

GRRMチュートリアル2017
2017.07.04 10:00-16:30

主催 特定非営利活動法人
量子化学探索研究所

講師

大野 公一	東北大学名誉教授・ 量子化学探索研究所 理事長
岸本 直樹	東北大学大学院・准教授 量子化学探索研究所 会員
時子山 宏明	量子化学探索研究所 客員研究員
渡邊 啓正	量子化学探索研究所 客員研究員

プログラム概要

10:00-11:00 (大野)
(解説1) 化学反応経路自動探索法GRRMでできること

11:00-11:10 休憩

11:10-11:50 (渡邊)
GRRM実習(第一部): Web接続とGRRM案内

11:50-13:00 昼休み

13:00-13:40 (大野)
(解説2) GRRMプログラムの効果的な使い方

13:40-14:20 (岸本)
コンフォメーションサーチ

14:20-15:00 (時子山)
大規模サーチの進め方

15:00-15:20 休憩

15:20-15:50 (渡邊)
GRRM実習(第二部): 実演と解説

15:50-16:00 (大野)
新GRRM開発状況紹介

16:00-16:30 (大野・岸本・時子山・渡邊)

**化学反応経路自動探索法・
GRRMでできること**

大野 公一

量子力学 と 化学 : 量子化学

 ポール・ディラック (1929年)

基本法則 $H\Psi = E\Psi$

は分かったが、
式が複雑過ぎて解けない

化学反応理論の誕生

福井 謙一


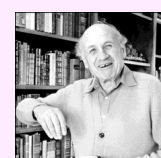
1958年頃 フロンティア電子密度の計算
手回計算機 ~ 今のパソコンの 10^{-11} 倍の速さ
1960年頃、日本の大学にコンピュータの初導入

量子化学の進歩

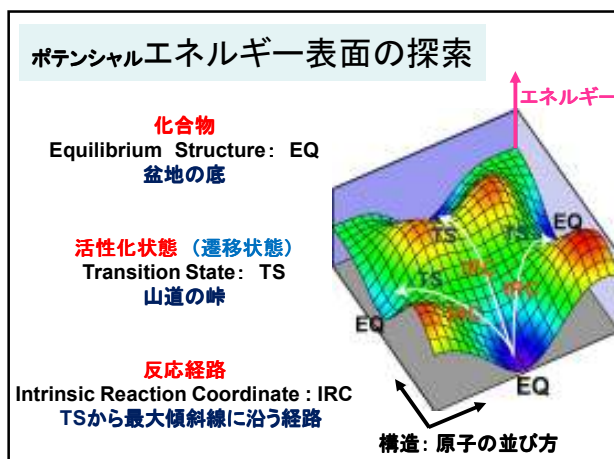
ジョン・ポープル ウォルター・コーン

理論と計算機の進歩

1998年: ノーベル化学賞

量子化学による先験的予測が可能に



反応経路探索の定説 (1999年)

Frank Jensen 著・初版(1999)
4変数以上の全面探索は**不可能**!

14.5.10 Gradient Extremal Methods
Since there are no methods which are guaranteed to locate all TSs (short of mapping the whole surface, which is impossible for more than three or four variables), it is essentially impossible to prove that a TS does not exist. The failure to locate a TS connecting two minima may simply be due to the inability to generate a sufficiently good trial structure for NR methods, or interpolation methods converging to a TS not connecting the two desired minima.

反応経路探索の難しさ

大砂漠の砂の中に埋もれた diamond を探すに等しい

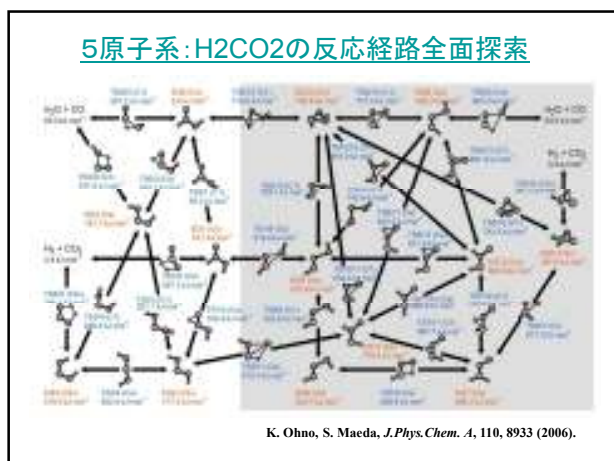
原子数がたった10個の場合でも
しらみつぶしに探すと
 10^{24} 秒 = 3×10^{16} 年 かかる。
それは、**宇宙の年齢**
Big-Bangから現在までの時間
= 1.37×10^{10} 年の **200万倍**。

GRRM法の誕生で 不可能だった化学反応経路自動探索が可能に

ポテンシャルの非調和下方歪み
Anharmonic Downward Distortion
(ADD) Following : **ADDf**

超球面探索法
Scaled Hypersphere Search (SHS) Algorithm

K. Ohno & S. Maeda,
Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).



GRRMでできること (その基本)

1. 反応経路網の全面探索
2. 量子化学的逆合成解析
3. 反応物と生成物をつなぐ経路の二点間探索
4. 反応経路網の低エネルギー領域探索
5. 安定構造探索 (クラスター、コンフォメーション、反応場など)
6. 光反応経路網の探索 (ポテンシャル交差の探索)
7. ONIOM法と組み合わせた巨大系の反応中心への応用

1. 反応経路網の全面探索

＜化学の基本問題＞ が解ける！

- 個々の化学組成 ($C_N H_M O_L$ etc.) について
- どのような化学種 (異性体) が存在するか
- どのように相互変換 (異性化) するか
- どのように分解するか (合成されるか)

- GRRMプログラムが、化学の基本問題の解決に、5原子以上で初めて成功。
- 直観・経験・運に依存しない。
- 未知の情報も得られる。(既知の情報の検索とは違う)
-
- 解ける化学組成の範囲は、計算機の能力に依存。
- 工夫の余地: GRRMプログラムの超並列化・限定探索法の活用

全面探索の計算時間 (8-16Core機)

時間	化学式
1日以内	H2CO H4C H4C2 H4N2 H5CN H2CO2 H4CO H3CN H3NO HCCl3 H4NCl H2CCl2
3日以内	HC3N H3C2Cl C2O4 H6BN H3CCl CCl4 HCO2Cl H3N3 H2C2Cl2 H6C2 H8C3 C2O3 H4C3 HCN3 H3C2N HC2Cl3 H2N2O H6B2
7日以内	H2C3O HC2NO H4CN2 H3CNO H4CO H4CO2 H6C3 H2C4 H5CNO C2Cl4 H6Si2 H5B2 H4C2O H6C2O H2CO3 H2C2F2 CN2O2
15日以内	H5C2Cl H10C4 BCNOS H4C2Cl2 H2C2O2
1ヶ月以内	H2C2N2 H3CNO2 H4C2O2 H3CClCu HC2NO2 H2CN2O H2C2O3 H4N4 Si3O3 H6C2O2
3か月以内	H3C3N H3N3O H4C3O H12C5 H3C2NO S8 H2C3O2 H5C2NO
6ヶ月以内	H6C3O H7C2NO
1年以内	H2C2O4 H3CNO3
数年程度	(H6C6 H6C3O2 H5C2NO2)

計算時間の短縮: **超並列化 (NeoGRRM)** **限定探索: LADD, NLowest, EQOnly, FirstOnly**

2. 量子化学的逆合成解析

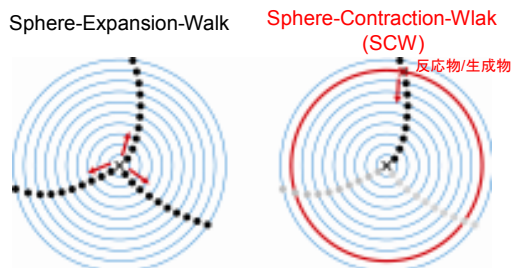
- 解離過程 $A \rightarrow B+C$ が分かれば、
その逆に $B+C \rightarrow A$ すなわち
BとCからAを過不足なく合成する反応経路
(**Synthon**)がわかる。
- 資源・エネルギーの節約に重要
- 新反応ルートの開拓

Synthonの例: **H2CO2** \rightarrow H2O + CO, H2 + CO2

3. 反応物・生成物2点間経路の探索

- 従来の方法では、
2点が1つのTSでつながっていて、しかも、そ
のTSを得るための条件や情報に恵まれる必
要があった。
- GRRMでは、
2点の組合せに制限がなく、全面探索で解が得
られるが、全面探索せずに、
2点間に限定した探索を行うことで、非常に効
率的に2点間の反応経路を得ることができる。

Double-end-ADDF (d-ADDF) (SCW / 2PSHS)

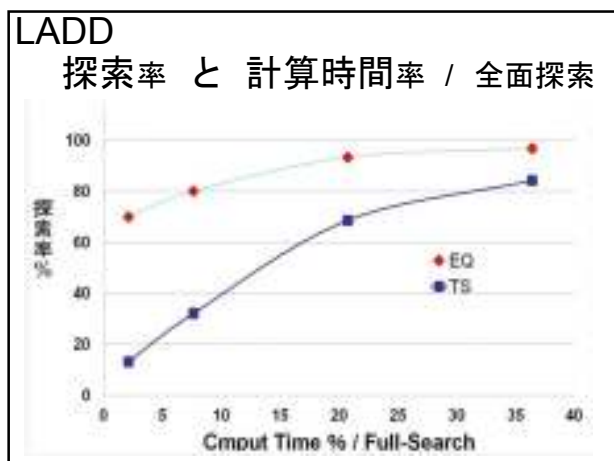
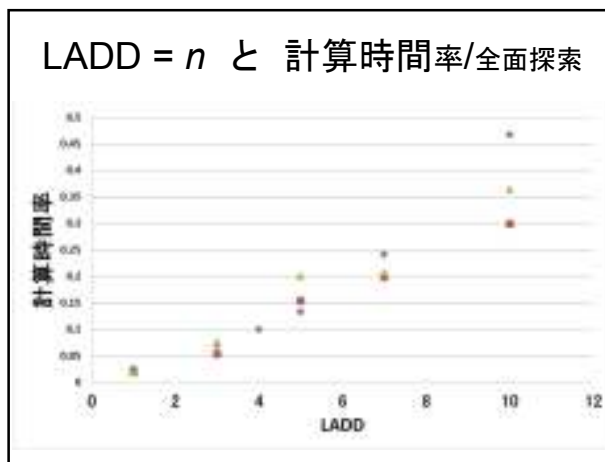
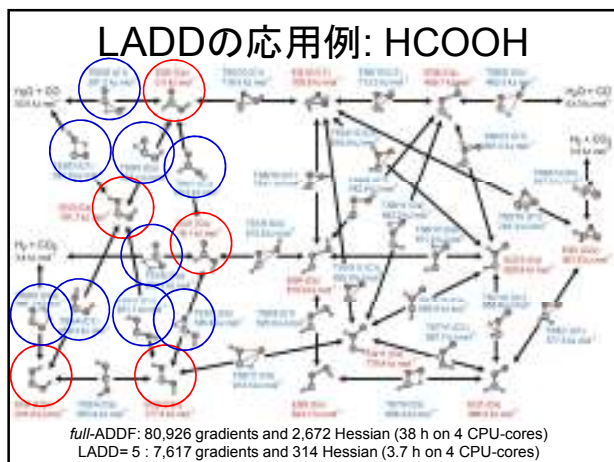
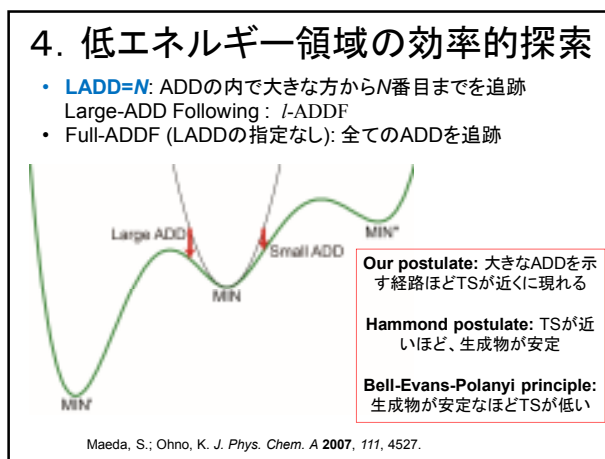
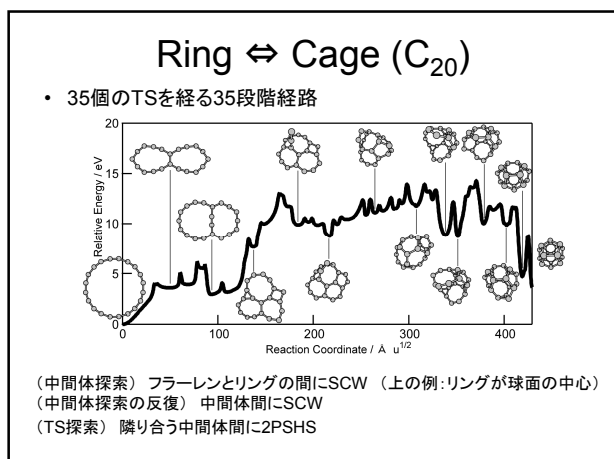


d-ADDF: SCW・2PSHS

- **SCW**: 中間体(EQ)を求める
PES上の極小点は、特定の半径の超球面上の極小点
- **2PSHS**: 隣接した構造間のTSを求める
ADDF経路はTS付近を通過する(球面拡大と同様に)

多段階反応経路を求める手順:

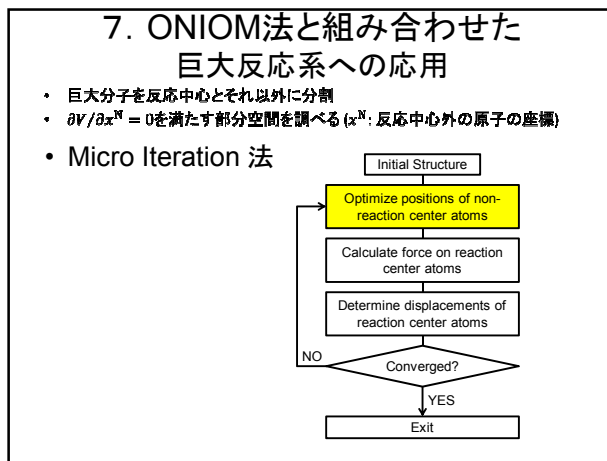
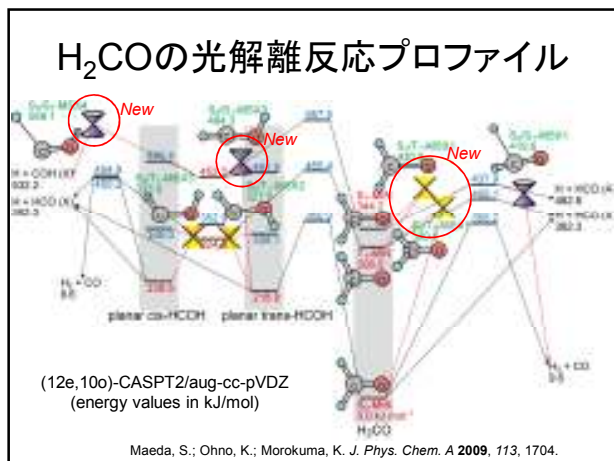
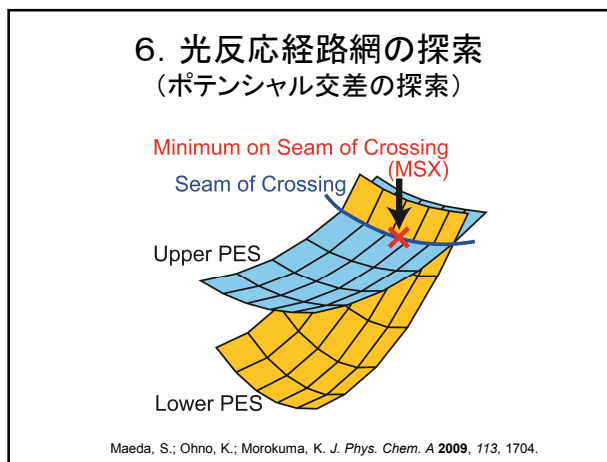
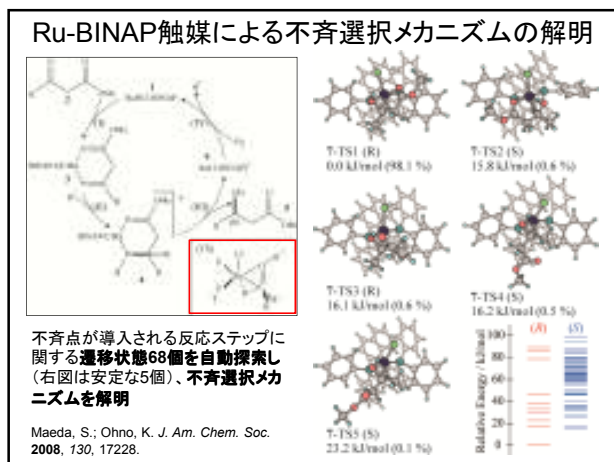
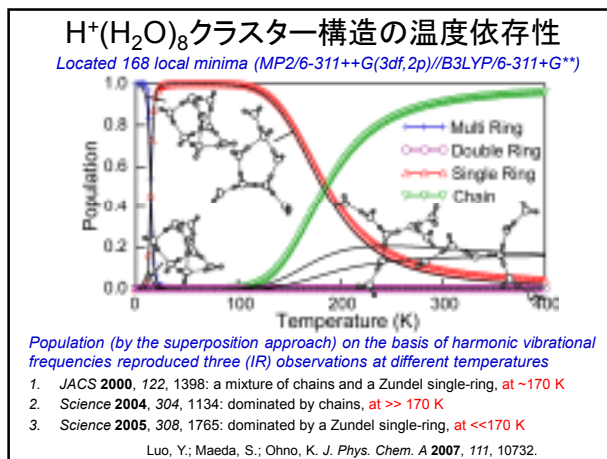
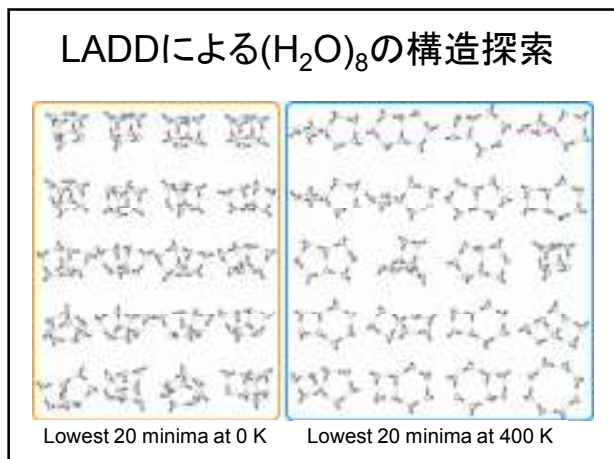
1. **SCW**による中間体の探索
2. **2PSHS**による中間体同士を結ぶTSの探索

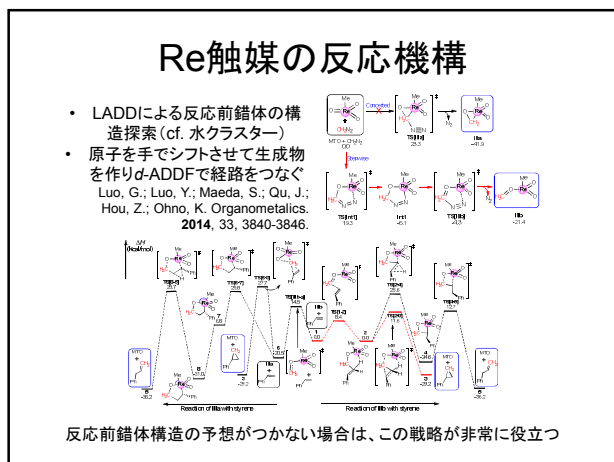
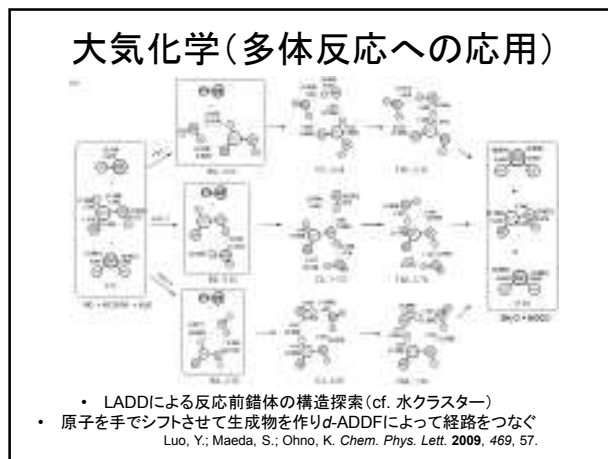
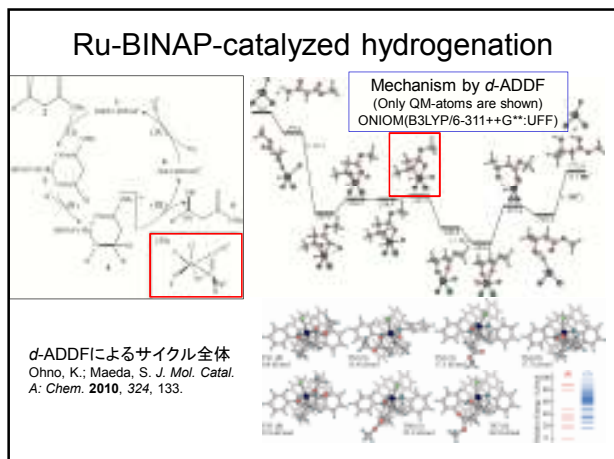


5. クラスタ構造・溶媒和構造の探索

- 他の方法では、力場やポテンシャルモデルを用いる方法が主流
量子論をベースにした系統探索は困難
- GRRMでは、LADD で、量子論レベルの系統探索が可能

LADD は、コンフォメーションサーチにも有力





GRRM関連プログラム開発

プログラム	主な機能	開発者(開発年)
GRRM1.2	非並列GRRM, 2PSHS, SCW, LADD, ONIOM	前田、大野 (2003-2007)
GRRM-Anharmonic Vibration	非調和ポテンシャル構築、非調和振動解析	前田、渡邊、大野 (2005-2008)
GRRM11	並列GRRM, 2PSHS, SCW, LADD, ONIOM/Micro-Iteration, Frozen-Atoms, Bond-Condition, Excited-State (OptX, ModelF)	前田、長田、大野、諸熊 (2007-2011)
GRRM-GDSP	GRRM出力自動解析・可視化	大野 (2009-2010)
WebGRRM	GRRM-Web-Interface	大野 (2010)
GRRM-AFIR	AFIR (人工力誘起分子間反応探索)	前田、諸熊 (2010)
GRRM-DFTB	DFTB版-非並列GRRM	時子山、前田、山門、大野 (2010-2012)
NeoGRRM	GRRM超並列制御	大野 (2012-2013) 渡邊 (2015-2016)
GRRM14	MC-AFIR, GAMESS-Interface	前長大諸 + 原測、武次
GRRM17 ???	SC-AFIR etc.	前長大諸原武+ ???