

1E17

反応経路網の全面探索: GRRM 法の超並列化

(量子化学探索研究所, 東北大院理) ○大野公一^{1,2}、岸本直樹²、岩本武明²

Global reaction route mapping and development of its massively parallel control

(Institute for Quantum Chemical Exploration¹: Graduate School of Science, Tohoku University²)Koichi OHNO^{1,2}, Naoki Kishimoto², Takeaki Iwamoto²

【序】ポテンシャル表面の非調和下方歪(ADD)に着目することによって個々の化学組成の安定構造・遷移状態・固有反応経路を全面自動探索する GRRM 法[1]について最初の報告を行ってから、10年が経過した。その間に計算機の機能は大幅に向上し、多数の演算装置を装備したマルチコア・マルチノード環境が一般的となった。今回は、マルチコア環境における反応経路網全面探索結果の特徴と GRRM 法を超並列環境で利用可能とするマルチノード化の試みについて報告する。

【方法】量子化学計算には Gaussian プログラム (g03, g09) を使用し、ADD に着目する超球面探索を並列化して行う GRRM プログラム(GRRM11) [2]を用いて、反応経路網の全面探索を行った。GRRM11 そのものの並列処理は1つの計算ノード内に限定されているが、さらに多数のノードまたは計算機を併用して GRRM の並列処理を行うための制御プログラムとして NeoGRRM を開発し[3]、多数のコアを利用して反応経路網の全面探索を行った。対象として、水素、窒素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、シアン化水素、アセチレン、アンモニア、メタンなどの基本的な分子を数個程度含む閉殻系を中心に約 100 種類の化学式を選定した。

【結果・考察】

反応経路網全面探索は、未知の新反応・新構造を発見する可能性を秘めている。水性ガスシフト反応 ($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}\rightarrow\text{H}_2+\text{CO}_2$) について、30年以上にわたる長期間の研究により、ギ酸の2つの異性体を経る3段階の反応機構が知られていたが、1つの TS を経る直接機構はまったく知られていなかった。このほど、GRRM 法の適用により、1つの TS を経る直接機構が見出された[4]。

同じ化学式にどれほどの異性体数 (EQ 数) があるか、興味を持たれるが、調査結果によると、図2に示すように、原子数に対する相関は極めて悪い。例えば、原子数 6 の H_4CO や H_4C_2 の異性体は 2 種類のみだが、 HC_2NO_2 の異性体数は 217 にもなる。また、原子数 7 の H_5CN の異性体は 2 種類のみであるが、 $\text{H}_3\text{C}_2\text{NO}$ では 201 種類、 $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_2$ では 207 種類にもなり、同じ原子数でも、異性体数 (EQ 数) は 100 倍も違う。原子数 10 以上の調査例はまだ少ないが、原子数 12 のベンゼン (調査中) で 1500 を超える異性体が見出されているので、同原子数での異性体数のばらつきは原子数の増加とともにさらに拡大することがうかがわれる。

自動探索される TS 数と EQ 数の関係を見ると、

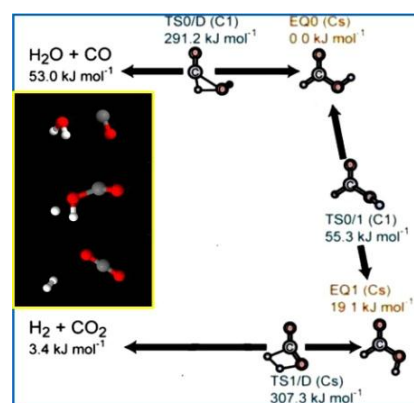


図1 水性ガスシフト反応の新機構(左枠)と多段反応機構(矢印)

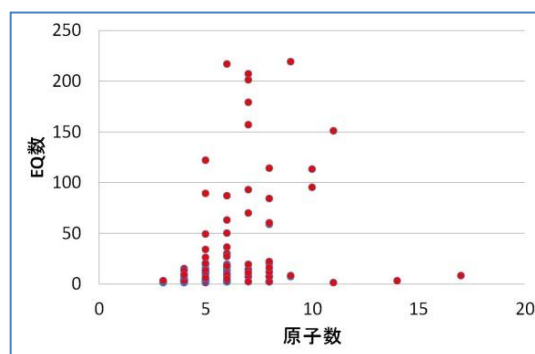


図2 EQ(異性体)数と原子数の相関

図3に示したように、おおむねEQ数の増加につれてTS数も増加し、TS数 \geq EQ数の関係にあるが、その比は、1倍程度から10倍程度まで、大きな違いがあり、安定構造(EQ)の周りにどの程度の数の反応経路が存在するか、一概に推計できないことがわかる。

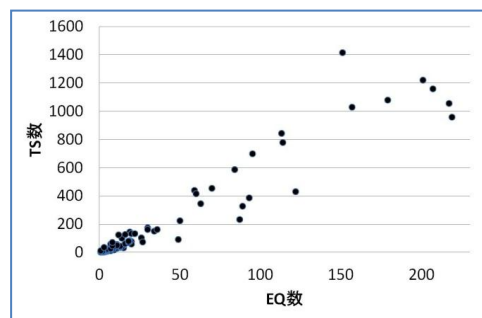


図3 EQ数とTS数の相関

図4に、EQ数に対する計算時間を(hour/core)単位で示した。EQ数が20未満のデータは、計算時間がこのスケールでは無視できるので省略した。1年間=365 \times 24=8760時間であることを考慮してこの図を見ると、EQ数が100を超えると、1coreでの計算時間は、半年～1年以上かかることがわかる。

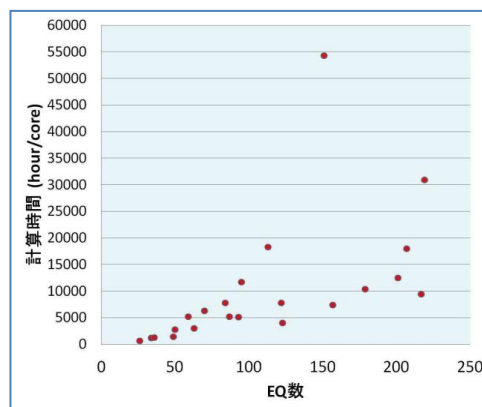


図4 EQ数と計算時間の相関

GRRM法では、個々のEQの周囲の反応経路探索を並行して行うことができるため、多数のコアを利用できれば、計算時間を大幅に短縮できる。ただし、GRRM11を通常のやり方で用いる場合、1つのノードのコア数の範囲内でしか並列度を高められない。現在開発中の超並列制御プログラムNeoGRRMを用いると、

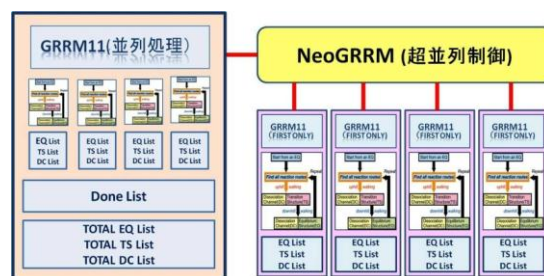


図5 NeoGRRMによるGRRMの超並列化

ノードの壁(計算機の箱の壁)を超えて多数のコアを有効に利用することができる[3]。NeoGRRMでは、Main-JOBとしてまずGRRM11を起動するが、同時に利用できる他のノード(計算機)に、GRRM11をFirstOnlyモードでSub-JOBとして多数投入する。FirstOnlyモードでは、1つのEQ周りの探索しか行わない。NeoGRRMは、Sub-JOBの結果をMain-JOBの結果に統合するとともに、新たなSub-JOBを、MAIN-JOBのTOTAL EQ-List中でその周囲が未探索のEQをDone Listを参照して見つけ出し、空いている計算機にFirstOnlyモードで新たなSub-JOBとして投入する。

【結論】GRRMの反応経路網全面探索は、予期せぬ新反応・新構造を与える可能性があり、他の手法にない貴重な特色を有する。見つかる構造(EQ)やTSの数は、原子数との相関が極めて低く、系によって大幅に変化するため予想困難である。計算時間は、構造数(EQ数)とともに増加する傾向があるが、同じ構造数でも十倍程度の違いがみられる。GRRMの並列処理により、計算時間は大幅に短縮される。GRRMの並列処理は、超並列制御プログラムNeoGRRMを用いることでノード(計算機)の壁を超えて可能である。

- [1] 大野公一, 前田理, 松本真, 分子構造総合討論会, 京都, 2Tp14 (2003); 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).
- [2] 大野公一, 長田有人, 前田理, 諸熊奎治, 理論化学討論会, 岡山, 2D1b (2011).
- [3] 大野公一, 理論化学討論会, 仙台, 1P17 (2012); 理論化学討論会, 福岡, 1P05 (2013).
- [4] 大野公一, 日本化学会第83春季年会, 草津, 2G3-10 (2013); 大野公一, 原渕祐, 前田理, 武次徹也, 化学反応討論会, 仙台, 2P5 (2013).