

GRRM14 プログラム利用ガイド (簡易版)

1 概要

GRRM14 プログラム (以下 GRRM と略記) を使用するためには、GRRM がインストールされている計算機センターにユーザ登録を行って利用するか、開発者代表(ohnok@m.tohoku.ac.jp)に連絡して利用申請を行い、利用者の計算機に GRRM をインストールして用いるかのいずれかの方法がある。後者の方法を利用されたい場合は、開発者代表に連絡を取り、相談するとよい。ここでは、計算機センターで GRRM を利用する方法について簡略に解説する (詳しいマニュアルは、開発者代表と連絡をとり、個別利用の場合に準じた利用申請を行うと入手することができる)。

計算機センターで GRRM を利用するには、シェルスクリプト(.csh ファイル)と入力データ(.com ファイル)の2つが必要である。それらについて、.csh ファイルは次項2で、.com ファイルは3で説明する。.csh ファイルと.com ファイルを、ユーザ領域に作業ディレクトリを作成し、その中に置く。GRRM の JOB 投入方法については4で、JOB の状況把握と停止・再開については5で説明する。実行結果については6で、GRRM の詳細は7で、文献と引用義務については8で、それぞれ説明する。

なお、既に GRRM14 より前の Version の GRRM11 の利用経験がある場合は、AFIR などの新機能を除き、GRRM11 とほぼ同様に利用することができるが、以下で(新)と表示してあるところは、新しい方式に変更されているので注意する必要がある。

2 シェルスクリプト(.csh)ファイルの作成

計算機センターで GRRM プログラムを利用するためのシェルスクリプトの例が、各計算機センターで用意されている。必要に応じ書き換えて利用するとよい。

このシェルスクリプト中には、量子化学計算プログラムとして、通常、Gaussian プログラム(g09)を利用する設定がなされているほか、使用できる cpu(コア)数が指定されている。また、最後に、つぎの実行コマンドを投入して GRRMp を起動し、実行を開始するようになっているので、そのコマンド引数に相当する部分は、以下の説明を参照して、適宜変更して用いる。

```
GRRMp [xxx] -p[n] -h[m]
```

[xxx] : 入力データファイルの指定

xxx は入力データファイル名から.com を除いた部分

-p[n] : GRRM の JOB の並列処理数 n の指定

この指定は GRRM の JOB のキーワード(後出)が GRRM の場合に有効 (MIN では無効)

使用できる最大コア数を C として g09 の並列度を G とすると、 $n=C/G$ となるように、 n を設定するとよい。それより n を大きくすると、コアが不足し計算時間が長くなる。

-h[m] : 計算時間上限値 m (hour 単位)の指定

実行開始から m 時間経過すると、実行中の JOB の全データが save (保存) され、その JOB は自動的に停止する。このとき、計算途中の JOB の全データは、ファイルとしてディスク上に保存されたままである。したがって、実行開始時と同一の実行コマンドを再投入すると、停止した JOB が再開される。

GRRM の自動停止は、正確に m 時間後ではなく、g09 を用いて勾配計算もしくは Hessian の計算を 1 回行う程度の時間 α がさらに経過してから (JOB 開始後 $m + \alpha$ 時間経過後) になる。

3 入力データ(.com)ファイルの作成

入力データファイル名は、xxx.com の形式とし、xxx の部分は任意であるが、必ず末尾に識別子.com をつける (以下、識別子の前の部分が xxx であるとして解説する)。入力データファイル xxx.com は、作業ディレクトリに置き、permission を読取可能にする。以下に、代表的な利用方法の入力データの例を示し、その下に、おもな注意点を簡略に解説する。

<例 1 構造最適化計算 : MIN>

MIN/MP2/6-31G

```

0 1
C      -0.079213112255      0.000038936045      -0.592031587948
O       0.018800714554     -0.000018308130      0.717081381477
H       0.322739833191      0.909186505065     -0.947006485140
H       0.322739833191     -0.909359858691     -0.946723086445
Options
GauProc=4

```

(解説1) #で始まる行はJOB 識別子である。#の直後に空白を1つ入れ、その次にGRRMのJOB キーワードを入れる。この場合のJOB キーワードはMINであり、構造最適化を行うことを指定している。そのあとに、/を入れ、続けて計算レベルと基底関数の指定を、Gaussianプログラムと同じやり方で指定する。この例では、計算レベルがMP2、基底関数が6-31Gになっている。JOB キーワードの次の行は空白行とする。この空白行の次に、電荷、空白、スピン多重度を入れる。この例では、電荷が0、スピン多重度が1になっている。電荷・スピン多重度の指定の次に、元素記号と3次元座標成分を空白で区切って入れる。全原子の座標データの次に、必要に応じoption指定を入れる。option指定の最初は、Optionsとし、その次に具体的にoptionを指定する。上の例では、量子化学計算に用いるGaussianの並列度を4に指定している。座標入力で指定した構造から、構造最適化計算が開始される。

<例2 全面探索 : GRRM>

GRRM/MP2/6-31G

```

0 1
C      0.000000000000      0.000000000000     -0.549482561269
O      0.000000000000      0.000000000000      0.708343639882
H      0.000000000000      0.934113144104     -1.131025039307
H      0.000000000000     -0.934113144104     -1.131025039307
Options
GauProc=2

```

(解説2) この例では、GRRM法の特徴である全面探索を行うため、JOB キーワードがGRRMになっており、計算レベルはMP2、基底関数は6-31Gが用いられている。座標入力で指定した構造が全面探索の初期構造になる。その初期構造として、他のプログラム(Gaussianプログラムなど)で求めた最適化構造では精度が足りないことが多いため、あらかじめGRRMプログラムのMIN指定を用いて構造最適化したものを用いるとよい。

<例3 低エネルギー領域限定探索 : GRRM/LADD>

(H₂O)₃ クラスターの場合の入力データの例をつぎに示す。

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
O      0.000000000000      0.010468354749      0.754819362610      3
H      0.000000000000      0.771670165130      1.319188188547      3
H      0.000000000000     -0.747077150089      1.324086214974      3
Options
Temperature=500.0
LADD=5
NLowest=20
NRUN=20

```

EQOnly
UpDC=10
DownDC=10

(解説3) ここで、LADD=5, NLowest=20, NRUN=20 はそれぞれ、以下の意味をもつ。

LADD=5 : 各平衡構造(EQ)周りの反応経路の追跡を、ポテンシャルの非調和下方歪(ADD)の大きさが5番目までのものに限定する。

NLowest=20 : 探索中のEQリストのうち低さが20番以内のものからのみ反応経路探索を行う。

NRUN=20 : ランダム構造20個から探索を開始する。

もしも、LADD, NLowest が反応経路探索(GRRM)のoptionに含まれていなければ、全面探索になる。optionにNRUNがなければ、入力データで指定された座標を初期構造として探索を開始する。

NRUNをoptionで指定すれば、その数に等しい個数の初期構造がランダムに自動発生し、その各構造から探索が開始される。座標データの末尾の整数(番号: Part指定という: **新**)は、初期構造をランダムに発生させるときに、同じ番号のものの相対位置を入力データの座標に固定したフラグメントとしてまとめてばらまくことを指定する。このPart指定番号を省略すると(新)、番号のついていないすべての原子に同じ番号がついたとみなされ、番号なしの原子の相対位置を入力データの座標で指定された相対位置に固定したまま、ひとかたまりのフラグメントとしてばらまかれる。

EQOnlyを指定すると、探索中の遷移構造(TS)の最適化を省略し、EQだけが求められる。

Option指定の最初にあるTemperature=500.0は、K単位の温度の指定で、NLowest=20の指定と連動しており、指定された温度以下の全ての温度で(温度指定を省略すると298.15 K)の自由エネルギーにおいて、低い方から20番目までのEQについて、その周囲の探索を行うことを示す。

なお、ここで述べたoption指定は、独立に機能する。このため、LADDを用いずに、NRUNだけを用いるような利用法もあり、各原子に別々のPart番号を指定することで、自動的に初期構造をランダムに発生させて探索を進めることができる。

4 JOB の実行

GRRMプログラムのJOBは、入力データファイル(xxx.com)を置いた作業ディレクトリのコマンドラインで、2で準備したシェルスクリプトを投入することで、計算機センターのJOBキューに登録され、キューの順番にしたがって、実行される。

5 GRRM の実行状況の把握と停止・再開

GRRMの実行結果の出力ファイルは、JOBを投入した作業dir中に作成される。そのうち、識別子として「.log」が付いたファイルはJOBの実行結果を記したものであり、「.rrm」が付いた多数のファイルはJOBの中間ファイルである。このほか、JOBの状況を示すファイルが作成される。実行状況は、.logファイルの中に記載されており、JOB実行中の状況を把握することができる。以下の「.rrm」ファイルは、それぞれつぎのような意味をもつ。

(1) xxx_message_STOP.rrm : 自動停止モード

この名称のファイルをユーザが意図的に作業ディレクトリに置くと、実行中のJOBが自動停止モードに移行する(ユーザによるJOBの強制停止が可能)。

(2) xxx_message_END.rrm : JOBの正常終了

(3) xxx_message_ERROR.rrm : GRRM固有のERRORによるJOBの停止

(4) xxx_message_LinkERROR.rrm : g09等の外部コードのERRORによるJOBの停止

xxx_message_LinkERROR.rrmが現れたときは、g09等の外部コードの入力データ「.com」やログ「.log」(gaussianプログラムに関連し、xxx_GauJOB.com, xxx_GauJOB.logなどが生じる)を参照して、原因を調べる必要がある。

なお、作業ディレクトリに「xxx.log」が存在する状態で、そのGRRM JOBを開始する際に投入したものと同一のシェルスクリプトを再投入すると、再びGRRMpが起動され、GRRM JOBが再開される。GRRMのJOBを最初からやり直すときは、作業ディレクトリから識別子が.logや.rrmの全ファイルを消

去してから（あるいは新しいディレクトリを作成して）行う必要がある。

6 GRRM の実行結果

全面探索 GRRM の場合について、実行結果の概要を以下で説明する。

得られた平衡構造 EQ のうち、エネルギーの低い方から 5 番目までの平衡構造(EQ)が、xxx.log に表示される。このほか、多数の出力ファイル(.log)が生成する。EQ や遷移状態 (TS) の構造とエネルギーが、xxx_EQ_list.log と xxx_TS_list.log の中に、それぞれ表示される。各 EQ (EQ *n*) の構造、エネルギー、スピン期待値、零点振動エネルギー (ZPVE)、および、振動固有値が、xxx_EQ_list.log に表示される。

List of Equilibrium Structures

```
# Geometry of EQ 0, SYMMETRY = C2v
C      -0.000000000000      -0.000000000000      -0.549482561269
O      0.000000000000      0.000000000000      0.708343639882
H      0.000000000000      0.934113144104      -1.131025039307
H      -0.000000000000      -0.934113144104      -1.131025039307
Energy = -114.028691241420
S**2(SCF) = 0.000000000000
ZPVE = 0.026886835902
Normal mode eigenvalues : nmode = 6
0.054261405 0.062344303 0.086915179 0.106824536 0.345099764
0.364995556
```

```
# Geometry of EQ 1, SYMMETRY = Cs
C      -0.000000883655      0.086866221506      -0.690328570447
```

各 TS (TS *n*) の構造、エネルギー、スピン期待値、ZPVE、振動固有値、および、その TS の連結先が、xxx_TS_list.log に表示される。

List of Transition Structures

```
# Geometry of TS 0, SYMMETRY = Cs
C      -0.216067109343      0.119649605431      -0.791769734112
O      -0.141970271606      -0.033639447709      0.575423585738
H      -0.194708792368      1.181299577632      -1.119268612533
H      -0.217325498763      -1.004845078651      -0.079459853939
Energy = -113.869692002320
S**2(SCF) = 0.000000000000
ZPVE = 0.020248826941
Normal mode eigenvalues : nmode = 6
-0.187087320 0.029943681 0.053548054 0.071864376 0.230646888
0.332099385
CONNECTION : 1 - 0
```

```
# Geometry of TS 1, SYMMETRY = Cs
C      -0.129250804566      0.332590068481      -0.033884061071
O      0.423856010234      0.229322409307      1.058954892963
H      -0.433611357625      1.278344391916      -0.526228320528
H      -0.972383707318      -2.168578316104      -2.025923717014
Energy = -113.849907979200
S**2(SCF) = 0.000000000000
ZPVE = 0.014238375823
Normal mode eigenvalues : nmode = 6
-0.020240919 0.000834202 0.002838365 0.049369219 0.113854740
0.329532750
CONNECTION : 0 - DC
```

```
# Geometry of TS 2, SYMMETRY = Cs
C      -0.456088905422      0.015715083285      0.090281160398
```

「CONNECTION : 1-0」は、このTSがEQ1とEQ0の間の遷移構造であることを示す。「CONNECTION : 0-DC」は、このTSが、EQ0から解離チャンネル(DC)につながる遷移構造であることを示す。

TS_nから始まるIRC追跡の結果(構造変化およびエネルギープロファイル)は、xxx_TS_n.logに表示される。DCの場合、どのようなフラグメントに解離したかは、DCに対応するIRC経路の終端の構造を見ることで確認できる。

EQやTSのリストの他、xxx_DC_list.logが作成される。これには、ラジカル解離のような、途中に障壁のない直接解離のDCが表示される。このファイル中のDCの構造は、停留点ではなく、反応経路追跡の過程において解離と判定された時点での構造であり、これらの点では勾配がゼロでない(勾配ベクトルは、近似的な解離反応座標方向を向いている)。これらの構造でのZPVEと振動固有値は、勾配ベクトルの射影成分を除去したHessian行列を用いた基準振動解析に基づくものであり、これらの構造、エネルギー値、ZPVE、および、振動固有値には、便宜的な意味しかない。したがって、解離エネルギー値は、無限遠でのエネルギー値を各フラグメントのエネルギー値の和として計算し直す必要がある。

7 GRRM プログラムの詳細について

GRRMに関連する情報については、Webページ(<http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/>)を参照するとよい。また、GRRMプログラムは現在さらに開発が進められている。利用法の詳細や新しい情報を得るには、開発者と連絡をとるとよい(連絡先アドレス : ohnok@m.tohoku.ac.jp)。

8 GRRM プログラムの文献と研究成果発表時の引用義務

GRRM14を用いて得た成果を公表するときは、次のような形式で、著者名、プログラム名、version名、発行年(GRRM出力ファイルxxx.logのヘッダ部分参照)を引用する必要がある。

S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, and K. Ohno, *GRRM14, Version 14.01, 2014*.

また、GRRMプログラムに搭載されたオプションの詳細については、それぞれ下記の文献を参照されたい。これらのオプションを利用して得た研究成果を公表する際には、次に示すGRRMに関する3つの基本文献(1)-(3)および、下に示された各オプションに対応する文献を引用しなければならない。

GRRM:

- (1) K. Ohno, S. Maeda, A Scaled Hypersphere Search Method for the Topography of Reaction Pathways on the Potential Energy Surface., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277-282.;
- (2) S. Maeda, K. Ohno, Global Mapping of Equilibrium and Transition Structures on Potential Energy Surfaces by the Scaled Hypersphere Search Method: Applications to Ab Initio Surfaces of Formaldehyde and Propyne Molecules., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 5742-5753.;
- (3) K. Ohno, S. Maeda, Global Reaction Route Mapping on Potential Energy Surfaces of Formaldehyde, Formic Acid, and their Metal Substituted Analogues., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 8933-8941.

2PSHS: S. Maeda, K. Ohno, A New Approach for Finding a Transition State Connecting a Reactant and a Product without Initial Guess: Applications of the Scaled Hypersphere Search Method to Isomerization Reactions of HCN, (H₂O)₂, and Alanine Dipeptide., *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 404, 95-99.

SCW: S. Maeda, K. Ohno, Conversion Pathways between a Fullerene and a Ring among C₂₀ Clusters by a Sphere Contracting Walk Method: Remarkable Difference in Local Potential Energy Landscapes around the Fullerene and the Ring., *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 174306/1-7.

LADD, NLowest, NRUN: S. Maeda, K. Ohno, Structures of Water Octamers (H₂O)₈: Exploration on Ab Initio Potential Energy Surfaces by the Scaled Hypersphere Search Method., *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 4527-4534.

Frozen Atom: S. Maeda, K. Ohno, Lowest Transition State for the Chirality-Determining Step in Ru{(R)-BINAP}-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Methyl-3-Oxobutanoate., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,

130, 17228-17229.

External Atom: S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, An Automated and Systematic Transition Structure Explorer in Large Flexible Molecular Systems Based on Combined Global Reaction Route Mapping and Microiteration Methods., *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, 5, 2734-2743.

OptX: S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Updated Branching Plane for Finding Conical Intersections without Coupling Derivative Vectors., *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, 6, 1538-1545.

ModelF: S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Automated Global Mapping of Minimum Energy Points on Seams of Crossing by the Anharmonic Downward Distortion Following Method: A Case Study on H₂CO., *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 1704-1710.; S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Exploring Multiple Potential Energy Surfaces: Photochemistry of Small Carbonyl Compounds, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, 2012, 268124.

Add Interaction and/or MC-AFIR: S. Maeda, K. Morokuma, A Systematic Method for Locating Transition Structures of A + B → X Type Reactions., *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 241102 (4 pages).; S. Maeda, K. Morokuma, Finding Reaction Pathways of Type A + B → X: Toward Systematic Prediction of Reaction Mechanisms., *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7, 2335-2345.