

# GRRM/ADDF 解説 全面自動探索 大野公一

GRRMプログラムを用いると、各化学式で表される構造と反応経路を全面的に自動探索できます。GRRMプログラムによる全面探索は、GRRM17では、ADDFのほかSC-AFIRでも出来るようになりました。そこで、全構造(EQ)の探索ができたと報告されているBCNOSについて、ADDFで調べてみた結果について、まとめておきます。

● Beraらは、2006年に、乱数で発生させた多数(1000個)の初期構造から構造最適化を行うことで、「BCNOSの構造を全部自動探索して103個の構造を得た」と報告し、未知の構造を予備知識なしに完全に探索するMindless-Chemistryが実現したと主張しています。

(P. P. Bera, et al. J. Phys. Chem. A, 110, 4287-4290 (2006))

● 構造最適化は、「水は低きに流る」ことを利用しますが、「低所」が多数あれば、どこに水滴が落ちるかで行き着く先は変わります。このため、初期構造を各極小点の「流域」に1つ以上発生させないと全極小点を構造最適化で求めることはできません。Beraたちは初期構造を1000個発生させ「全部の極小点を求めた」と宣言したのですが、果たして？

● 2004年発表のSHS/ADDF法を用い、Beraらと同じ計算レベルB3LYP/6-31G\*で、BCNOSについて、全面自動探索を試しました。その結果、SHS/ADDFでは、Beraらの103個より多い、122個の構造(EQ)が得られ、Beraらの「完全に全部の構造を得た」という主張は崩れてしまいました。SHS/ADDFで得られたEQ122個は、[GRRMのWebページ](#)左のパネルに図示されています(図をクリックすると拡大されてみやすくなります)。(K. Ohno, Y. Osada, Prog. Theoret. Chem. Phys. 22, 381-394 (2012)).

● SHS/ADDFでは、122個の構造に加え、430個の遷移状態(TS)を経由する反応経路も探索されましたので、その優位性は明白ですが、本当に122個で全部なのかという疑問がわきます。

● その後何度もSHS/ADDFでBCNOSの全面自動探索を行った結果、120-126個のEQが得られました。全面探索と称しながら、探索される数が変わるのはどうしてでしょうか？これには、ポテンシャル超曲面という、途方も無く膨大な世界を探索することの難しさが関係しています。

BCNOSの5原子のポテンシャル超曲面の次元は、 $3N-6$ という公式に $N=5$ を代入すると、9次元であることがわかります。9次元というのは、われわれの3次元の世界よりも3倍大きな次元をもちます。3次元の場合なら、 $x, y, z$ の各変数の値をそれぞれ10点ずつとって、 $10 \times 10 \times 10 = 1000$ 点調べれば、かなり詳しく調べられますが、9次元の空間を1次元あたり10点ずつとると $10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10^9$ の9乗点(10億点)にもなり、仮に1点1秒で調べられたとしても、10億秒=11574日=約32年もかかってしまいます。

Beraたちの1000個の初期構造からの探索で全部を探索できなかった理由は、9次元の超空間の大きさを「なめてかかっていたから」といえるかもしれません。

● SHS/ADDFではどうなのか？途方も無く大きな超空間をしらみつぶしに探索するのは、ほとんど不可能ですので、SHS/ADDFでは、ポテンシャルの歪みに着目します。極小点付近では、ポテンシャルは、下に凸の放物線の頂点のようになっていますが、反応経路の方向では、ポテンシャルが少しだけ下に歪みます。これが非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion, ADD)で、このADDをたどることで、反応経路を追跡するのがADD-Following (ADDF法)です。極小点から始まる反応経路は、1つとは限らず、一般に多数あり、SHS/ADDFでは、極小点を中心とする超球面を利用して全ての反応経路をたどります。反応経路を極小点から上へと登って行くとやがて、峠のような、上りから下りに転じる場所に着きます。こうして、反応の遷移状態(遷移構造、TS)を見つけ、さらにその先の下って行くと、別な極小点を見つけ出すことができ、極小点からのADDFを繰り返すことで、芋づる式に反応経路のネットワークを全面的に探索できるというのが、SHS/ADDF法の特色です。その手間は、ほとんど無限に大きな超空間を、1点1点隈なく探すのではなく、反応経路沿いに、ポテンシャルの形状を調べるだけですので、有限の手数で済み、たいへん効率的に探索することができるのです。

● SHS/ADDF は、無限→有限の大転換をなしとげる方法で、原理的に「全面探索」を行う方法ですが、「ポテンシャルのわずかな歪み」を利用しますので、現実には、ポテンシャルを調べる際の計算精度や計算過程の影響を受け、誤動作や見落としが起きてしまいます。そういうことは、ポテンシャルがほとんど平坦な場所や高エネルギーの所で発生します。GRRM プログラムには、そうした誤動作や見落としが、できるだけ少なくなるよう、いろいろな工夫が加えられてはいますが、それでも 1 回 SHS/ADDF をやれば、必ず完璧な「正解」が得られるとは残念ながら限りません。つまり、探索数の変動は、非常に高度な計算の並列処理・乱数処理の不確定性と数値計算・自動判定の誤差等によるもので、ポテンシャルの平坦な領域や高エネルギー領域の探索に付随して生じます。これが、SHS/ADDF での探索数が一定しない主な理由です。

● 探索された極小点の数が多いほど、より詳しい探索ができたといつてよいのは当然のことですが、その構造が、異性体といえるかどうかは、詳しく調べてみないとわかりません。EQ と判定された構造でも、原子間が遠く離れていて、化学結合しているといえないケースがあるからです。つまり、探索された構造の中に、フラグメント（原子団）どうしが弱く結ばれたクラスターが含まれていることがあります。クラスターについては、いくつか問題があります。（1）どの程度の距離離れたらクラスターであるとみなすかの判定基準に依存すること。（2）計算レベルを変えると、クラスターの個数は、増えたり減ったりすること。このため、BCNOS の EQ 数に含まれるクラスターの個数は、判定基準と計算レベルによって、変わってしまいます。GRRM のページの左のパネルの図に示された 1 2 2 個の図をよく見ると（図をクリックすると拡大されます）、原子間の結合の棒が途切れているものが、4 つあります。GRRM プログラムの SHS/ADDF では EQ とみなされていても、分子モデルで結合として扱う標準的な原子間距離より遠距離の原子間には、結合の棒が表示されないためです。なお、GRRM プログラムでは、独自の判定基準で、原子間距離が離れすぎたら、それ以上追跡せずに、解離チャンネル(DC)と判定しています。このため、SHS/ADDF による EQ の探索結果には、かなり遠距離まで離れてしまった構造は含まれませんが、解離判定の基準内にあるクラスター構造は、EQ とみなされています。探索中に解離したと判定されてしまうと、その先の探索を進めていけば解離基準内に入る場合であっても、探索されずに終わる可能性があるため、探索される EQ 数に、ばらつきが生じる原因の 1 つとなっています。

<SHS/ADDF による BCNOS 自動探索の計算時間の比較> 計算レベル：B3LYP/6-31G\*

GRRM1.2	2core	3888.0 時間 (162.0 日)
GRRM17	16core	251.4 時間 ( 10.5 日)
GRRM17/MPI	240core	87.4 時間 ( 3.6 日)
GRRM14/NeoGRRM	256core	59.3 時間 ( 2.5 日)
GRRM-Basic	240core	59.7 時間 ( 2.5 日)

現在は、SHS/ADDF を用いて、BCNOS の全面自動探索が、数日程度でできます。

● 得られたクラスター構造の妥当性の評価に、かなりやっかいな問題があります。結論からいうと使用した計算レベルが、クラスター構造を正しく出す精度を備えたものであれば、信用できますが、もしもクラスター構造を適切に出すだけの信頼性がない場合には、ニセモノである可能性が高くなってしまいます。上に出てきた、BCNOS を B3LYP/6-31G\*で探索した場合には、残念なことに、遠距離で弱く結ばれたクラスター構造の信頼性は、あまりありません。これは、密度汎関数(DFT)法では分散力が評価されないからです。GRRM/ADDF では、こうしたことを考慮して、標準的な使用条件では、解離判定基準によって遠く離れたクラスター構造が出にくくなっています。

● GRRM17 に搭載された全面自動探索法には、SHS/ADDF のほかに SC-AFIR があります。SC-AFIR には、非常に優れた特徴がたくさんありますが、その特徴をよく理解して利用する必要があります（参考文献、S. Maeda, et al., J. Comput. Chem. 39, 233-251 (2018)）。SC-AFIR の利用に関する質問は、[AFIR の Web ページ](#)から開発者に問い合わせることができるようになっています。