

1P122 化学反応経路自動探索の効率化：GRRMプログラムのパフォーマンスの検討 (豊田理研) 大野公一

【序】 化学反応経路の全面的自動探索は4原子以上では全く不可能と考えられてきたが[1]、超球面探索法によってこれが可能になり[2]、GRRMプログラムの開発により種々応用されている。しかし、超球面探索法による反応経路の全面探索は、原子数が増えると急激に計算量が増大するため、その対策が課題である。対策の1つとして超球面探索の並列化を進めており、使用する計算機のコア数にほぼリニアな高速化が可能であることがわかった[3]。今回は、超球面探索法において、非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を優先させる option である Large ADD following (IADDF)の探索パラメータの設定値に対し、計算時間及び探索範囲がどのように依存するかを詳しく解析し、計算時間を大幅に短縮しても大部分の構造や反応経路が探索でき、重要な構造や反応経路の探索が飛躍的に効率化できることを見出した。

【方法】すでに反応経路全面探索実績のある系を対象とし、量子化学計算には Gaussian (g03 または g09) を使用し、超球面探索プログラム GRRM11[3]を用いて IADDF 法のパフォーマンスを調べた。IADDF 法には3つの重要なパラメータ(LADD, NRUN, NLowest)がある。LADD は、ADD の大きい経路を何番目までに制限するかの指定である。NRUN (非並列 GRRM プログラムでは MaxRUN) は、超球面探索の対象となる平衡構造(EQ)を乱数で自動発生させた初期構造からの構造最適化で求めるとき自動発生させる初期構造の個数の指定である。NLowest は、超球面探索法を適用する EQ の数をエネルギーの低い方から何個までに制限するかの指定である。今回は、NRUN と NLowest は原子数の5倍程度に固定し、LADD を変えて、全面探索を行った場合を1としたときの計算時間率、EQ 探索率、TS 探索率をそれぞれ求めた。

【結果・考察】 IADDF 法の重要なパラメータである LADD を3から10の範囲で変えて、H₂CO₂(◆), H₃C₂N(■), および H₃CNO(▲)について、B3LYP/6-31G*レベルで求めた計算時間率、EQ 探索率、TS 探索率を、それぞれ、図1-3に示す。

計算時間率の LADD 依存性は、図1に示したように、非常に大きく、LADD の値を小さくすると急激に減少する。GRRM プログラムによる探索時間は、系が少し大きくなると、数週間から数カ月以上にもなるので、計算時間の短縮は、非常に大きな意味をもつ。LADD=10 の場合でも全面探索の5割以下であり、これは、1年かかるものが半年以内で、2ヶ月かかるものが1ヶ月以内でできることを意味する。図1の結果から、LADD=5 以下では5分の1以下に、LADD=3 にすると10分の1以下にまで計算所要時間が短縮することがわかる。

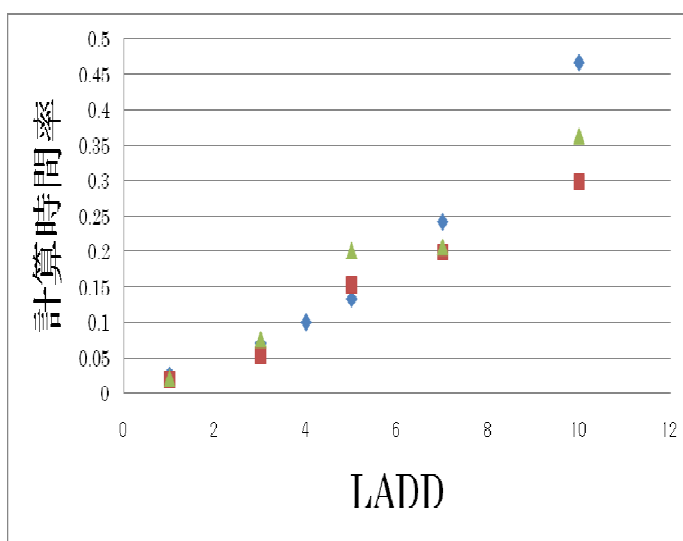


図1 計算時間率の LADD 依存性

EQの探索率は、図2に示されているように、GRRMプログラムで標準値に指定されているLADD=5以上で0.8以上を示しており、全面探索の8割以上が探索できている。NRUNを原子数の5倍以上に設定しているため、ランダムに発生させた初期構造からの構造最適化がこれらの系ではかなり効果的であることがわかる。一方LADDを4以下にすると、EQの探索率は少し低下するが、LADD=3でも6-8割のEQを探索することができている。図1の計算時間率は、LADD=3では全面探索の所要時間の10%未満であり、10分の1以下の時間で6割以上の平衡構造を効率的に見出すことができている。なお、探索から漏れた構造は最安定構造と比べてかなりエネルギーの高い領域に分布しており、LADD \geq 5で500 kJ/mol以上の高エネルギー領域にあり、LADD=3でも430-450 kJ/mol以上の領域にあるため、全面探索の1割未満の時間でグローバルな極小から数百 kJ/mol以内の領域を漏れなく探索できることがわかった。

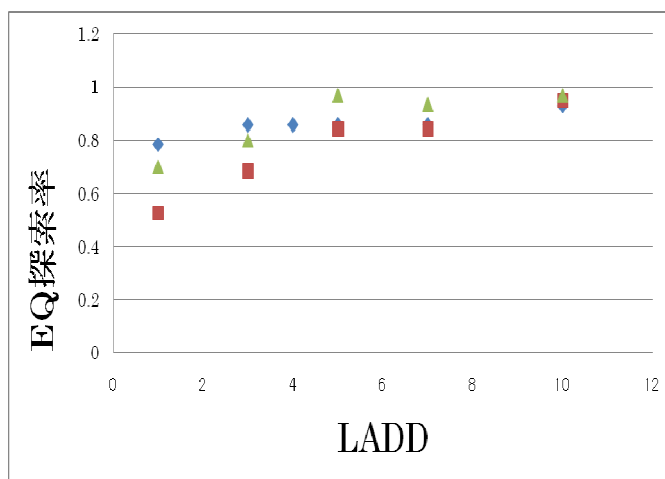


図2 EQ探索率のLADD依存性

TS探索率は、EQの場合と顕著に異なり、図3から明らかなように、LADDの値に対し、かなり大きな依存性を示す。標準値のLADD=5付近では、TSの探索率は、全面探索の5-6割程度であり、LADD=10でも8割程度にとどまっている。LADD=3でのTS探索率は3-4割程度であり、低エネルギーのTSが優先的に見つけられるが、高エネルギーのTSはかなり大幅に無視される。

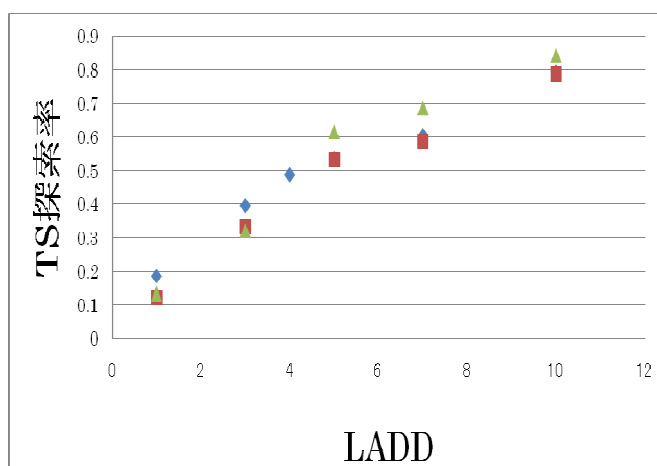


図3 TS探索率のLADD依存性

図1の結果と合わせると、LADD=5付近では全面探索の場合の所要時間の

5分の1以下の時間で低エネルギーのTSの大半を見つげ出すことができ、LADD=3でもエネルギー的に重要なTSの大部分を10分の1以下の時間でみつげ出せることは、IADDF法の非常に大きな利点であるといえる。

【結論】 IADDF法の重要なパラメータであるLADDの値を調節することで、必要度の高い低エネルギー構造を、非常に効率的に探索できることがわかった。

[1] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Wiley (1999).

[2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

[3] 大野公一, 長田有人, 前田理, 諸熊奎治, 第14回理論化学討論会, 岡山 (2011), 2D1b.