。  
できるだけ、メモしておくことを、  
オススメします。

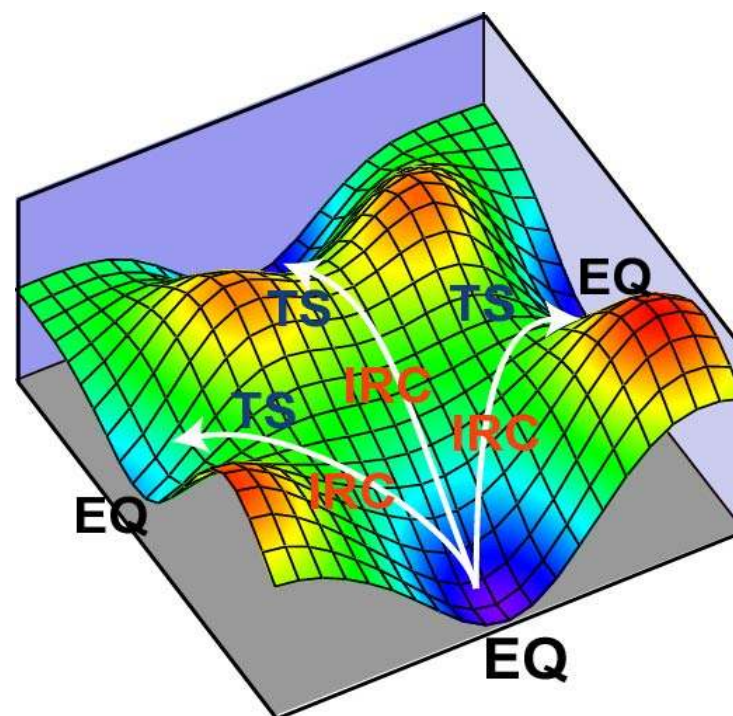


7月22(金)

担当： 大野 公一

1. 化学とポテンシャル曲面
2. 化学結合ができる仕組み
3. 分子内ポテンシャルと分子振動
4. 分子間ポテンシャル
5. 原子と分子のポテンシャル
6. 化学反応とポテンシャル

原子の集団は  
化学反応でどのように形を変えていくか？



# 化学の可能性の探索

Atomから、何がつくれるか？

## < 化学の基本問題 >

個々の化学式 ( $H_k C_l N_m O_n$  etc.) について、

1) どのような化学種(異性体)が存在するか？

2) どのような反応経路で相互変換するか？

3) どのように分解するか？  $A \rightarrow B + C$

どのように過不足なく合成できるか？  $B + C \rightarrow A$

# 化学の可能性の探索

Atomから、何ができるか？

## < 化学の基本問題 >

個々の化学式 ( $\text{H}_k\text{C}_l\text{N}_m\text{O}_n$  etc.) について、

1) どのような化学種(異性体)が存在するか？

2) どのような反応経路で相互変換するか？

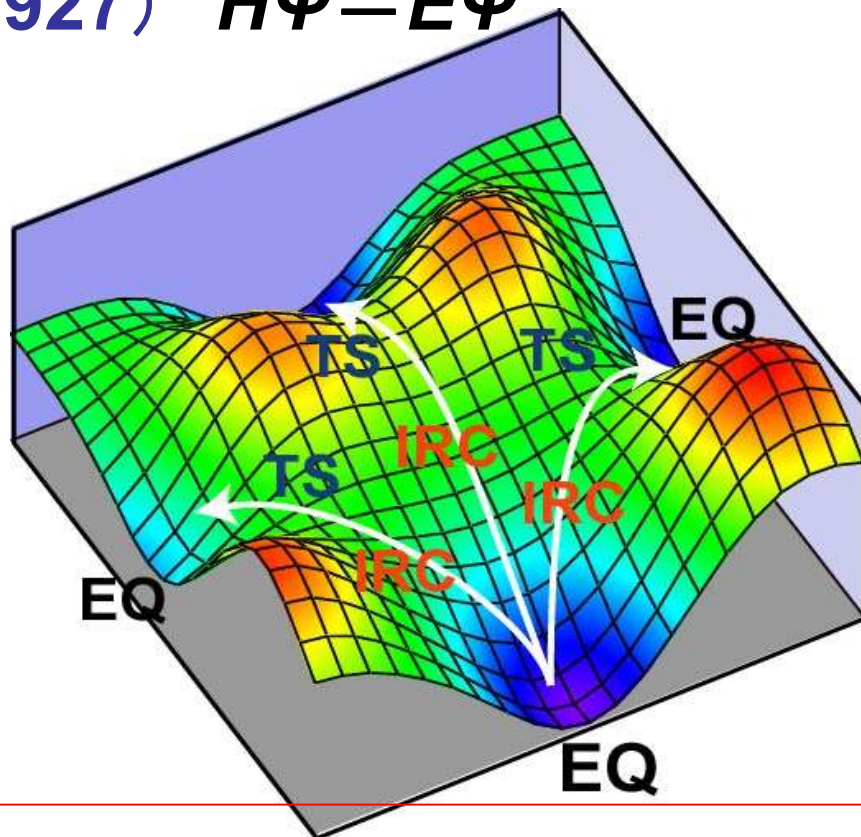
3) どのように分解するか？  $A \rightarrow B + C$

どのように過不足なく合成できるか？  $B + C \rightarrow A$

# ポテンシャル表面上の反応経路全面探索

原理的に可能

(1927)  $H\Psi = E\Psi$



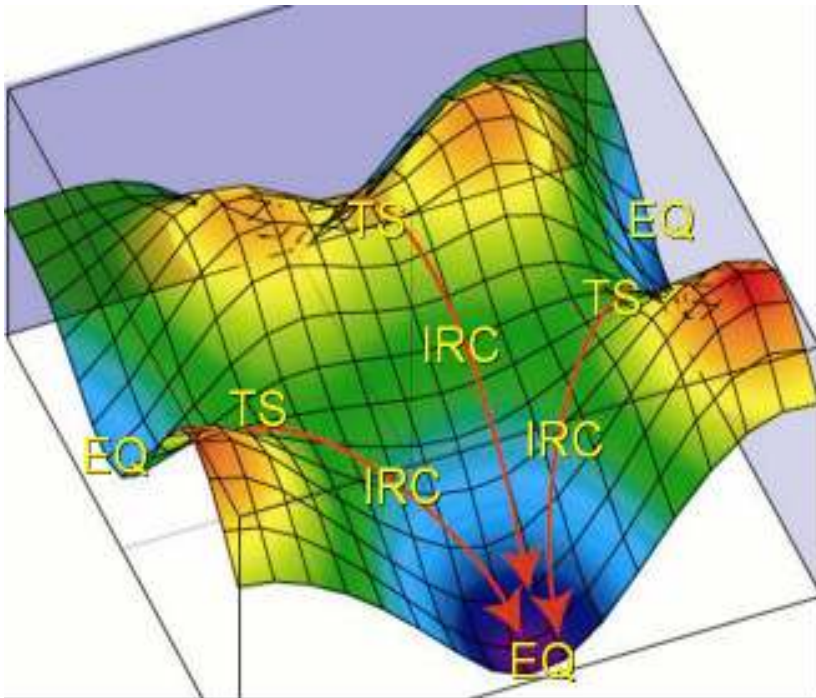
- 極小点：平衡構造 ( $EQ$ )
- 鞍点：遷移状態 ( $TS$ )
- 最大傾斜線：固有反応経路 ( $IRC$ )

Based on the **Born-Oppenheimer approximation**, all chemical structures can be found on the potential energy surface.

# (格子点)サンプリング法

$N$  - 原子系

$E=E(3N-6\text{個の変数})$



$N=10$  なら、  $3N-6 = 24$

格子点(網目)探索法を用いると

各変数当たり10点

→ ( $\neq 10 \times 24$  点)

→ ( $= 10^{24}$  点)

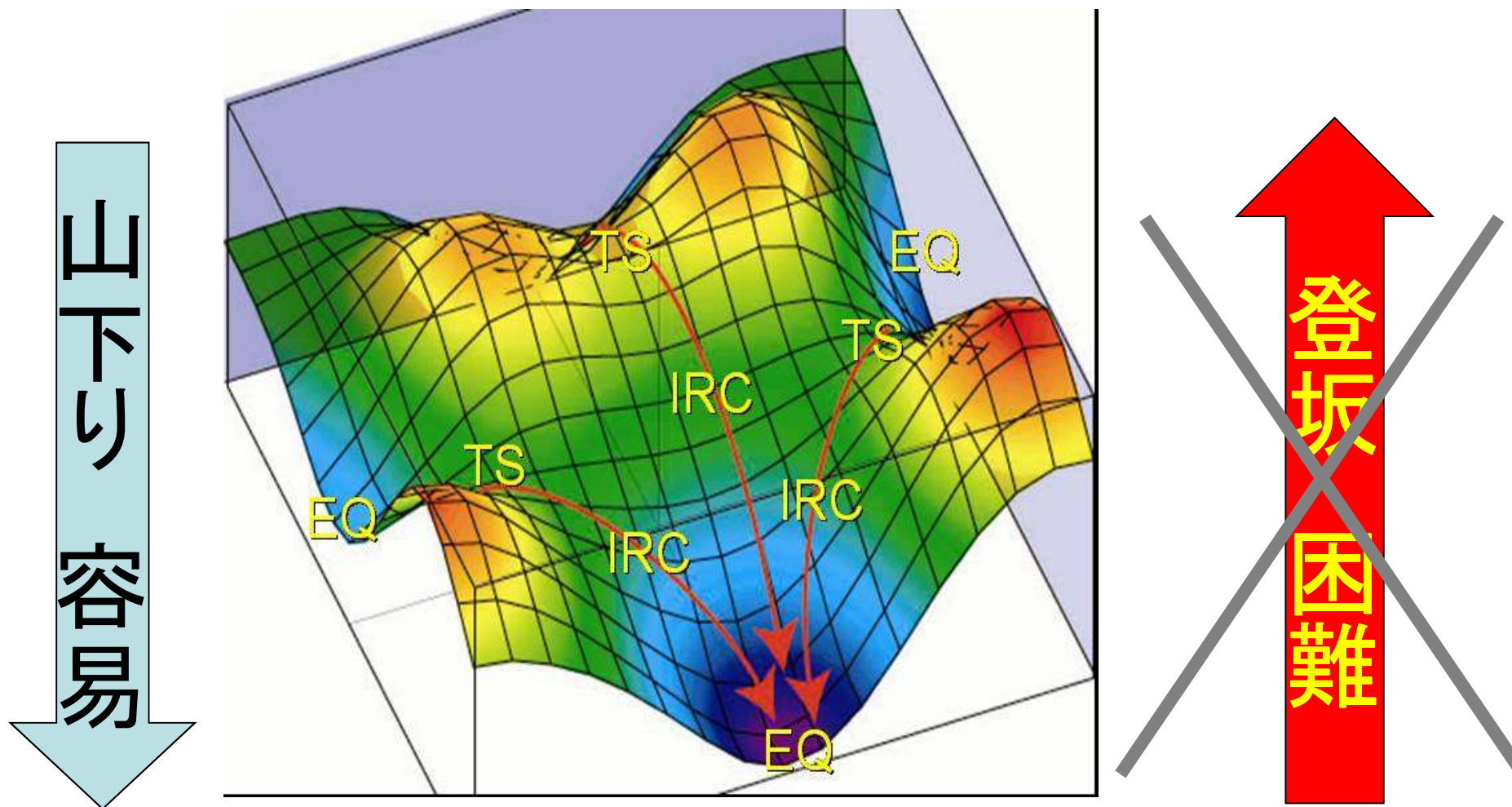
1点の計算が1秒でできるとしても  
 $10^{24}$  秒 =  $3 \times 10^{16}$  年 かかる。

それは、宇宙の年齢 (Big-Bang  
から現在までの時間) =  $1.37 \times 10^{10}$  年の 200万倍。



# (格子点)サンプリング法は 莫大な無駄(無意味な調査)をする！

ポテンシャル超曲面の無間地獄！

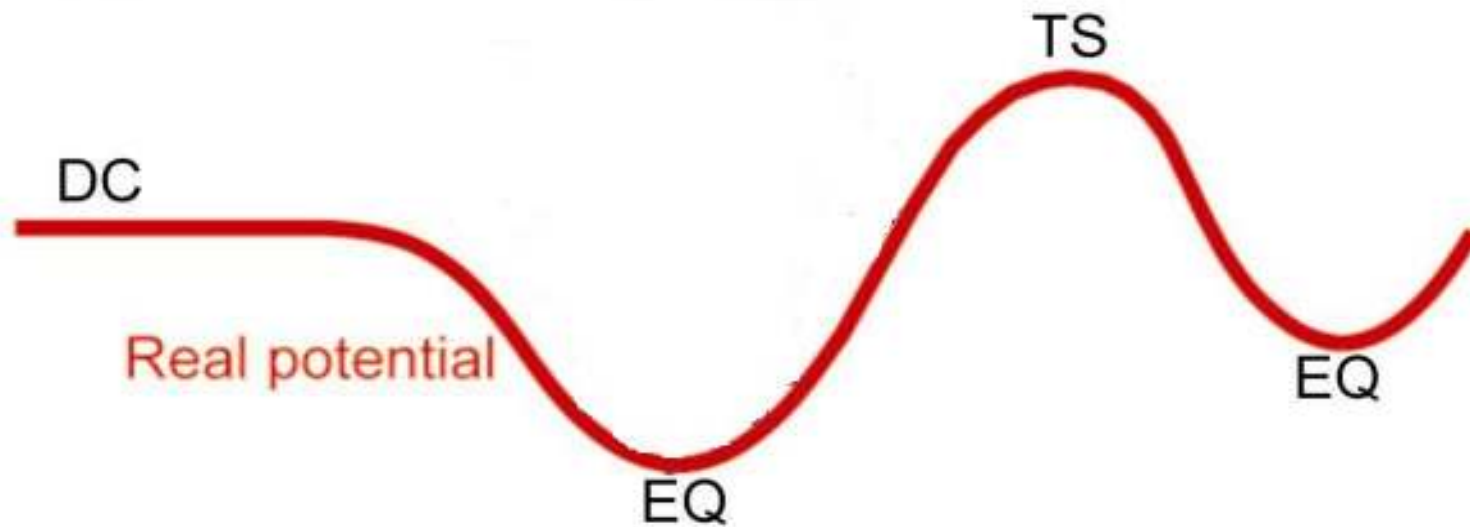




# *Challenge to the Unexplored World!*



平衡点(EQ)から、  
如何にして反応経路を見つけるか？

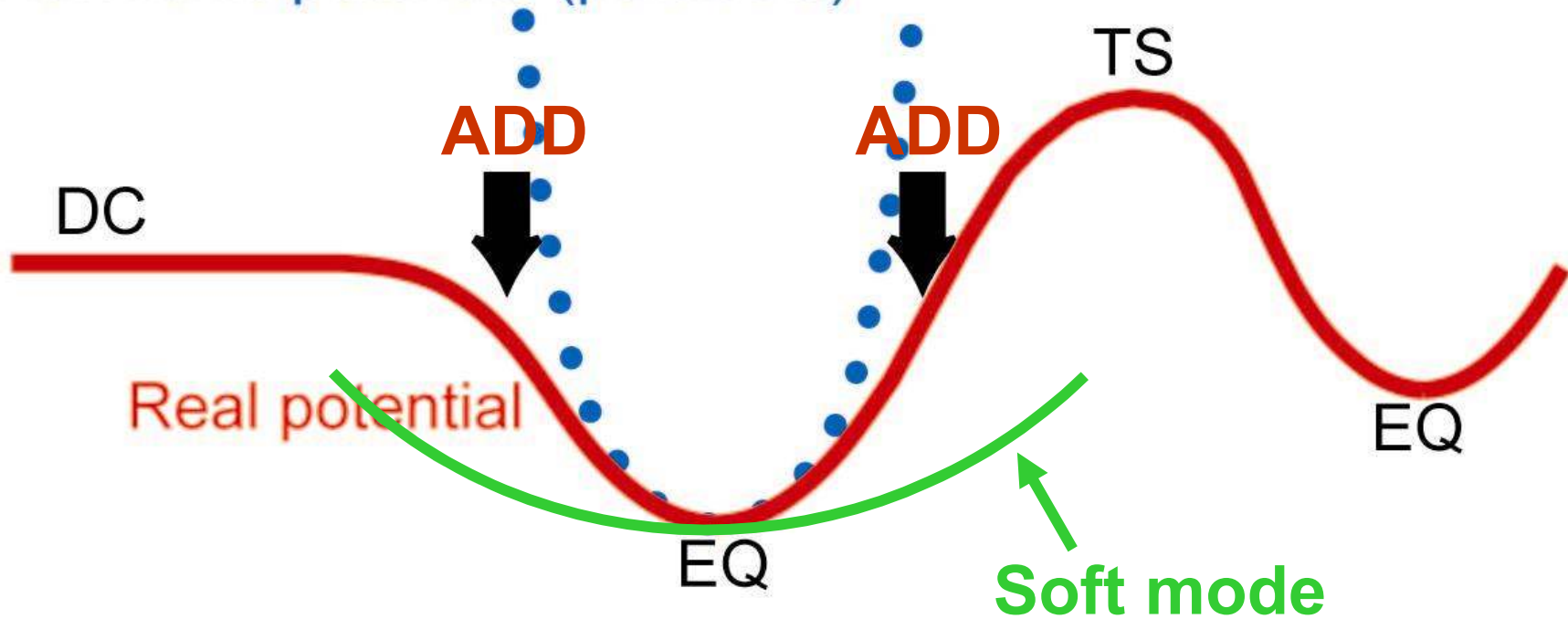


ポテンシャルの非調和下方歪み

(↓ **Anharmonic Downward Distortion, ADD**) が、  
反応経路の方向を指し示す「**羅針盤**」となる!

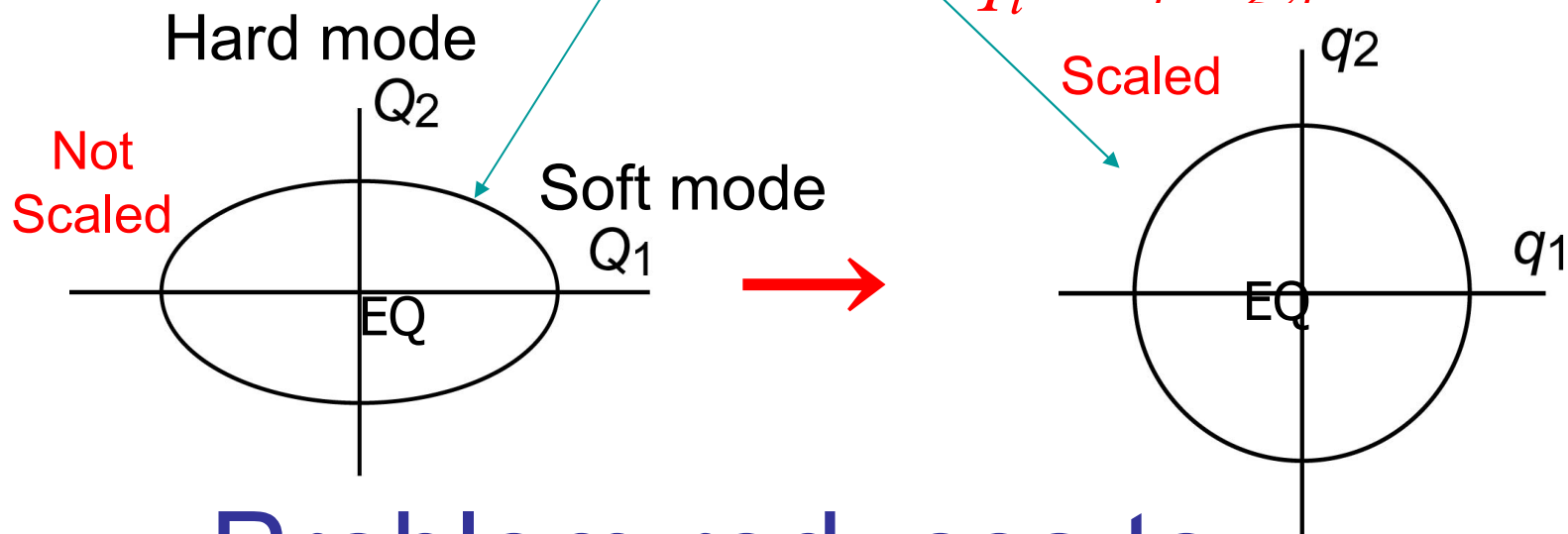
**Soft modes** will be preferred by lower energy search.

Harmonic potential (parabola)



# How to Find ADDs around an EQ?

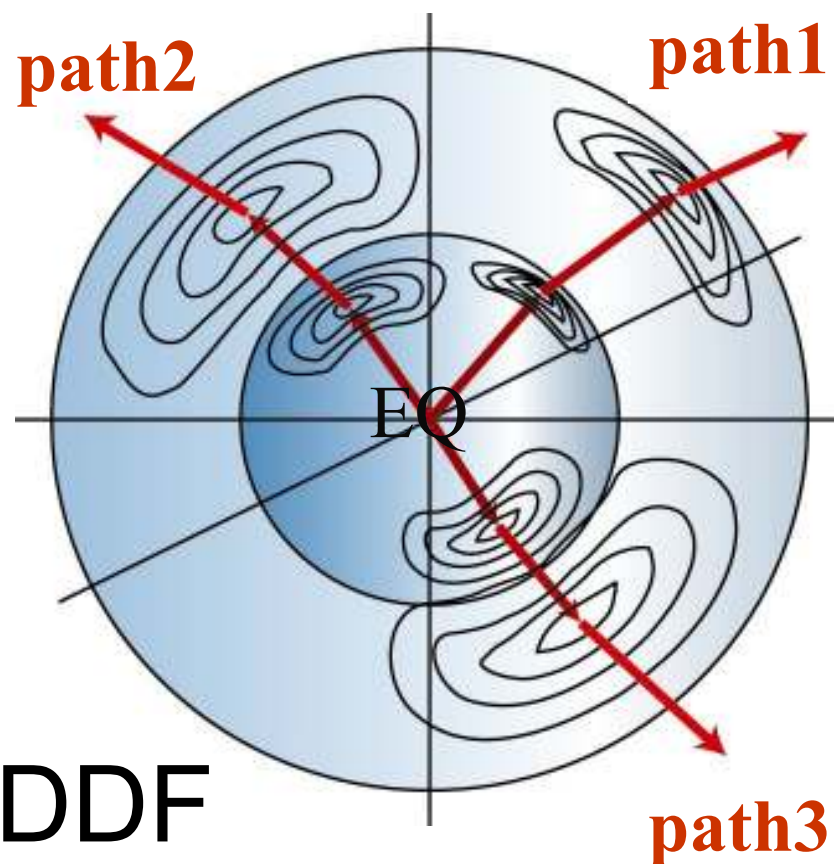
- Use the Iso-Energy Harmonic Hyper-Surface.
- *Scaled Normal Coordinate* :  $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$



Problem reduces to  
Optimization on a Sphere Surface!

# 如何にしてADDを発見し追跡するか？

- **ADD** は、超球面上での実際のエネルギーの極小点として見出すことができる。
- 反応経路は、超球面のサイズを拡大することで、追跡できる。



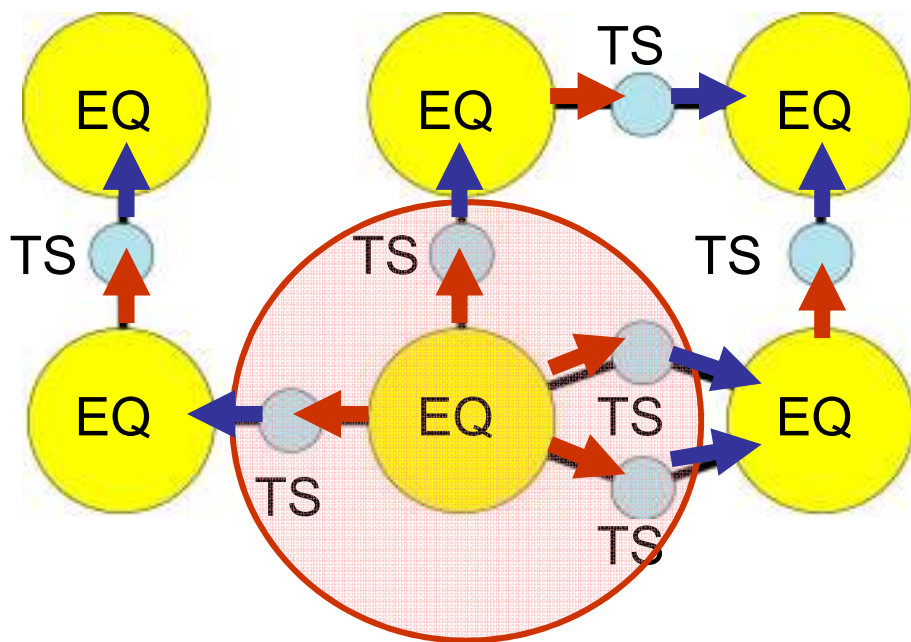
ADD Following ADDDF

Scaled Hypersphere Search (**SHS**) アルゴリズム

K.Ohno & S.Maeda, *Chem. Phys. Lett.*384,277(2004).

SHS法を用いれば、反応経路に沿って登坂することができるので、反応経路の世界地図  
Global Reaction Route Mapが描ける！

**GRRM**



Start from an EQ

Find all reaction routes

Dissociation  
(DC)

Transition  
State (TS)

Dissociation  
(DC)

Equilibrium  
Structure (EQ)

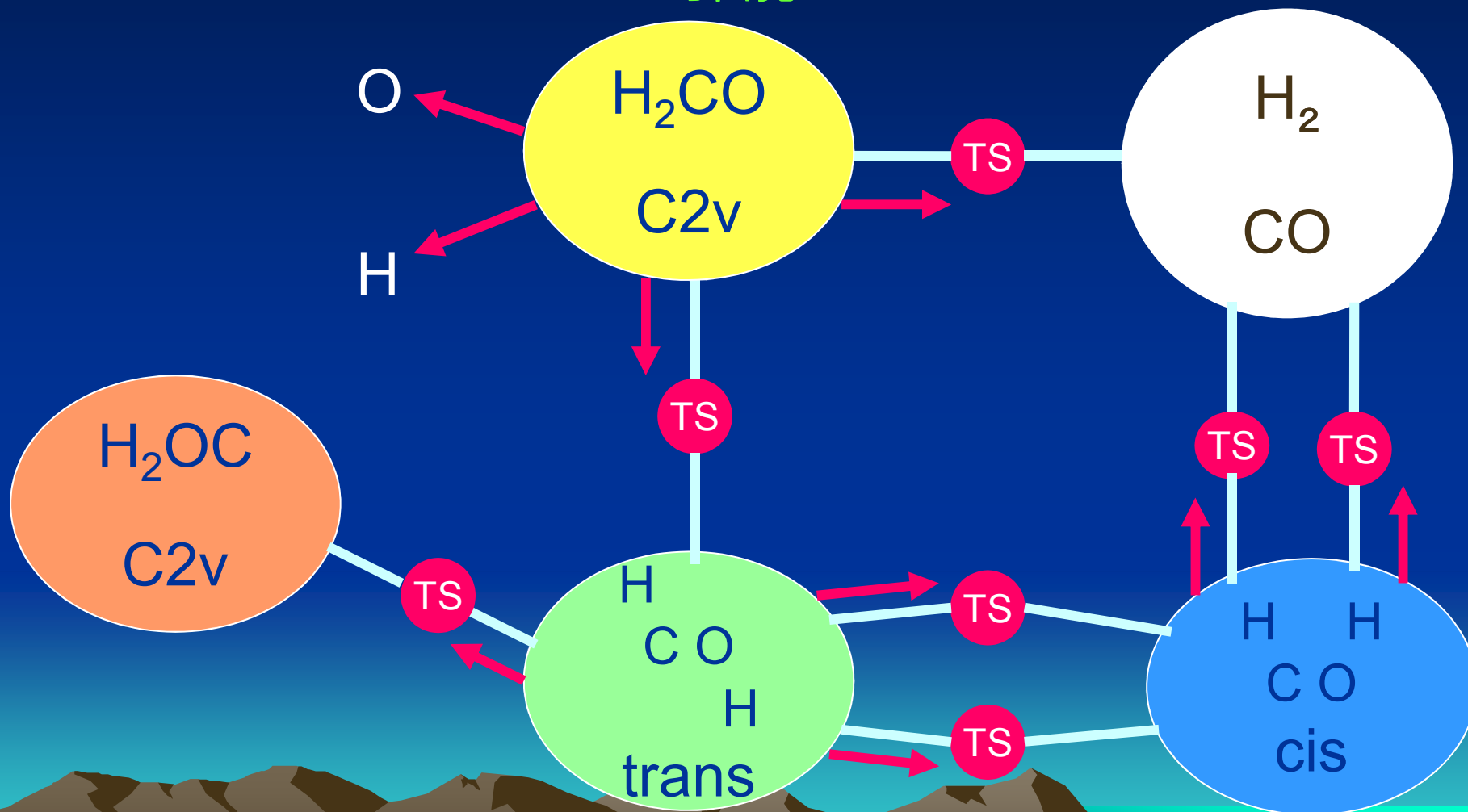


# Global Reaction Route Map for HCHO

MP2 / 3-21G

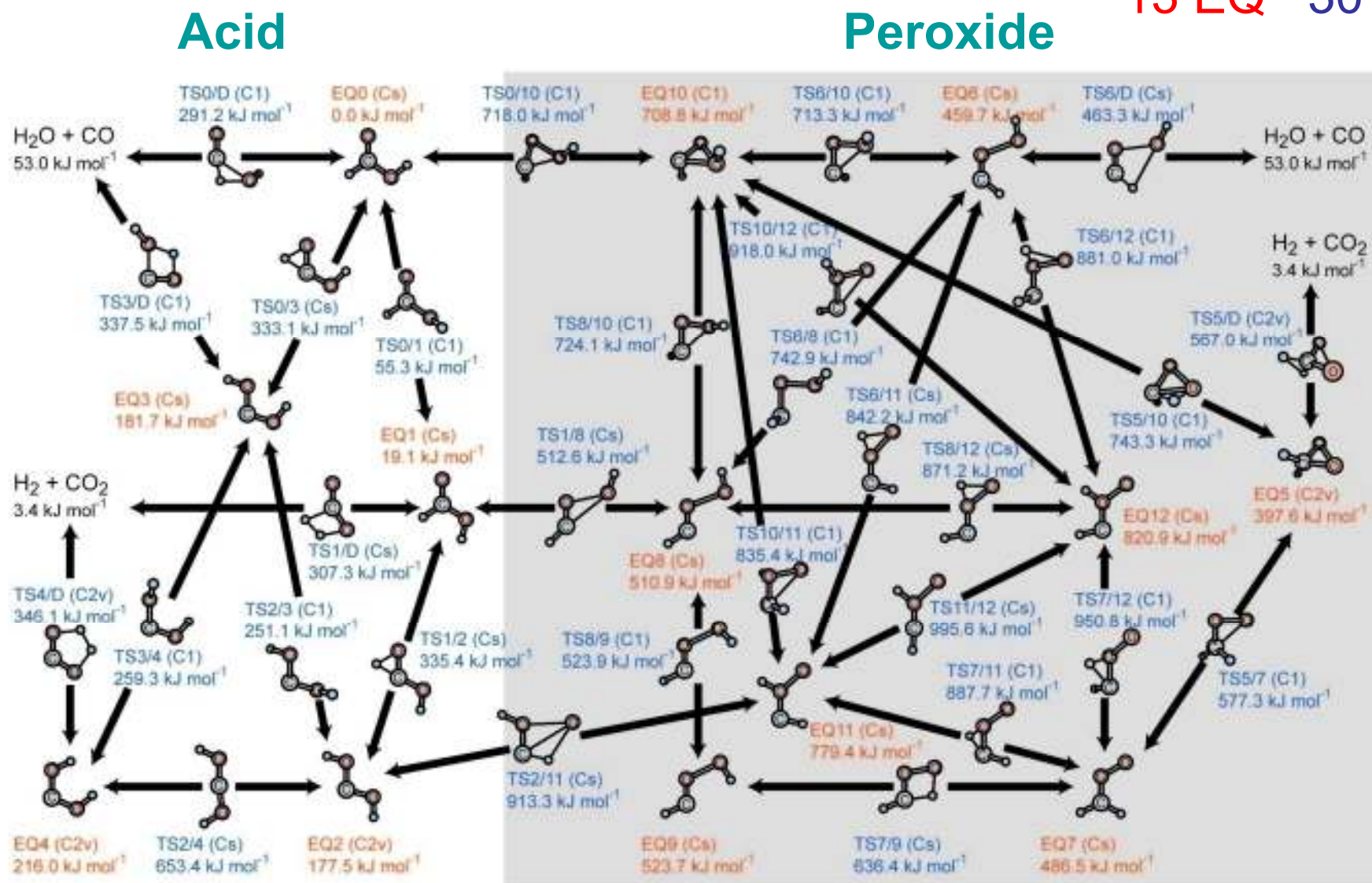
ここから出発

分解生成物



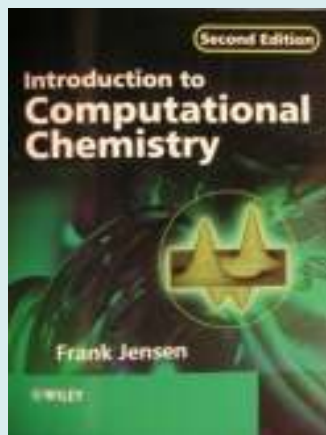
# The first 5-atom GRRM for $\text{H}_2\text{CO}_2$

13 EQ 30 TS



K. Ohno, S. Maeda, *J.Phys.Chem. A*, 110, 8933 (2006).

## 定説の反証！ Jensen著 第2版(2007)



不可能とされていた全TS探索、化学  
反応経路全面探索は、

Ohno・Maeda のSHS法で可能に！

K.Ohno & S.Maeda, *Chem. Phys. Lett.*384,277(2004).

the driving coordinate is the distance to the minimum. Ohno and Maeda have suggested a variation where the optimization is done in vibrational normal coordinates scaled by the square root of the corresponding Hessian eigenvalues.<sup>20</sup> This makes all directions equivalent in an energetic sense, and potentially allows more saddle points to be found, but at the expense of searching the full variable space rather than just the low-energy region. They have suggested that an exhaustive search along all the normal mode directions can potentially find all the TS's connected with a given minimum. Tracing the IRC from all these TS's will lead to other minima, which then can be subjected to a TS search, thereby potentially tracing out all possible reaction paths for a given system.

# Global Reaction Route Mapping の特色

- 個々の化学組成について、量子力学に基づいて、「**化学の基本問題**」が解ける。
- 予備知識なしに、量子力学に基づいて、「**未知の化学**」が切り拓かれる。
- 「**化学反応経路地図**」のビッグデータが自動探索できる。
- 大規模な計算機を用い「**超並列化**」すると、探索時間が大幅に短縮される。
- 探索結果の自動解析を「**人工頭脳**」で行える。

# 化学構造全面探索への応用例

- 5種類の原子からなる分子 BCNOS

B

- 予想される構造の例



など

C

N

O

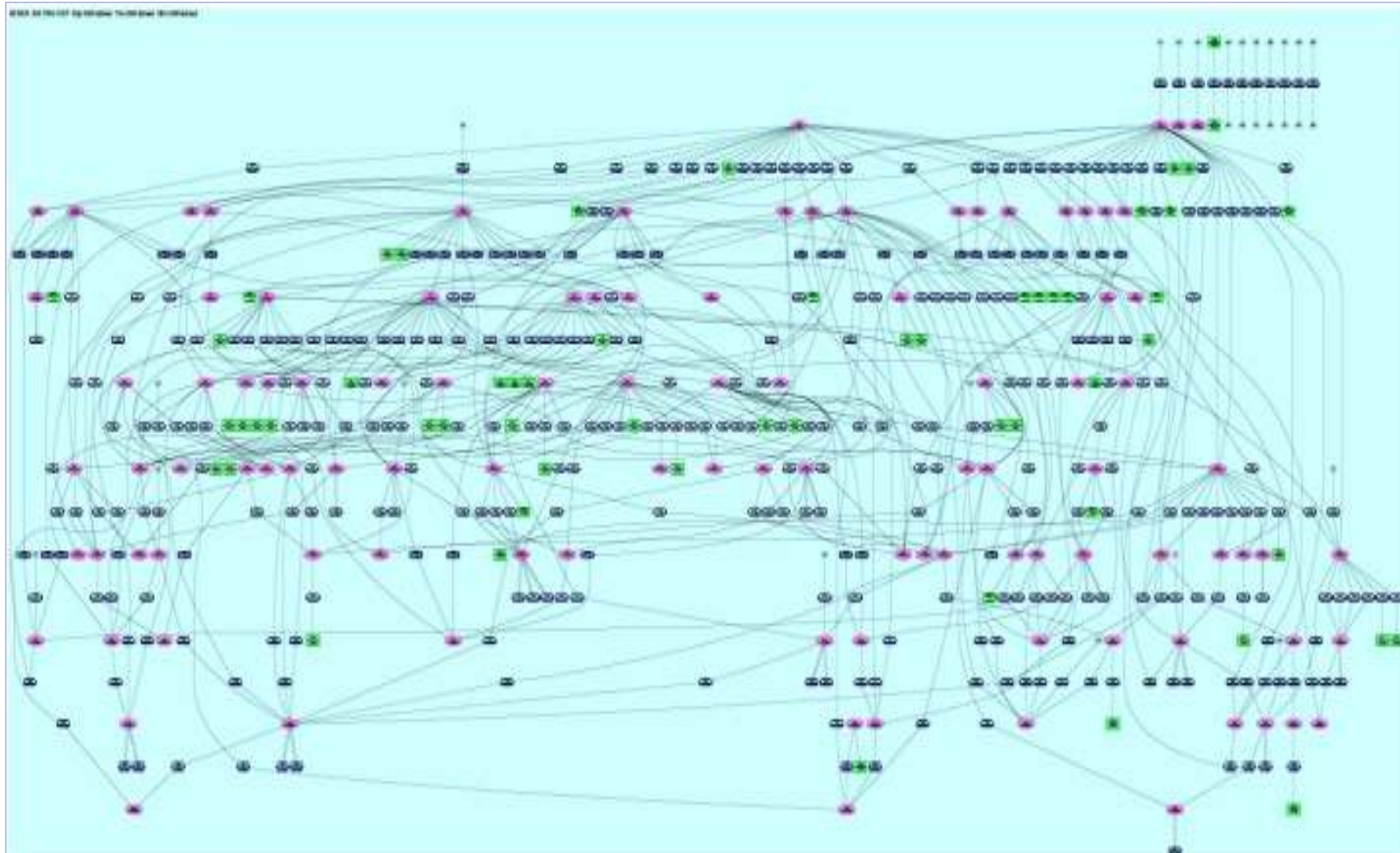
S

- 順列組み合わせからの予想

$$5! / 2 = 60$$

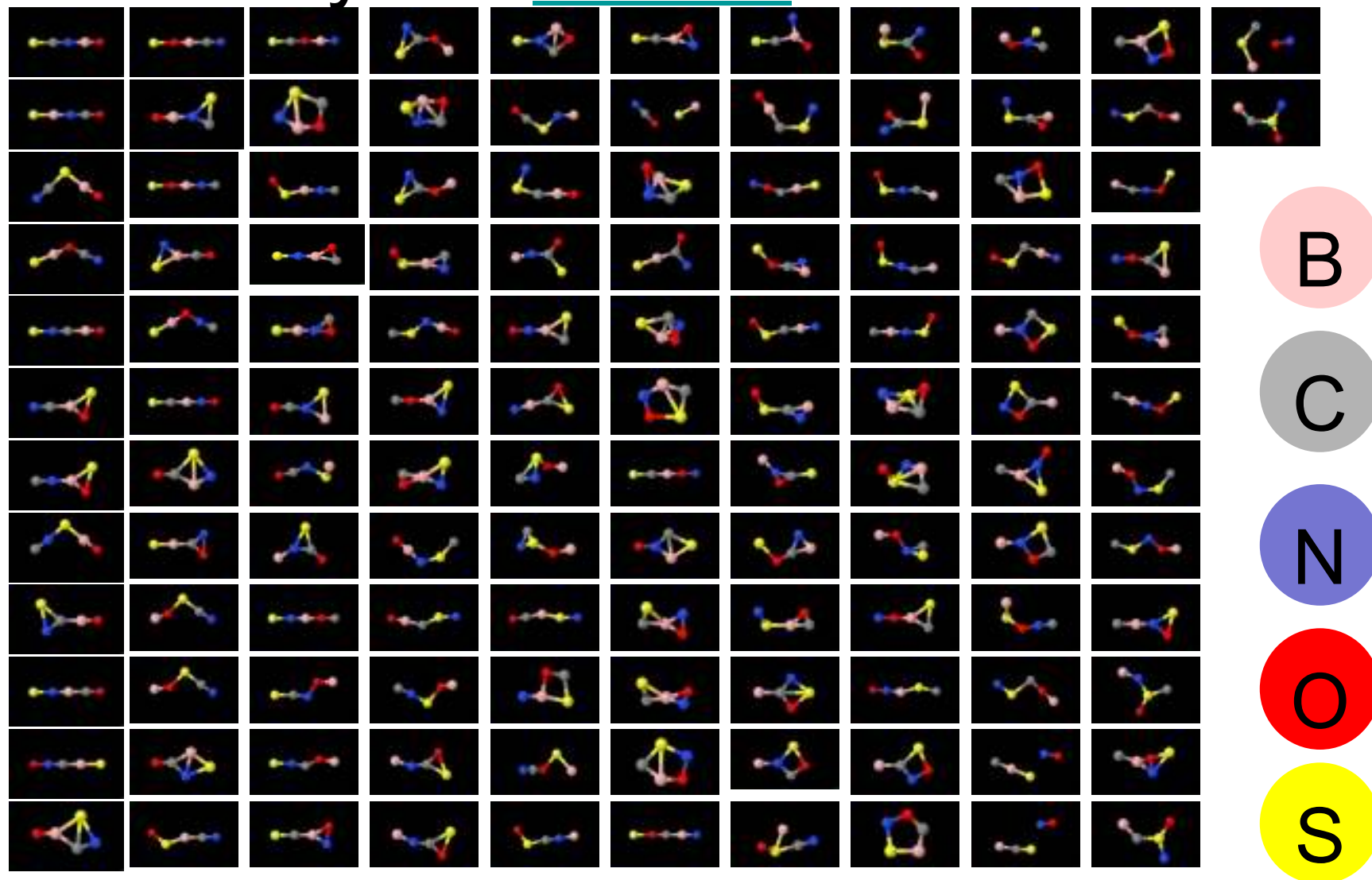


# BCNOSのグローバルマップ

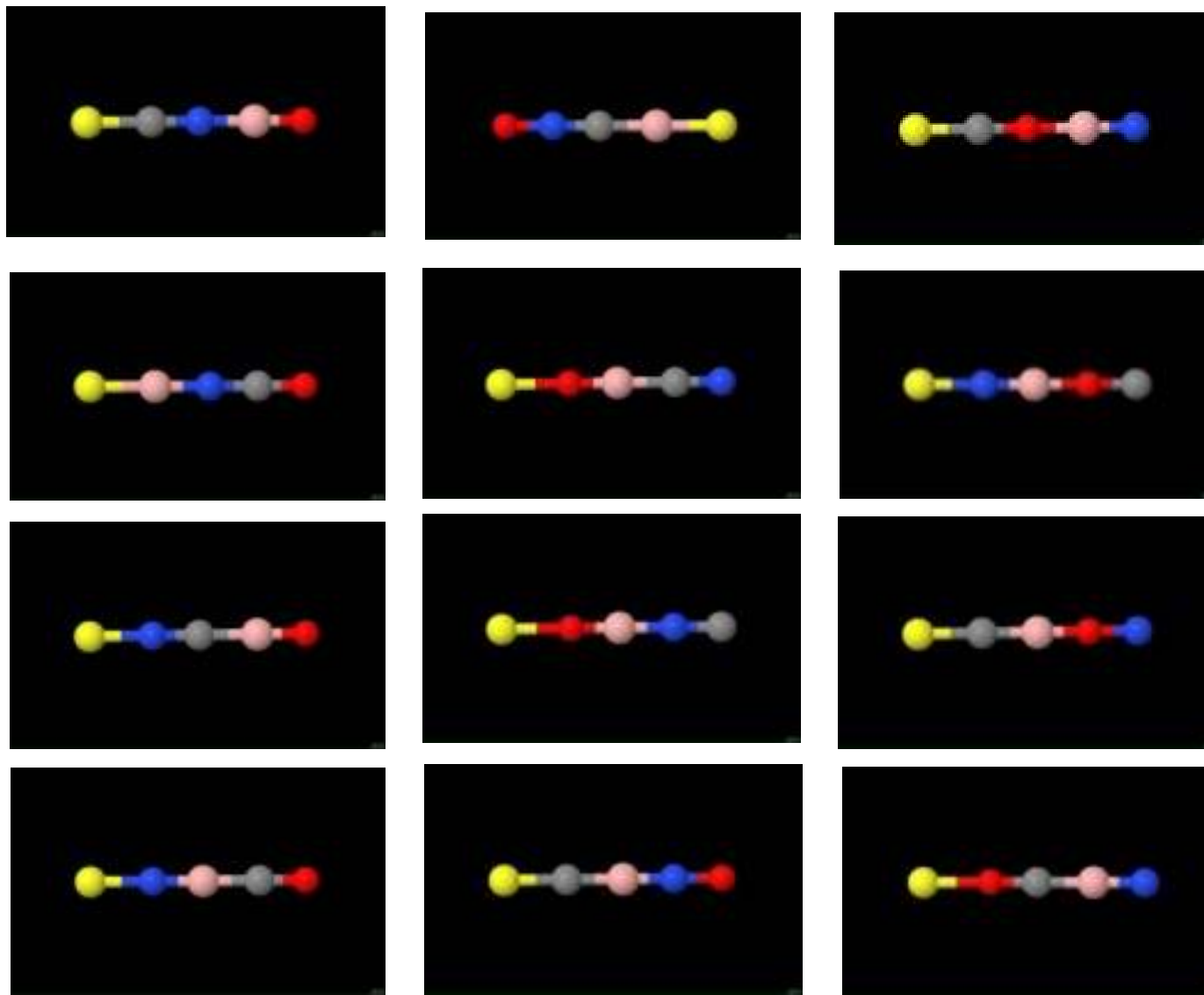




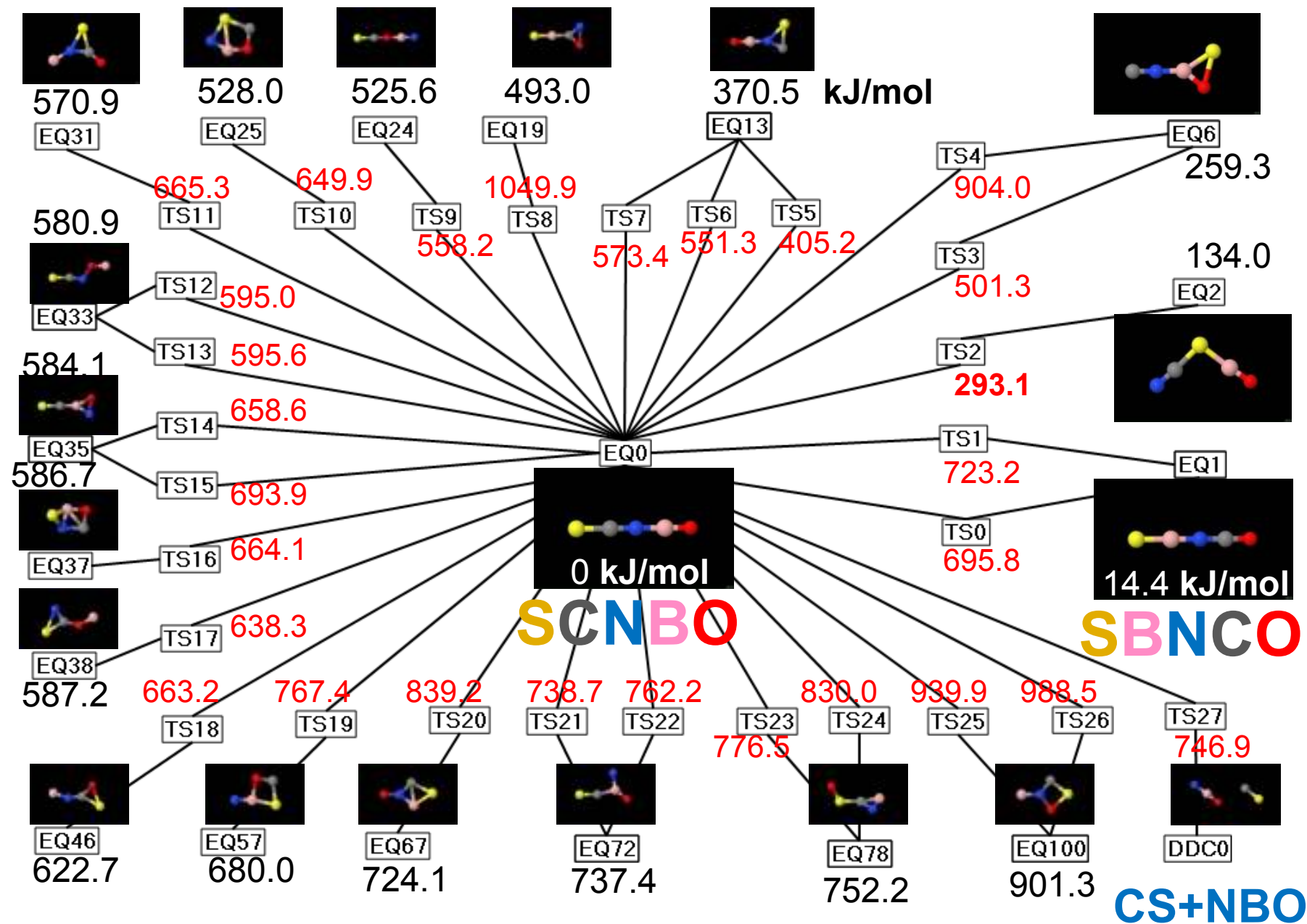
# 122 structures of **BCNOS** explored by the **GRRM** method



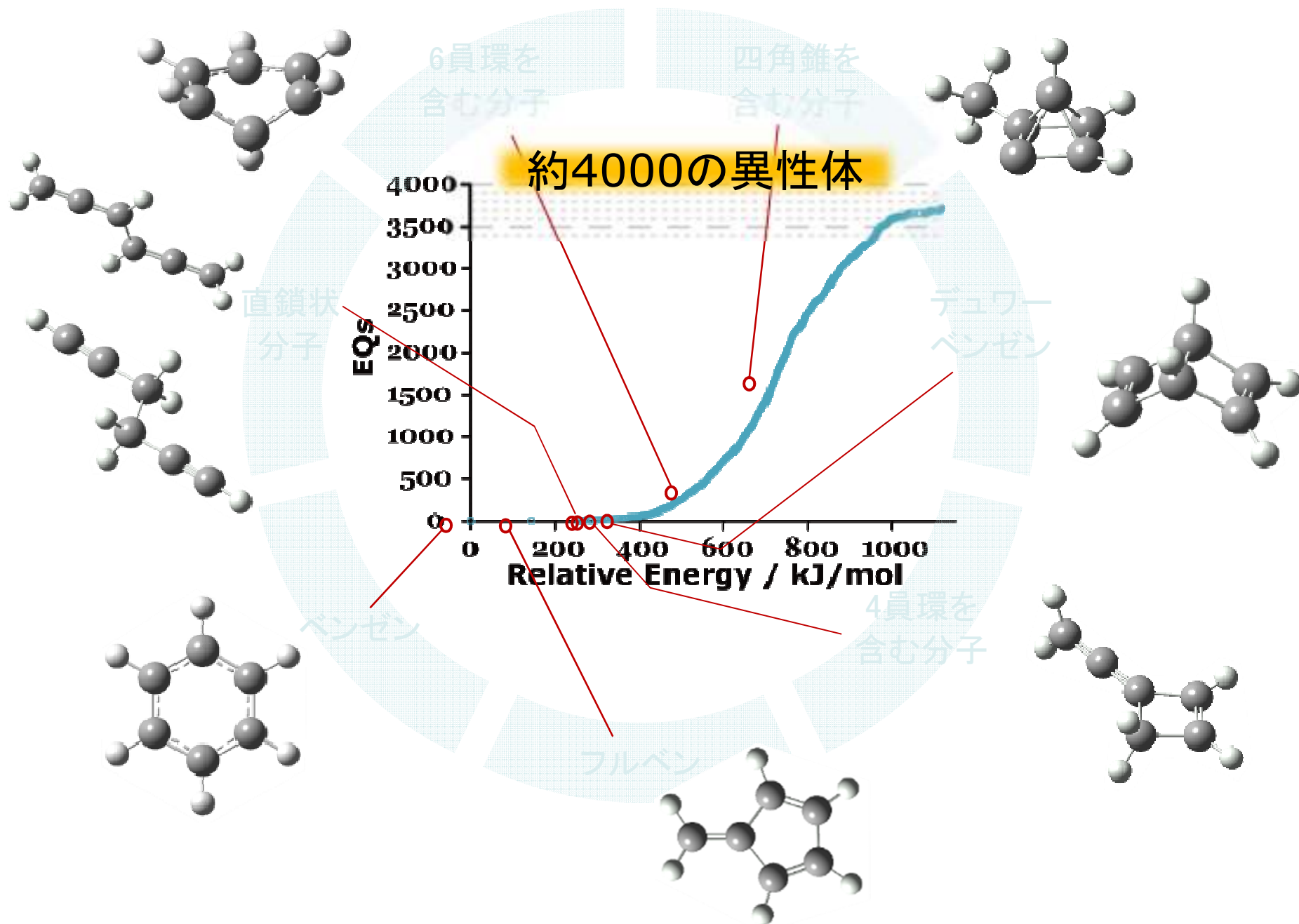
# Linear structures of BCNOS



# Reaction Channels around EQ0 of BCNOS

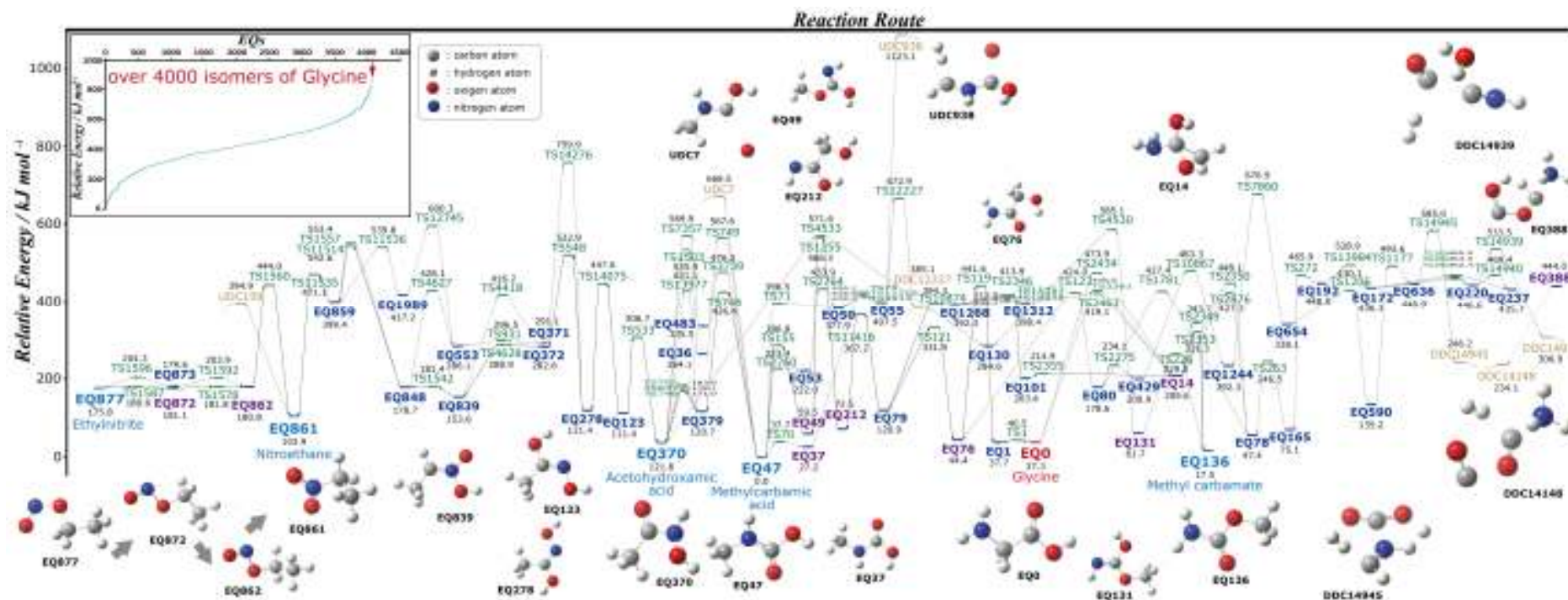
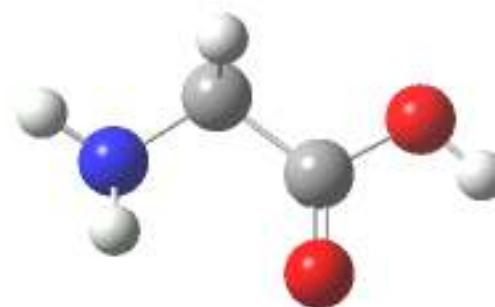


# C6H6 探索: SCC-DFTB エネルギー最適化: MP2-6-311G(d, p)



# グリシンの異性体 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N

探索: SCC-DFTB





# GRRM関連プログラム開発

プログラム	主な機能	開発者 (開発年)
<b>GRRM1.2</b>	非並列GRRM, 2PSHS, SCW, LADD, ONIOM	前田、大野 (2003-2007)
GRRM-Anharmonic Vibration	非調和ポテンシャル構築、非調和振動解析	前田、渡邊、大野 (2005-2008)
<b>GRRM11</b>	並列GRRM, 2PSHS, SCW, LADD, ONIOM(Micro-Iteration), Frozen-Atoms, Bond-Condition, Excited-State (OptX, ModelF)	前田、長田、大野、諸熊 (2007-2011)
GRRM-GDSP	GRRM出力自動解析・可視化	大野 (2009-2010)
WebGRRM	GRRM-Web-Interface	大野 (2010)
GRRM-AFIR	AFIR	前田、諸熊 (2010)
GRRM-DFTB	DFTB版-非並列GRRM	時子山、前田、山門、大野 (2010-2012)
GRRM-Crystal Structure	結晶構造予測	時子山、前田、山門、大野 (2010-2012)
<b>GRRM14</b>	AFIR/GAMESS対応 GRRM	前田、原渕、武次、長田、大野、諸熊 (2014)
NeoGRRM	GRRM超並列制御	大野 (2012-2015)



# GRRM programで できること

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・生成物 2点間探索
4. 反応経路網 低エネルギー優先探索
5. 安定構造探索 (クラスター、コンフォメーション、反応場 等)
6. 光反応経路網の探索 (ポテンシャル交差の探索)
7. QM/MM(ONIOM) 巨大反応中心解析
8. AFIR: A+B型反応経路探索
9. 光学異性体のD-L変換
10. 新物質の探索

# GRRM11 前田・長田・大野・諸熊

- GRRMプログラムの並列化・励起状態への拡張
- ONIOM法の効率的利用 (MicroIteration法)

# GRRM14 前田・原渕・長田・武次・大野・諸熊

- AFIRの搭載・GAMESSへの接続

# GRRM-DFTB 時子山・山門・前田・大野



A new '*window*' has been opened to the unknown world of chemistry by means of **GRRM** produced in **Japan**

*Thank you!*



# ポテンシャル曲面の化学

1. 化学とポテンシャル曲面
2. 化学結合ができる仕組み
3. 分子内ポテンシャルと分子振動
4. 分子間ポテンシャル
5. 原子と分子のポテンシャル
6. 化学反応とポテンシャル



それでは、  
またいつの日か！

