

2G06 量子化学計算による反応経路網及び立体配座の大規模自動探索

(量子化学探索研究所) ○大野公一、渡邊啓正

Automated Large-Scale Exploration of Reaction Network and Conformation by Quantum Chemical Calculations

(Institute for Quantum Chemical Exploration) Koichi OHNO, Hiromasa Watanabe

【序】ポテンシャル表面上の反応経路網は、平衡構造の周囲のポテンシャルの非調和下方歪(ADD)を追跡する超球面探索法[1]によって自動探索できるようになり、未知の化学情報を大量に含む大規模探索への期待が高まりつつある。また、アミノ酸や糖類の立体配座の探索は、生体物質の機能の解析や予測と関連して重要な課題となっている。今回、1 ノード対応のGRRMプログラム(GRRM11, GRRM14)[2]をマルチノードで並列化して利用するNeoGRRM法の開発を進め[3, 4]、反応経路網及び立体配座の大規模探索にNeoGRRMを適用して、従来と比べ飛躍的な高速化が達成でき、学術的にも新たな知見が得られたので報告する。

【方法】量子化学計算には Gaussian プログラム[5]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, GRRM14) [2]を用いて、反応経路網の全面探索を行った。GRRM11, GRRM14 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, 4]、多数のコアを利用して反応経路網の全面探索を行った。

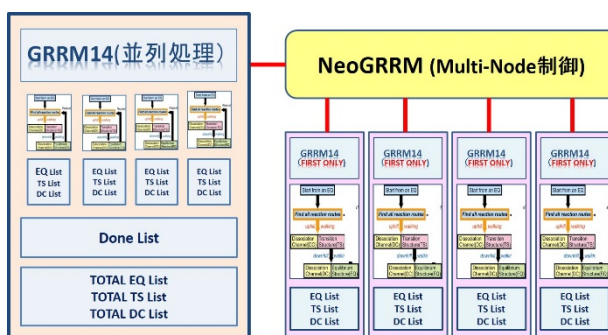


図1 NeoGRRM の GRRM Multi-Node 制御

図1に示すように、Main ノード(左)では通常の GRRM 並列処理を行い、その他の Sub ノード(右)では、未処理の平衡構造(EQ)の周囲の超球面探索を1度だけ行う FirstOnly モードを利用し、異なるノードでの超球面探索の重複を回避した。NeoGRRM は、低エネルギー領域の探索を優先する LADD 指定や原子間距離が設定した条件を満たさなければ超球面探索を適用しない指定(BondCondition)などを併用して行うことができる。立体配座(コンフォメーション)の大規模探索は、LADD と BondCondition を併用して行った。

【結果・考察】

7~12 原子の系の反応経路網全面探索を、16 コア機 16 台のクラスター機(256 コア環境)で行った結果を 16 コア機 1 台(16 コア環境)で行った結果と比較して、表1に示す。利用可能な計算コアの稼働率を下げる要因としては、(1)探索の初期に探索対象のEQが十分多数見つかるまでに時間がかかることと(2)探索の末期に未探索のEQが出現しにくくなって未探索EQ数が徐々に減少することの2つが

表1. 256 コアクラスタ環境での探索結果

(カッコ内は、1 ノード 16 コア環境での結果)

化学式	EQ 数	TS 数	探索時間	高速化度
H ₂ C ₃ O ₂	207 (207)	1114 (1158)	119.8 時間 (1499.8 時間)	12.5 倍
H ₃ CNO ₃	676 (676)	4835 (5181)	297.8 時間 (8664.0 時間)	29.1 倍
H ₆ C ₃ O ₂	1366 (1243)	10103 (10100)	953.7 時間 (12455.7 時間)	13.1 倍
C ₆ H ₆ *	2727	23565	286.4 時間	

* 4 コア機で6年経過しても未終了

ある。NeoGRRM では、乱数で非常に多数初期構造を発生させるため、(1)は直接的に排除できる。H₃CNO₃ の場合、コア数の増大率以上の高速化ができたが、これは NeoGRRM では

乱数による初期構造の大量発生による (1) の排除が効率的に機能し、さらに (2) による探索末期の非効率な状況がある程度間接的に抑制されたためと考えられる。高速化度に不ぞろいはあるものの、探索に要する期間が、2ヶ月から5日、1年から13日、1年半から40日へと、大幅に短縮でき、ルーティン的に全面探索を行う対象の範囲を飛躍的に拡大することができた。同様の傾向は、グルコースやアミノ酸分子のコンフォメーション探索においても確認することができた。

全面探索で得られた EQ のエネルギー分布の例として H_3CNO_3 の結果を図1に示す。最安定構造を基準にすると約 1000 kJ/mol までの範囲に全構造が分布し、分布の形状は sigmoid 曲線となった。これは、結合エネルギーの分布範囲(100~950 kJ/mol)にほぼ相当しており、この範囲を超える過剰なエネルギーを保有すると安定構造とはならず解離してしまうためと考えられる。また、結合の組み換えで生じる構造は、結合エネルギーの分布範囲の中央付近に多数分布し、そこからはずれるにしたがって分布が少なくなるため、分布の形状が sigmoid 型になるものと考えられる。

H_3CNO_3 の EQ の探索結果 676 個には水素結合を含むクラスターが多数含まれるが、そのほか通常の化学結合からなる 47 種類の化合物がある。その主なものを立体構造の違いを区別して図2に示す。1-1~1-6 はアミノキシ酸であり、6 種類の立体異性体がある。2-1~2-7 はヒドロキシカルバミン酸で7種類の立体異性体がある。4-1 と 4-2 はアミノ過ギ酸、10-1 ~10-5 はニトロソオキシメタノール、12 はニトロメタノール、21 は硝酸メチル、31-1 と 31-2 は亜硝酸メトキシ、45-1 と 45-2 はメトキシジオキサジリンである。B3LYP/6-31G*で探索した結果から、より高いレベルで再構造最適化して得られたエネルギーを表2に (ZPV の補正を行った結果をカッコ内に) 示す。この結果から、 H_3CNO_3 の最安定構造がどうなるかは、計算レベルや ZPV の補正の有無で微妙に変わることがわかった。

【結論】 NeoGRRM を用いることにより、GRRM プログラムによる大規模自動探索の探索時間の短縮と適用範囲の拡大を飛躍的に進めることができた。また、多様な構造異性体・立体異性体が存在しうる系では、計算レベルによって相対安定性が大幅に変化するため、系統的探索及び再構造最適化を慎重に行う必要があることがわかった。

[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem.Phys.Lett.* 384, 277 (2004).

[2] <http://grrm.chem.tohoku.ac.jp/GRRM/>

[3] 大野公一, 第15回理論化学討論会, 仙台, 1P17 (2012).

[4] 渡邊啓正, 大野公一, 理論化学討論会, 東京, 2P43 (2016).

[5] Gaussian09, Gaussian03: M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford CT.

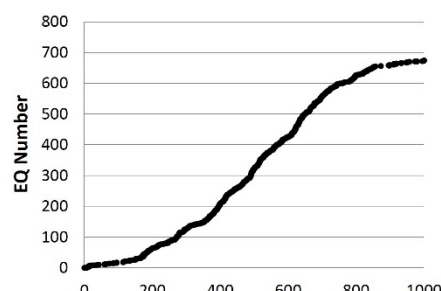


図1 H_3CNO_3 の EQ のエネルギー分布

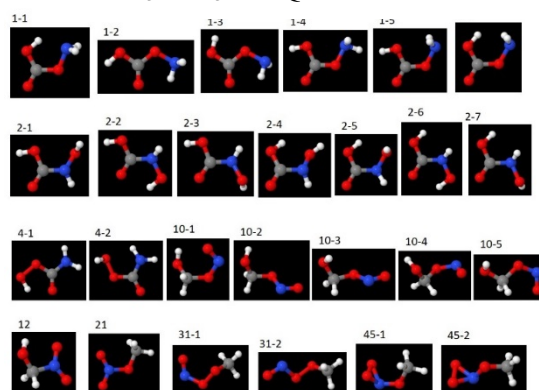


図2 H_3CNO_3 の主な異性体

表2 H_3CNO_3 の主な異性体とそのエネルギー (kJ/mol)

Isomer	6-31G*	6-31++G(d,p)	aug-cc-pVTZ
1-1	0.0 (0.0)	6.6 (8.2)	1.0 (3.8)
1-2	4.4 (3.4)	10.5 (11.3)	0.8 (2.8)
1-3	8.4 (6.6)	14.2 (14.1)	4.6 (5.7)
1-4	18.1 (16.2)	22.0 (21.9)	1.1 (2.8)
1-5	20.7 (19.1)	27.9 (27.6)	0.0 (0.0)
1-6	58.6 (55.3)	65.4 (61.5)	0.6 (1.7)
2-1	10.7 (9.1)	0.0 (0.5)	2.0 (4.5)
2-2	11.8 (8.8)	1.4 (0.2)	15.7 (16.8)
2-3	11.9 (9.6)	0.1 (0.0)	18.5 (19.4)
2-4	12.2 (11.3)	3.7 (4.9)	16.9 (17.3)
2-5	27.3 (25.1)	18.7 (17.9)	18.8 (18.3)
2-6	36.1 (32.4)	25.9 (24.2)	25.9 (25.2)
2-7	42.4 (38.3)	30.2 (28.3)	-
4-1	84.4 (79.2)	89.9 (85.7)	85.1 (82.1)
4-2	94.4 (88.7)	97.2 (92.7)	98.2 (94.9)
10-1	170.6 (165.5)	195.6 (191.4)	181.9 (178.9)
10-2	171.1 (164.2)	187.4 (181.7)	178.5 (174.1)
10-3	173.3 (166.6)	190.3 (184.9)	180.4 (176.2)
10-4	174.7 (168.1)	196.9 (191.3)	185.8 (185.5)
10-5	181.3 (181.3)	204.5 (198.5)	185.0 (180.6)
12	173.8 (170.7)	187.9 (186.4)	193.3 (188.5)
21	255.0 (250.7)	296.5 (292.7)	300.7 (298.1)
31-1	380.3 (368.0)	429.7 (417.7)	424.3 (413.5)
31-2	389.0 (376.5)	434.6 (422.7)	429.7 (419.0)
45-1	576.2 (563.4)	690.6 (628.7)	608.8 (598.2)
45-2	580.4 (567.4)	639.6 (627.6)	610.5 (599.7)