

1P113

反応経路探索法 GRRM における制限探索オプション LADD の効能の評価

(和歌山大学¹,豊田理化学研究所²) 高田谷吉智¹, 山門英雄¹,大野公一²

Performance of the GRRM-large ADD following option for exploration of chemical reaction pathways

(Wakayama Univ.¹,Toyota Phys. Chem. Res. Inst.²)

Yoshitomo Kodaya¹,Hideo Yamakado¹,Koichi Ohno²

【序】 従来 4 原子以上では不可能とされてきた化学反応経路の全面自動探索は、超球面探索法 [1]によって可能になったが、原子数が増えると探索時間が非常に長くなる。非調和下方歪み(ADD)の大きい経路を優先して探索する Large ADD following (LADDF)法を用いると限定的な探索にはなるが、化学的に重要な低エネルギー領域が優先的かつ効率的に探索される。そこで、LADDF 法のオプションを変化させ、その効能を解析した。

【方法】 GRRM 11 プログラム[2] を用い、オプション変数の NRUN や LADD を変化させ、効能を評価した。また、量子化学計算には Gaussian プログラム (g03, g09) を使用した。LADD は ADD の大きい経路を何番目まで辿るかの指定であり、ADD は、振動固有値の平方根でスケールした基準座標で記述した調和ポテンシャルと実際のポテンシャルとの差である。また、NRUN は、乱数を用い原子をある範囲内ではばらまいて構造最適化をするときに、自動発生させる初期構造の数の指定である。全面探索結果が既知の BCNOS 分子[3]について、LADD と NRUN を変化させ、探索される平衡構造(EQ)と遷移構造(TS)の数、LADD や NRUN を変化させたときの EQ のエネルギー分布、全面探索と LADD の制限を付けたときの計算時間の比率を調べた。

【結果・考察】 LADD=1, 3, 5 について NRUN=1, 2, 5, 10, 20, 30, 50 としたときの EQ と TS の数をそれぞれ図 1,2 に示した。LADD=1 についてはばらつきを減らすため 10 回分の平均を示した。NRUN の数を増やすと見つかる EQ, TS の数は増えるが LADD=3, 5 では NRUN=30 から 50 に増やしても見つかる数にほぼ変化が見られず、飽和していく傾向がみられる。

図 3, 4 は LADD=3, 5 について各 NRUN に対して EQ のエネルギー分布を示したものである。NRUN=2 以降は増加分だけを示し、最安定構造である

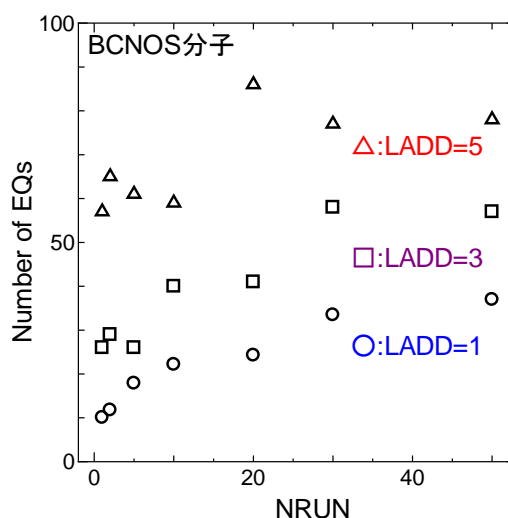


図 1. LADD=1, 3, 5 のときの各 NRUN に対する探索された EQ の数。

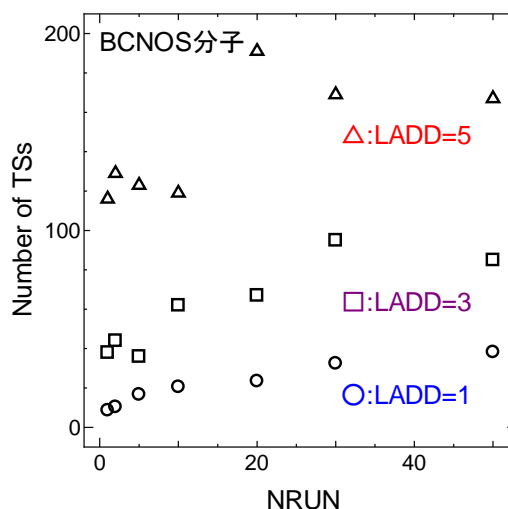


図 2. LADD=1, 3, 5 のときの各 NRUN に対する探索された TS の数。

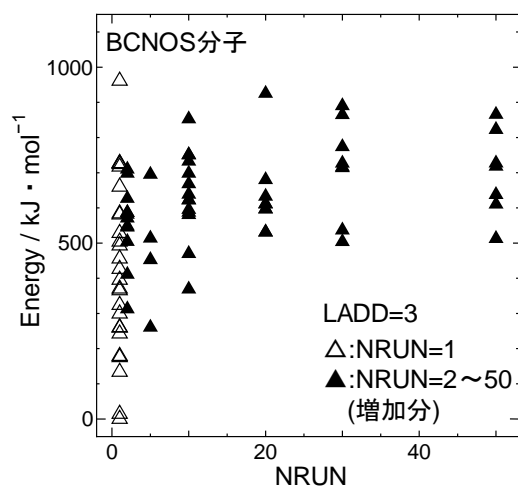


図 3. LADD=3 についての NRUN に対するエネルギー分布図

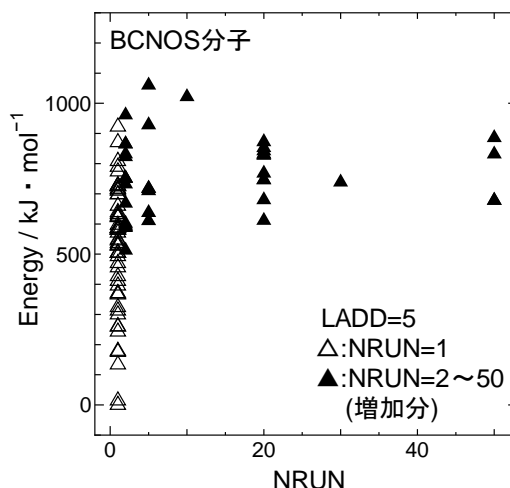


図 4. LADD=5 についての NRUN に対するエネルギー分布図

SCNBO(線形分子)を 0 kJ/mol とする相対エネルギーで表示した。低エネルギー領域については、NRUN=1 だけで効率的に探索できている。NRUN=1 で、LADD=3 では 300 kJ/mol 以下の安定な構造の大部分が、LADD=5 では 500 kJ/mol 以下の構造はすべてが、探索されている。NRUN を増やすと、EQ は高エネルギー領域に新たに追加される傾向が見られた。LADD=5 では、NRUN=30 以降で新たに見つかった EQ は僅かであった。

図 5 は NRUN を一定にし、LADD を 1 から 10 まで変化させたエネルギー分布図である。LADD を増加させると、新たに見つかった EQ は徐々に高エネルギー側にシフトしていく傾向にある。

LADD=8 付近からは、一番高いエネルギーの EQ のエネルギーにほぼ変化がなく、飽和していく傾向が見られた。図 5 のエネルギー分布の下端から、指定された高さのエネルギーまで効率的に調べるために必要な LADD の大きさを知ることができる。たとえば、300 kJ/mol 以下の低エネルギー領域については、LADD=3 でもすべての EQ が探索されることがわかる。

【結論】 NRUN を増やせば探索される EQ や TS の個数は増えるが、NRUN=30 以降はあまり増加が認められない。調べたい低エネルギー領域の上限を指定すれば、それ以下の EQ をすべて探索するのに必要な LADD の大きさを、推定できることがわかった。低エネルギー領域を優先する探索については、NRUN は 1 でも十分に機能することが認められた。

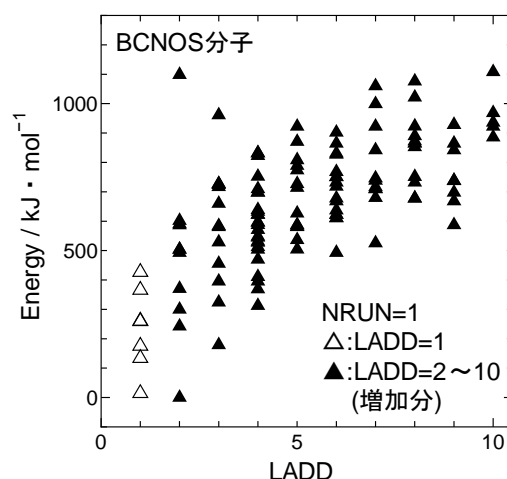


図 5. NRUN=1 について各 LADD に対するエネルギー分布図

- [1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **348**, 277 (2004); S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. **A109**, 5724 (2005); K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. **A110**, 8933 (2006).
- [2] 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.
- [3] Koichi Ohno and Yuto Osada, "Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics", Springer, 381-394 (2012).