

GRRM方法简介

Sobereva

2016-Feb-1

GRRM (Global reaction route mapping)既是一套算法，也是程序名，是Satoshi Maeda、Koichi Ohno和Keiji Morokuma搞的，从2003年开始发展，

程序基于体系任意的一个极小点，通过调用第三方量化程序计算的能量、力、**Hessian**，通过特定算法自动搜索出整个**PES**上的所有极小点、过渡态，以及连接它们的反应路径。能考虑的反应包括合成、解离、异构化、交换。

GRRM普适性强，使用者不需要对当前体系特点有预先的了解（但是还是要有足够的量化知识）。一般用于分子体系基态势能面研究，也可以用于光化学反应过程（只要用的理论方法能算激发态势能面就行了）、表面反应、酶催化等问题。

GRRM程序

GRRM最新版本为GRRM14，支持SMP并行，在Linux下运行。支持Gaussian（包括ONIOM）、Molpro、GAMESS-US。

GRRM必须由日本方派人亲自到使用者的机子上装上USB加密认证设备方可运行。人力+USB设备费用共约**人民币。使用者必须具备基本的量子化学基础。申请者使用者必须是课题组带头人，不能是学生或博士后。

GRRM官网：http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/index_e.html

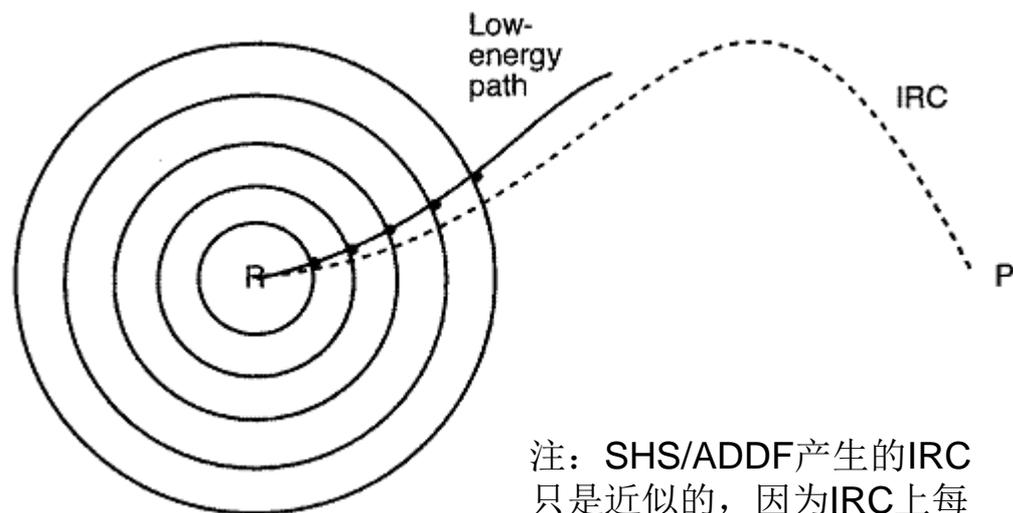
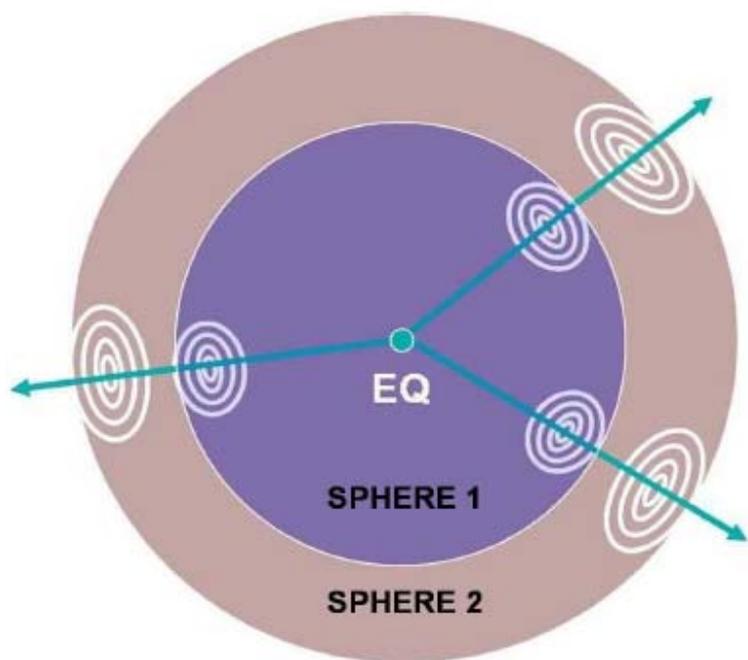
GRRM综述：*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683-3701 (2013)

GRRM方法/程序的组成

- 1 ADDF (Anharmonic Downward Distortion Following, 非谐性向下扭曲跟踪算法)。适合异构化、解离、 $A+B\rightarrow C$ （作为解离的逆过程考虑）。使用此方法还需结合IOE算法。
- 2 AFIR (Artificial Force Induced Reaction, 虚构力诱导反应)。适合 $A+B\rightarrow C$ 以及交换反应 $A+B\rightarrow C+D$ 。
- 3 几何优化、过渡态搜索、IRC生成算法、振动分析, 和 Gaussian等程序里面的相应功能类似。
- 4 调用量化程序计算获得指定坐标的能量、受力、Hessian的模块。
- 5 把所有极小点、反应路径依次找到的整个流程的driver。

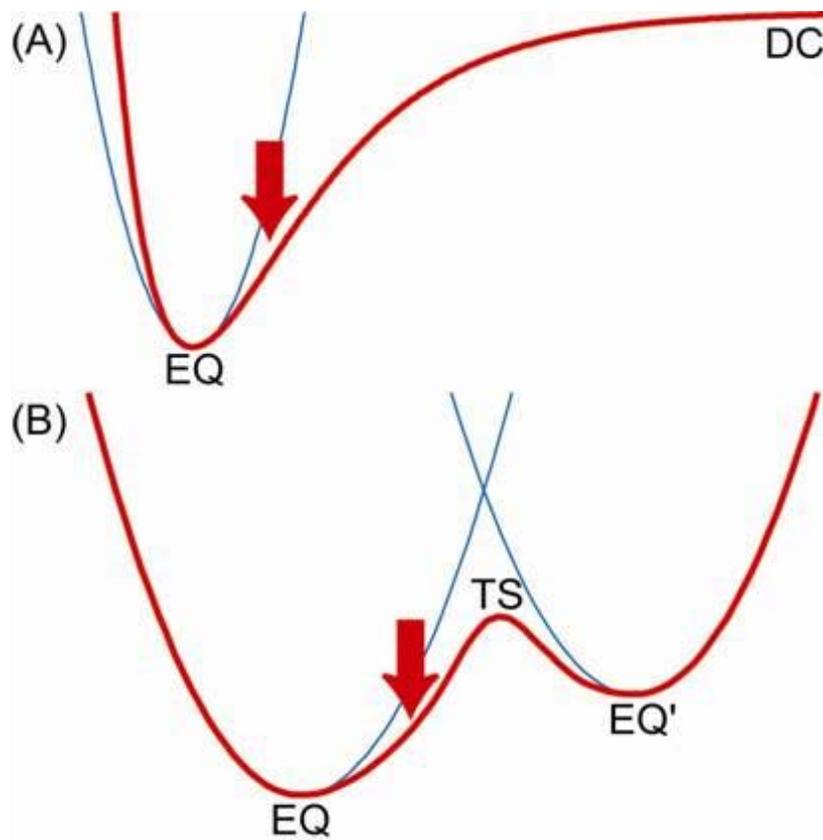
SHS (Scaled Hypersphere Search)与ADDF

SHS方法是在 $3N-6$ 维几何坐标的空间中，以某个极小点为中心，在不断增加半径的超球面上做能量最小化。将相邻超球面上得到的能量极小点相连接，就得到一条或多条反应路径，可做为近似的IRC。



注：SHS/ADDF产生的IRC只是近似的，因为IRC上每个点是在IRC方向的法平面上梯度为0，而在超球面上优化得到的极小点只是在超球面的切面方向上梯度为0。

无论是解离还是发生化学反应，在极小点附近反应通道方向上的势能面都会明显偏离谐振势，变得平坦，这称为ADD（非谐性向下弯曲）。若以体系的极小点为起点，ADD可以视为是追踪反应路径的指南针。

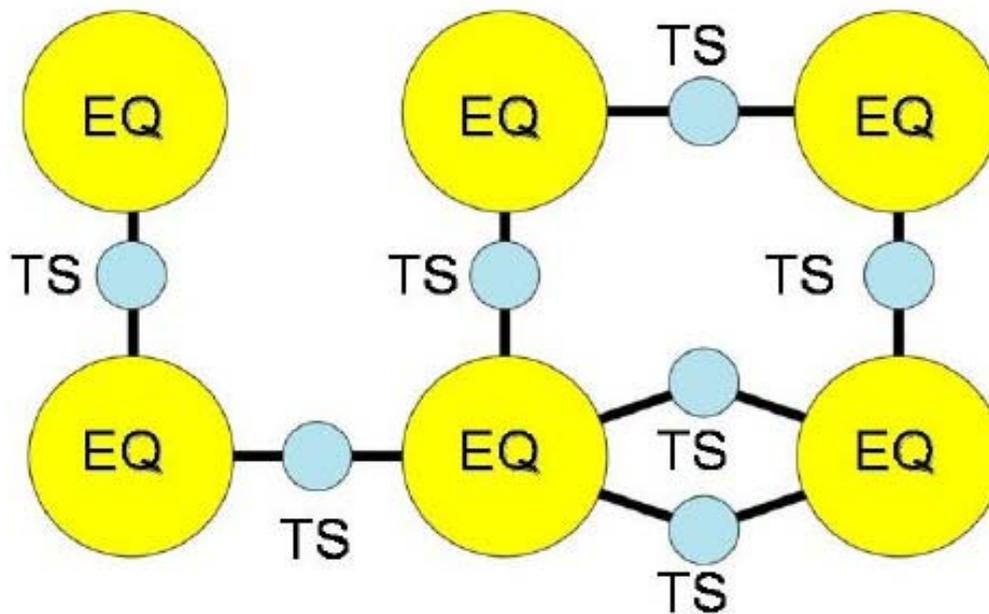


根据ADD的思想，应当追踪的是超球面上ADD的极大点，这被称为**ADDF**方法。

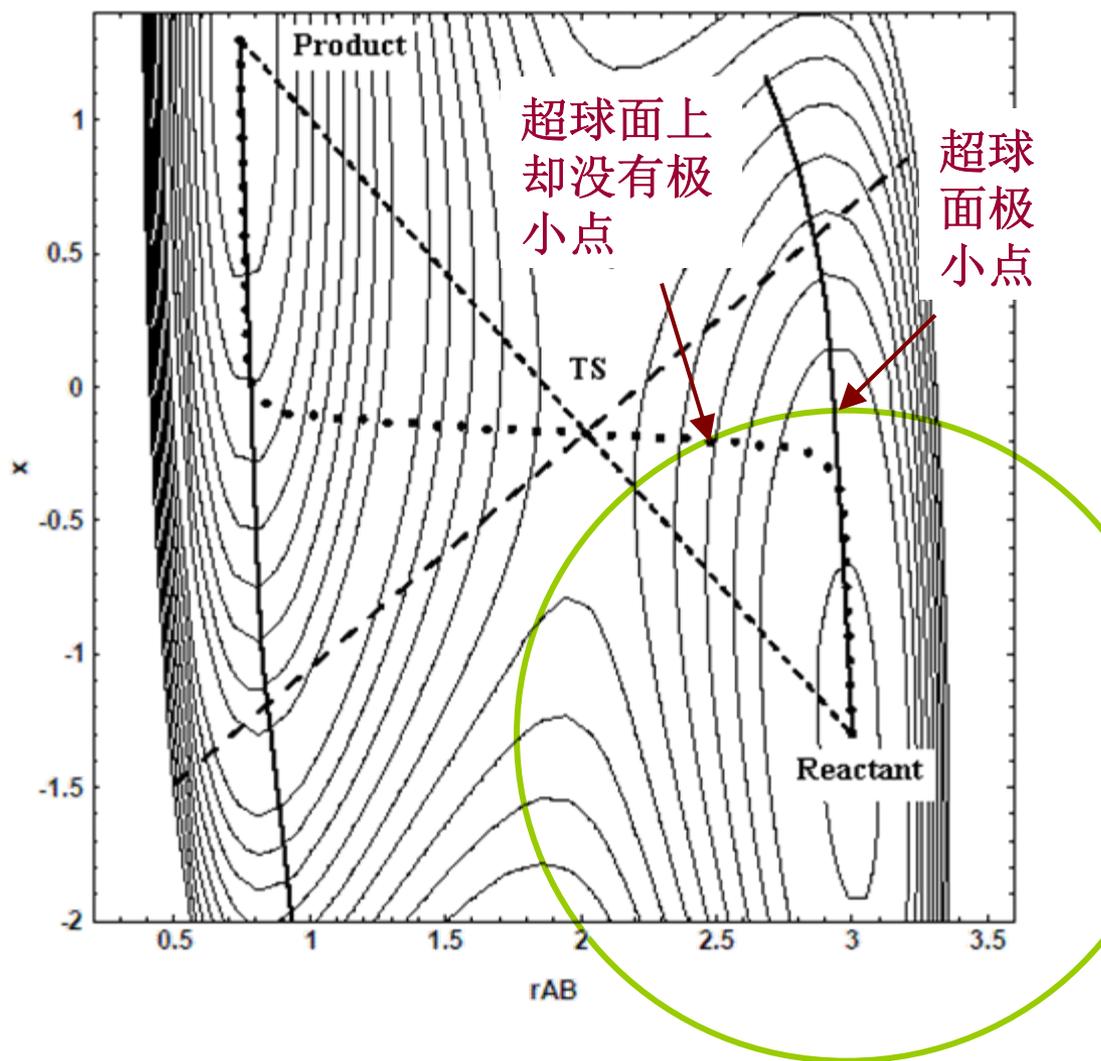
如果极小点附近势能面可以用谐振势描述，那么超球面上的能量将是常量。但实际中极小点结构周围有反应路径，反应路径的出现又带给势能面非谐性，使相应方向的势能面相对于谐振势出现下降，因此追踪超球面上的ADD极大点被认为等价于追踪超球面上能量的极小点，故**ADDF**和**SHS**在实际中是一回事，也可以说ADDF是给SHS算法找了一个化学理论上的支撑。

ADDF方法不断增加超球面半径，直到发现所构建的路径上出现了极大点。这个极大点被当做TS的初猜，按照一般TS优化方法寻找TS，然后再用一般IRC生成算法生成IRC。对极小点周围每个路径都这样产生TS和IRC，也同时找到了与这个极小点相连的所有其它极小点。再把其它极小点也这么找周围的反应路径，反复如此，整个PES上的极小点、过渡态、反应路径就全都探索出来了。

ADDF方法也允许自行给定两个极小点结构，从较大半径开始以极小点为中心逐渐缩小超球面半径，利用这个过程中超球面搜索所得数据可以找到二者之间的各种中间体、过渡态，这称为*d*-ADDF (double-ended-ADDF)方法。

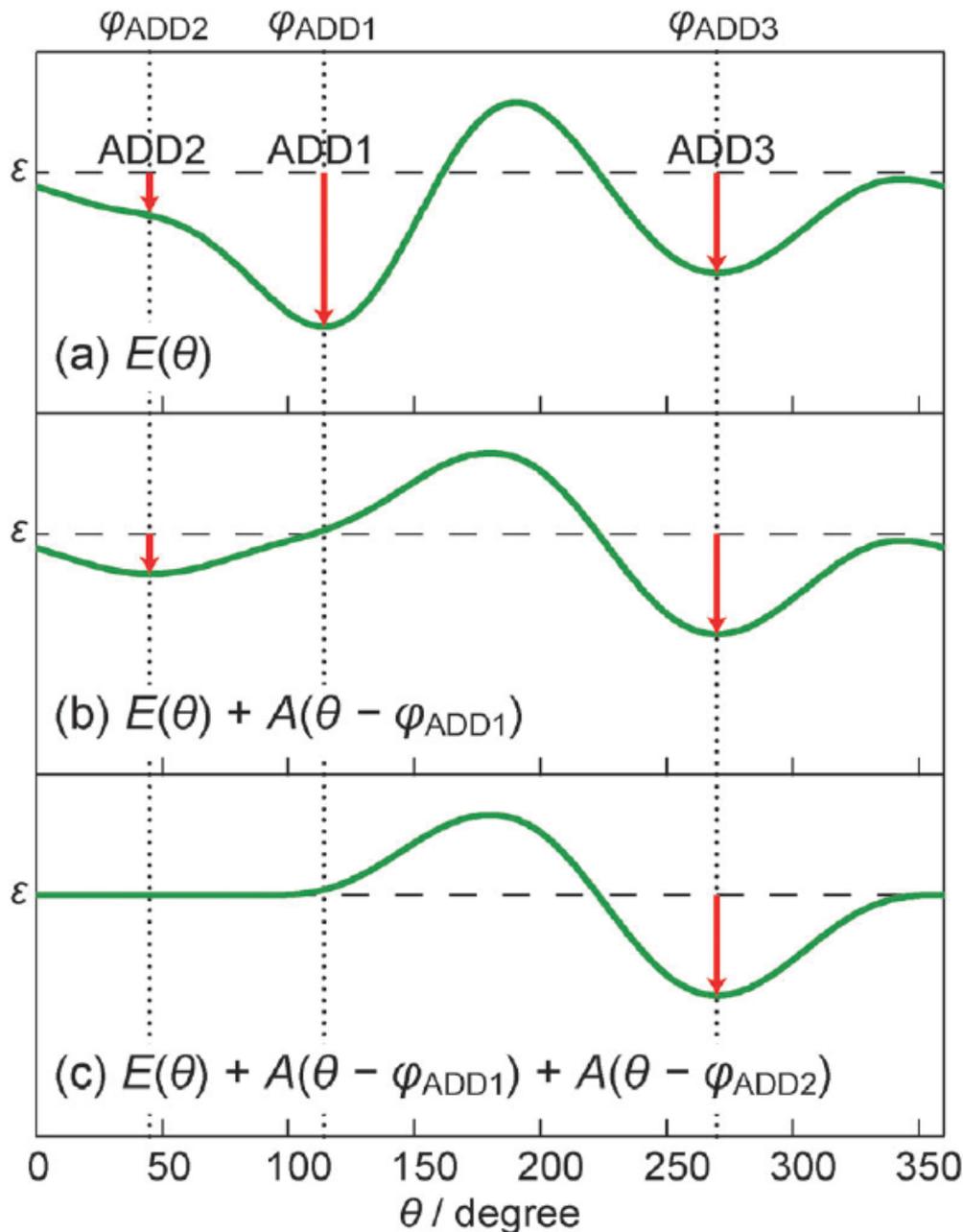


IOE (Iterative Optimization and Elimination)



ADDF虽然原理上简单，但还有很多细节需要考虑，特别是多个通道连通同一个极小点的话，可能在极小点附近发生重叠，这样多个反应路径可能不会在一开始的超球面上有各自的极小点，这就需要用IOE方法将它们还原出来方可追踪。

设左图圆点虚线是实际感兴趣的IRC，黑色实线是按照PES最快上升的路径进行跟踪得到的路径。在绿色的超球面上，感兴趣的IRC方向上并没有极小点，因此无法跟踪到它。



若将超球面简化表示为一维函数，以极小点为中心环视这个环上的函数变化的话，能看到ADD1和ADD3方向上有能量极小点，但是较小的ADD2被ADD1掩盖了。

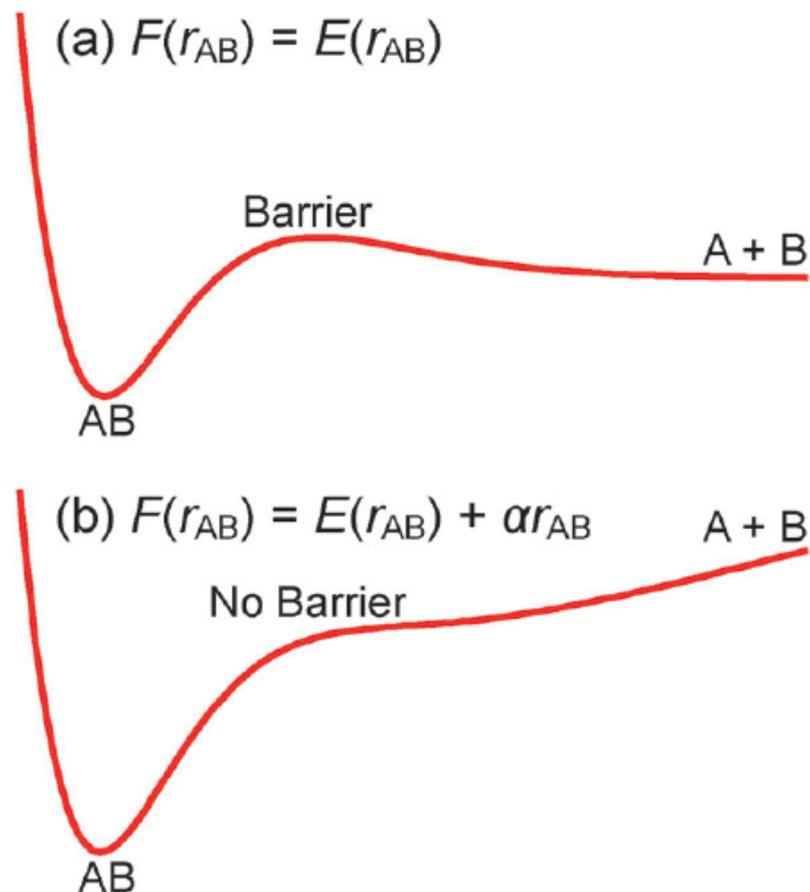
IOE算法会先记录ADD1方向，再将ADD1的势近似地扣除（函数A为cos的三次方乘上与势阱深度），这样ADD2就显现出来了。记录ADD2的方向，扣除掉它，再记录ADD3的方向。反复如此直到没法找到满足要求的其它极小点。

为省时，实际执行中可以只跟踪势阱较深的ADD，或者把IOE过程提前结束掉，不跟踪那些藏得较深的势阱浅的ADD。

AFIR方法

AFIR方法专门用于合成反应，是在ADDF之后才加入GRRM的。此方法给势能面 E 增加一个偏移势（相当于A、B相向的方向上施加了某种形式的力来消除二者反应时的势垒），得到一个新的函数 F ，然后最小化 F 。最小化路径上的PES极小点以及经过的极大点可以分别当做实际PES上的极小点和TS的初猜。

AFIR方法在搜索极小点和TS时可以允许一定程度的定向性。一般AFIR用于分子间反应，但用于分子内反应也可以，比如只让某两个基团/片段相互接触发生反应，这样结合QMMM做一些有明确反应位点的大体系诸如酶催化原理上也可以实现。AFIR与ADDF结合可起到在适用范畴上的互补作用。

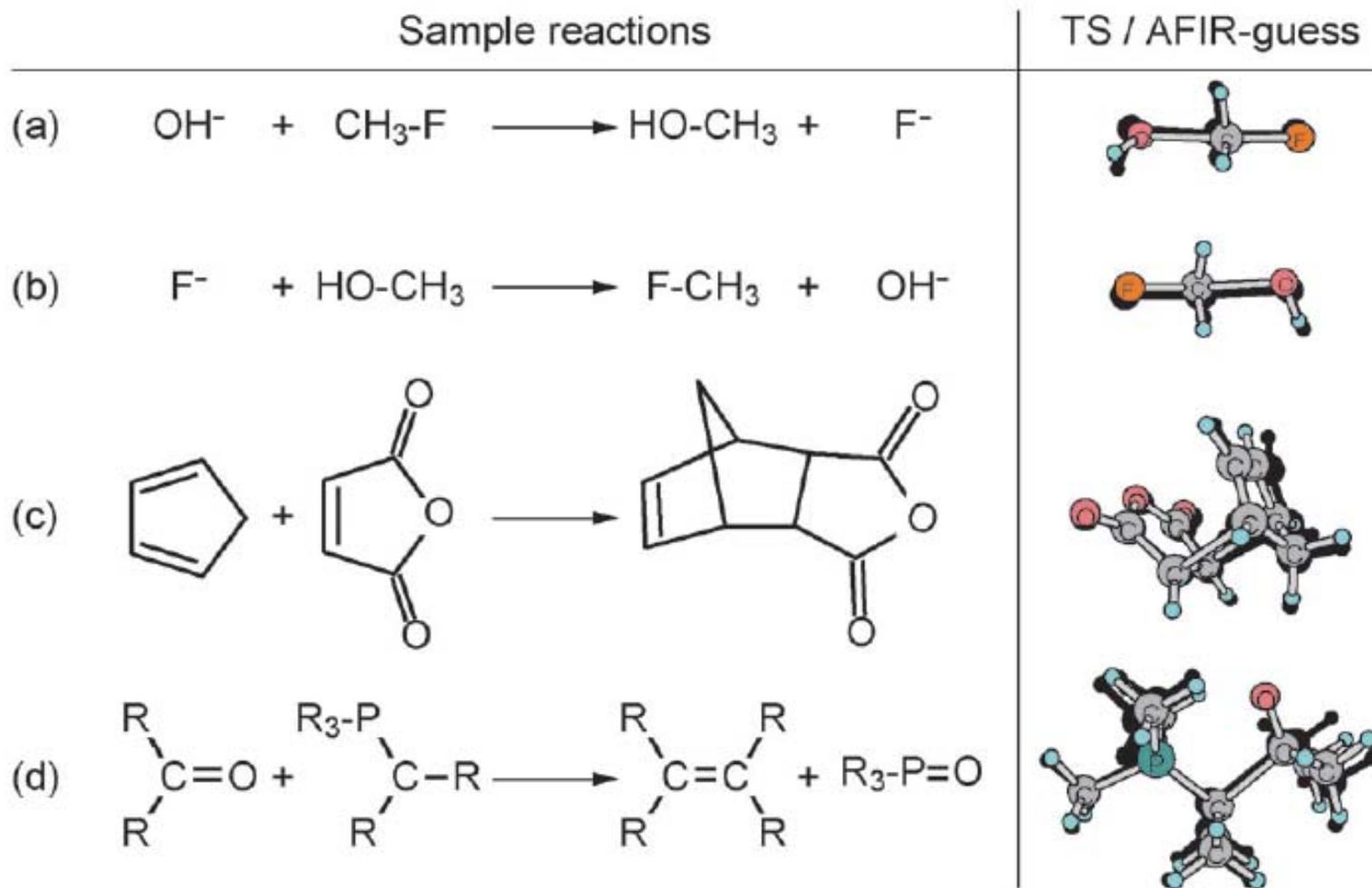


偏移势用的是反复尝试出来的能让AFIR最小化路径上极小点和极大点最接近实际PES极小点和过渡态的函数形式。

$$F(\mathbf{Q}) = E(\mathbf{Q}) + \alpha \frac{\sum_{i \in \mathbf{A}} \sum_{j \in \mathbf{B}} [(R_i + R_j) / r_{ij}]^p r_{ij}}{\sum_{i \in \mathbf{A}} \sum_{j \in \mathbf{B}} [(R_i + R_j) / r_{ij}]^p}$$
$$\alpha = \frac{\gamma}{\left[2^{-\frac{1}{6}} - \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\gamma}{\sigma}} \right)^{-\frac{1}{6}} \right] R_0}$$

A、B为两个片段， i 、 j 是其中的原子， r_{ij} 是原子间距离， R 是原子共价半径， α 函数体现偏移势的强度。实际应用中 $p=6$ ， $R_0 = 3.8164 \text{ \AA}$ ， $\sigma = 1.0061 \text{ kJ/mol}$ 。 γ 由用户决定，数值越大，偏移势就能灭掉越高的势垒，因此能得到的反应路径越多，计算量也越大。

AFIR方法给出的极小点/TS初猜结构（黑色）与实际结构的对比



可见比较接近，因此作为初猜的成功几率较高

计算量

GRRM耗时不低的，尤其是原子数多了的情况。比如对乙醛做完整的ADDF计算（ f -ADDF, f =full），会计算上万次的梯度和几百次的Hessian，原文里都是用6-31G这样的连极化都不舍得用的基组。接近10个原子的时候在一般计算资源下在DFT级别已经很难做完整的 f -ADDF了，十几个原子的话就不得不上半经验或DFTB了。因此如果做一批分子还是有难度的。

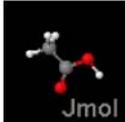
为了节省时间，对稍大体系，做ADDF的时候可以人为设定阈值，只把能量较低，也因此通常是最感兴趣的那些结构或反应路径找出来。称为 l -ADDF, l =large。

如果结合ONIOM（QM:MM），以AFIR方式对于几十个原子的体系做定向的搜索还是可以做的。

GRRM-GDSP (graphical display)

可以自动把GRRM输出数据转化成便于观看的网页

Reaction Routes of
H4C2O2



Explored by
G. R. R. M.

at the Level of B3LYP/6-31G*

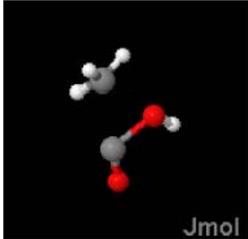
© 2009 Koichi OHNO

[E00]
Cs ENERGY= 0.0 kJ/mol (

CONNECTIONS:

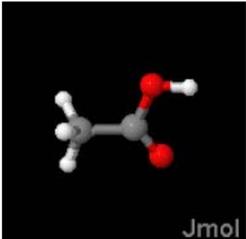
o TS0 (1.5)	o E00
o TS1 (141.8)	o E00
o TS2 (59.2)	o E01
o TS3 (326.6)	o E07
o TS4 (485.9)	o E017
o TS5 (447.7)	o E020
o TS6 (672.7)	o E028
o TS7 (503.5)	o E056
o TS8 (703.7)	o E083
o TS9 (718.7)	o E084
o TS10 (334.4)	o DDC0
o TS11 (469.4)	o DDC1
o TS12 (502.2)	o DDC2
o TS13 (507.8)	o DDC3

TS11 of H4C2O2



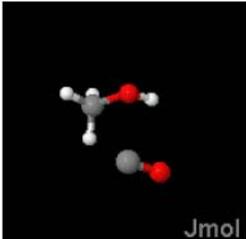
Jmol

E00 of H4C2O2



Jmol

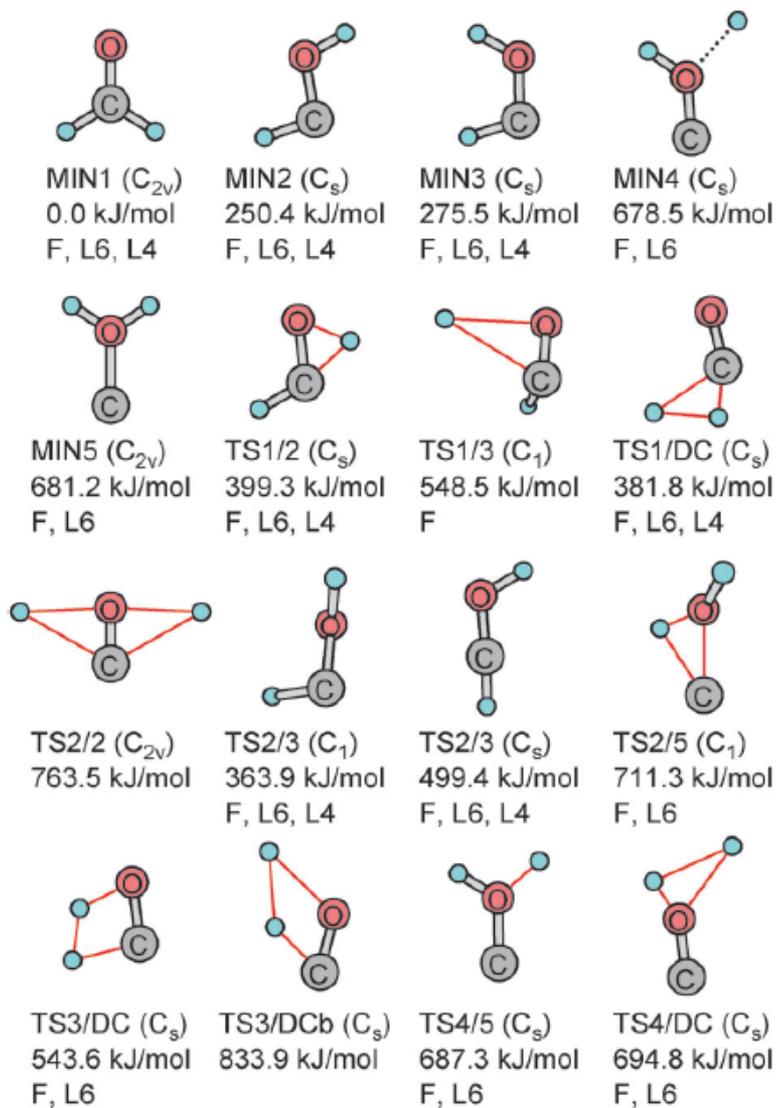
DDC1 of H4C2O2



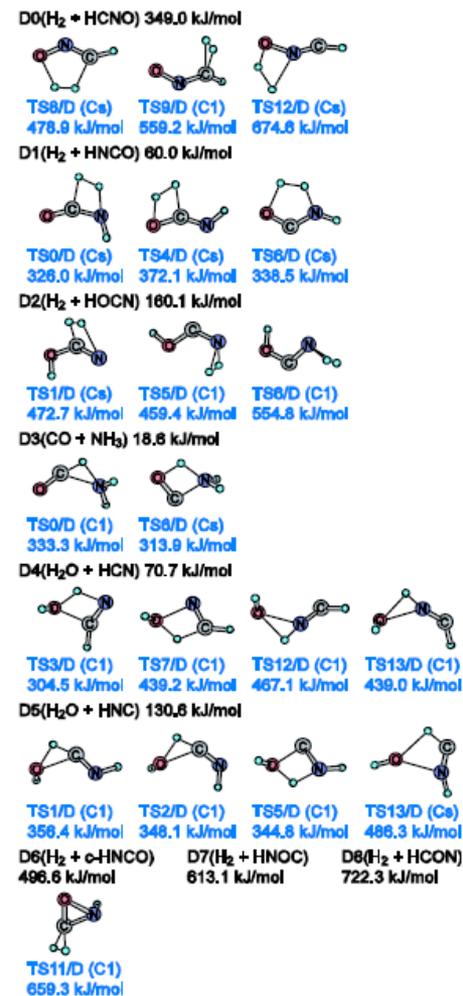
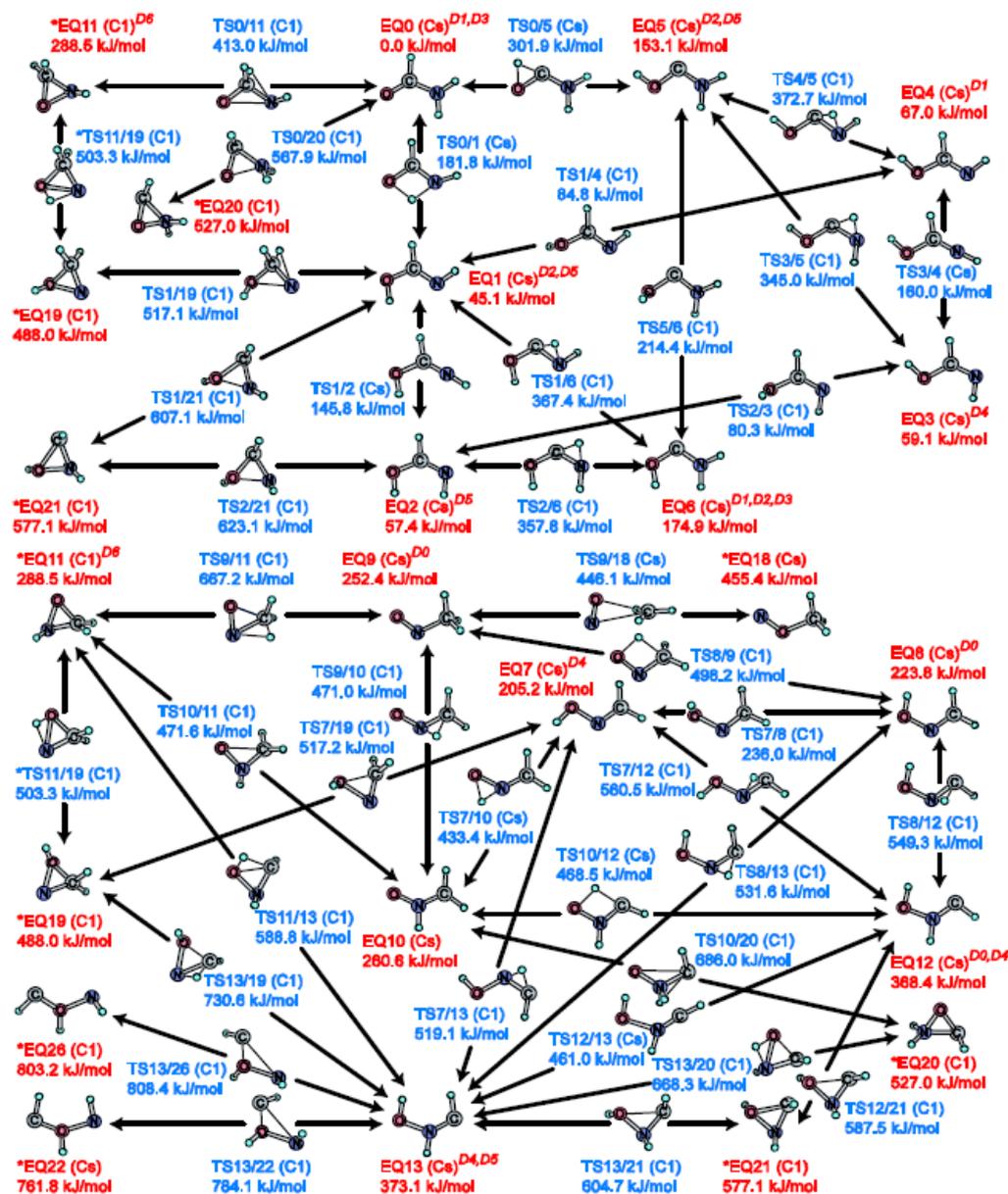
Jmol

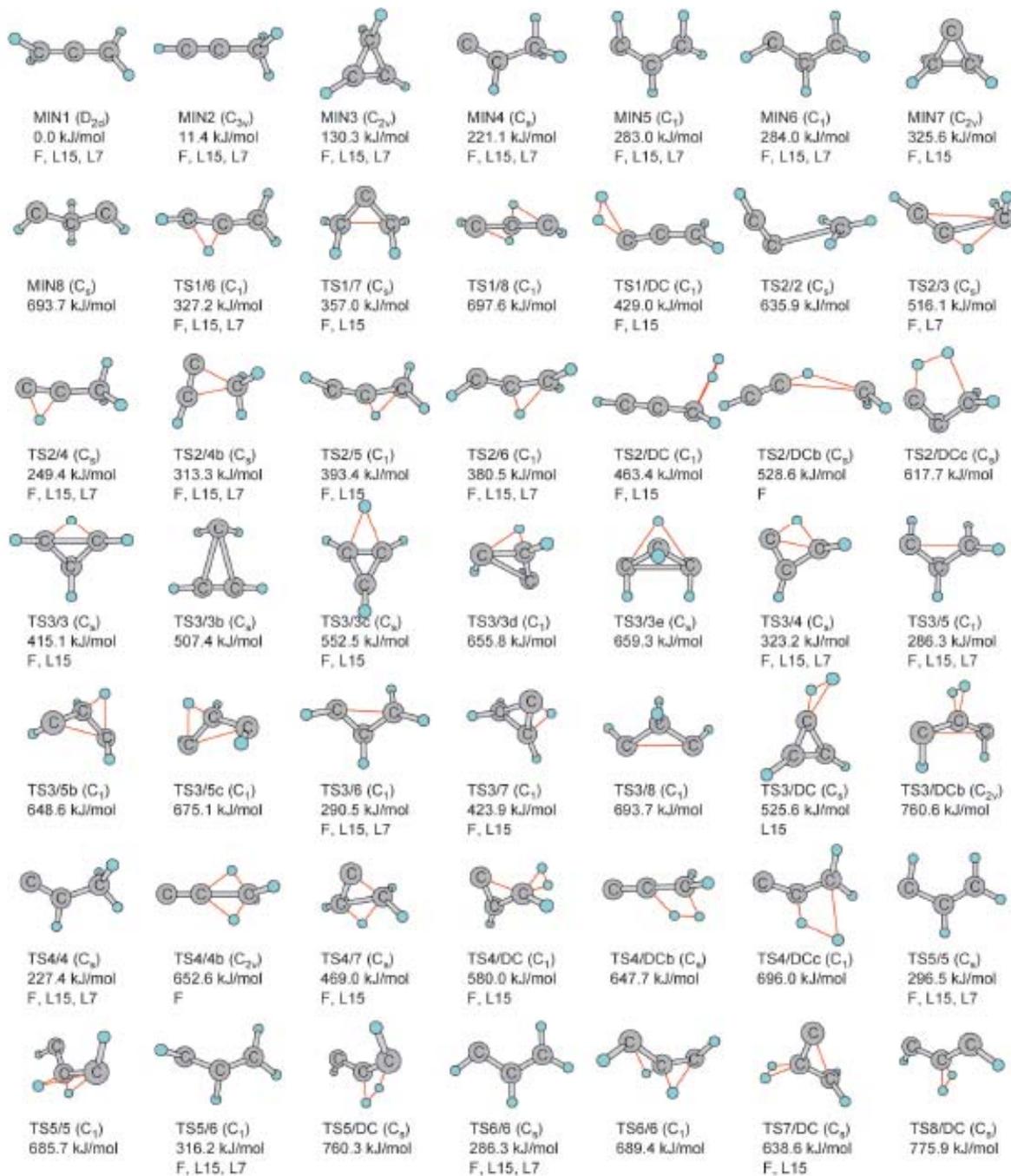
实例

1. 甲醛的全部极小点，以及异构化和解离过程的过渡态



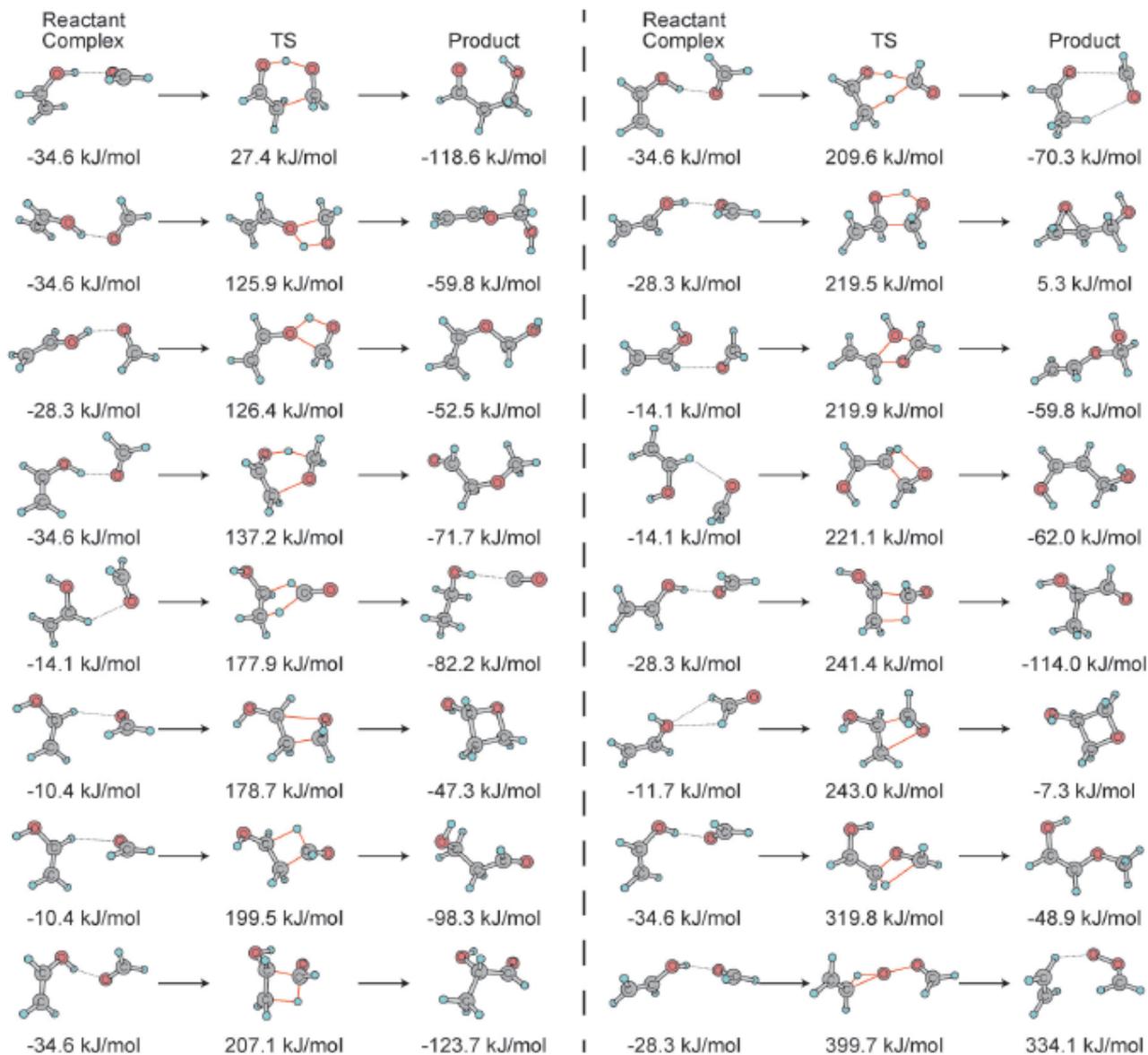
2. CH₃NO的所有极小点和过渡态



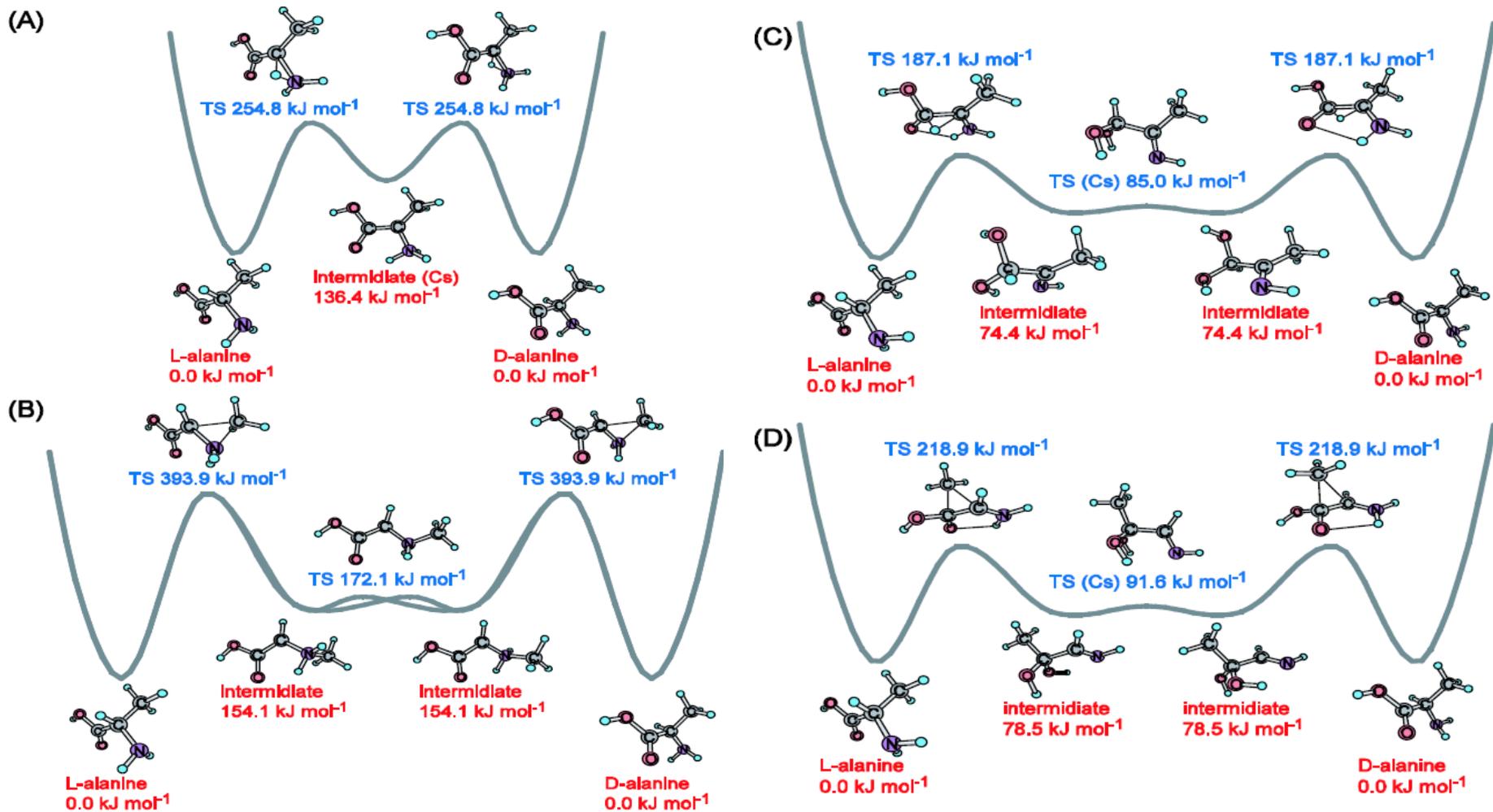


3. H_4C_3 的全部极小点和过渡态

4. 甲醛与H₂C=CH-OH反应的各种产物



5. GRRM预测的L型与D型甘氨酸的四种相互转变路径

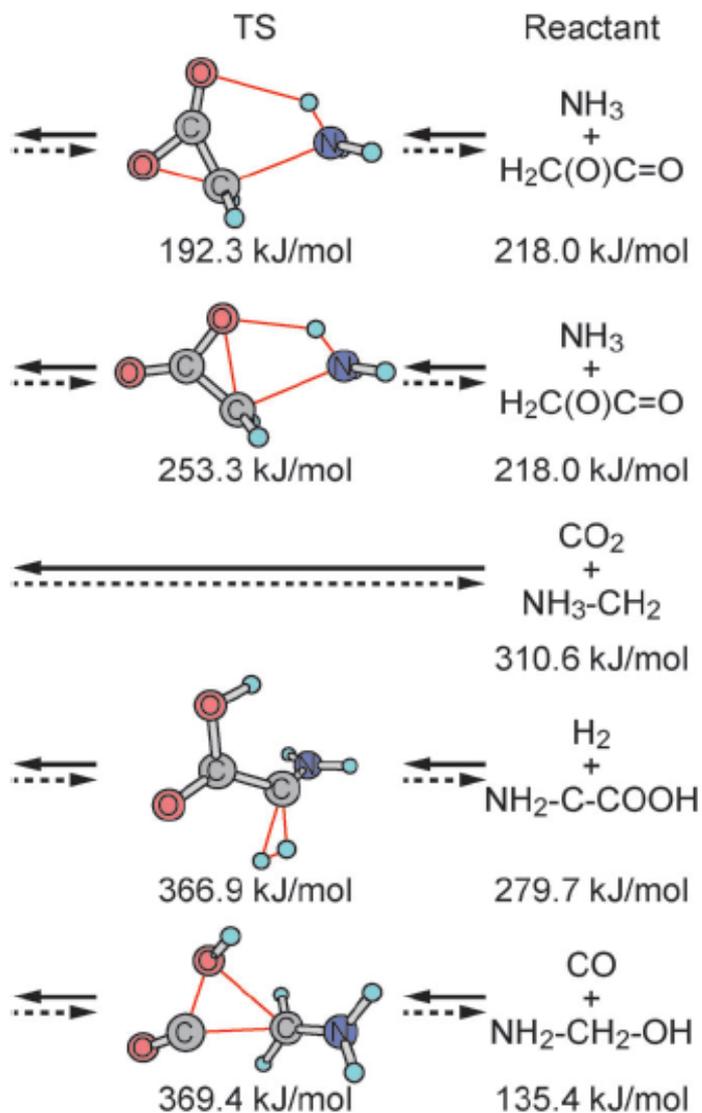


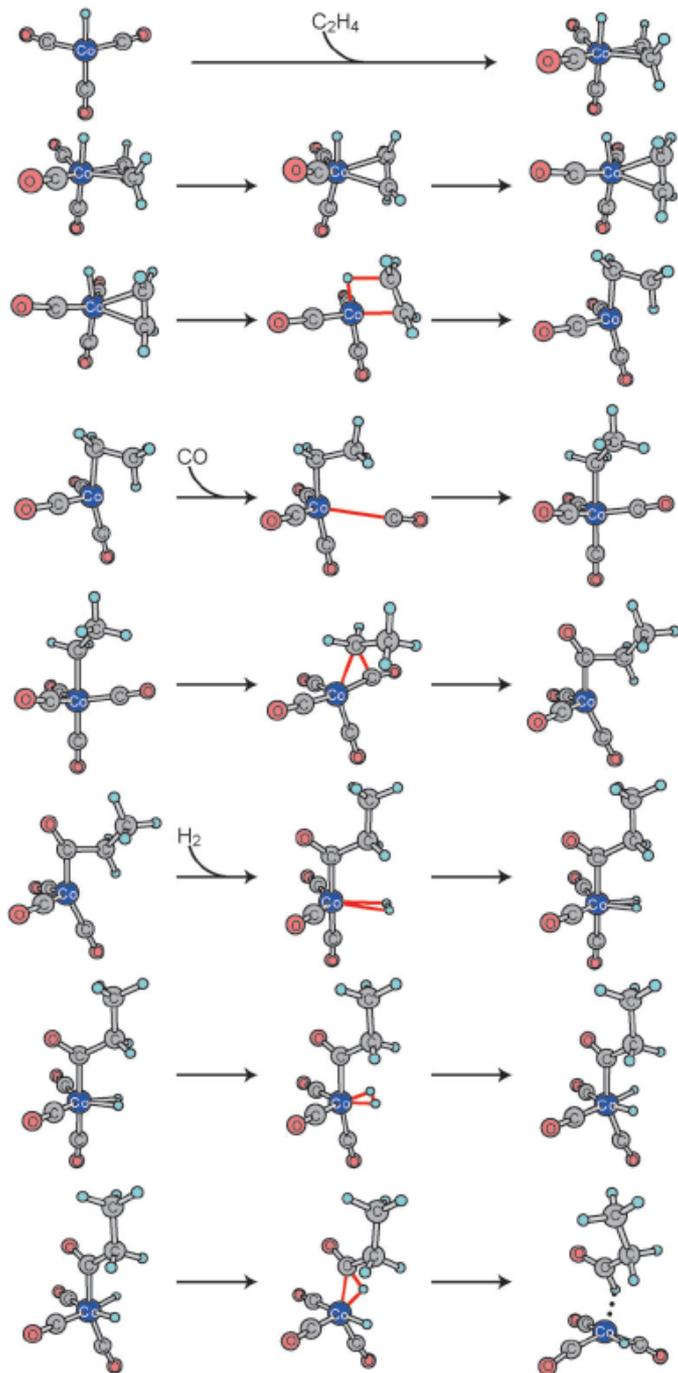
6. 用ADDF方法搜索甘氨酸的5种解离路径

反过来就是甘氨酸的合成路径
(但需要相应的条件和催化剂
方可真正实现)。某种程度上
与逆合成的思想相似。因此
GRRM对于设计合成路线有一
定帮助作用。

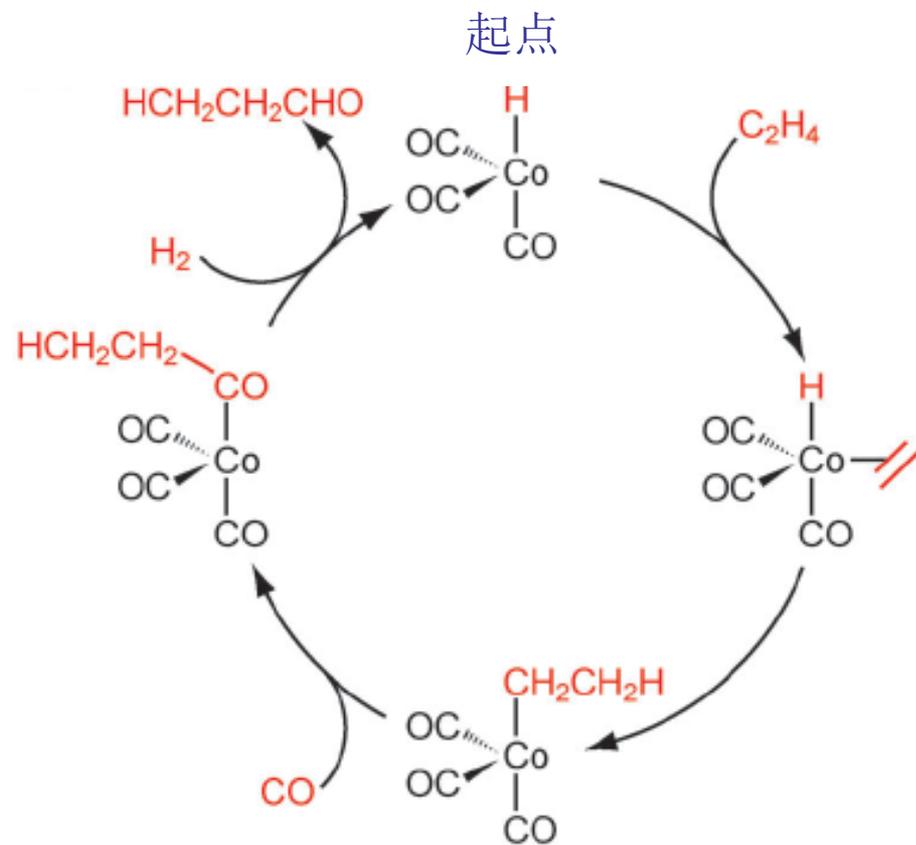


Glycine
0.0 kJ/mol





7. GRRM预测的 HCo(CO)_3 催化乙烯甲酰化过程



8. 碳环到富勒烯的变化路径

