

GRRM 誕生十周年記念解説

「GRRM に基づく反応経路自動探索」

NPO 量子化学探索研究所 理事長・所長 大野 公一

コンピュータによる反応経路の自動探索といわれているものには、既知の情報をベースにして、段階的な反応経路を探り当てるものがあります。このような既存の反応経路自動探索法は、文献や種々のデータベースなどの既知情報や従来の研究成果をまとめた経験則などに基づいて、可能な（既に得られている情報の範囲内で可能な）反応経路をコンピュータで自動的に探し出すアプローチであり、人類に既に知られている情報を組み合わせて目的の反応ルートを探索するものです。したがって、全く未知の反応素過程を含むような反応経路を見つけ出すことは対象外です。目的物質を合成する反応経路を知るために、既知の情報をベースにして、コンピュータで自動探索するツールは、米国化学会などで開発しており、たいへん有益なものです。しかしながら、まだまったく誰も知らない反応過程を経ないと合成できない反応ルートは、このような既知情報に依存する探索では、決してみつかることはできません。

これに対し、GRRM プログラムによる反応経路自動探索は、量子化学の予言性に基づくものです。これまで、まったく知られておらず経験や直感でもとてもひねり出すことのできない反応経路や化学構造を、量子化学計算で得られるポテンシャル表面を解析することで、自動的にみつけだすことができる場所に、その著しい特色があります。GRRM プログラムは、理論的なポテンシャル表面を直接の探索対象としますので、まだ誰もみつけていなくても、ポテンシャル表面上に存在する反応ルートを、自動的に探し出す能力をもっています。

そこで、従来からのデータベースに基づく検索技法に、GRRM で見つけ出す理論探索を加味すると、既知から未知へと対象が拡大し、非常にアクティブな探索が可能になります。

GRRM の能力は、利用するポテンシャル表面の精度で決まるため、量子化学計算で使用する計算レベルに依存しています。十年以上前には、量子化学計算（第一原理計算）の精度が不足していて、ポテンシャル表面の探索で未知の化学反応や化学構造を見つげ出すには、頼りない面がありましたが、最近の理論化学・量子化学の進歩は目覚ましく、急激に理論計算・量子化学計算（第一原理計算）で得られる結果の信頼性が高まってきました。シュレーディンガー方程式の厳密解を得る方法も開発され、理論計算・量子化学計算（第一原理計算）の信頼性・予言性が益々向上していく時代が到来しました。いまや、既知情報によらずに、理論的に化学反応経路や化学構造を自動探索できる時代になったといえることができます。

理論計算・量子化学計算（第一原理計算）に基づいて、個々の化学組成に対し、全く予備知識なしに自動的に化学反応経路を探索する方法を搭載しているのは、GRRM プログラムだけです。2004年に東北大学で誕生し、その後発展を続けている GRRM プログラムを使うことによって、新しい化学の世界の扉を開き、未知の化学の開拓を楽しんでいただければ幸いです。

なお、量子化学の予言性を利用して、未知の情報を予備知識なしに探り当てることのできる可能性は、GRRM を用いなくてもあり得ます。サイコロを振るように乱数を発生させて原子の

集団の初期構造を自動生成し最適化して得た構造をもとにして、獲得された構造間の反応経路を GRRM 以外の手法で試行錯誤的に探して未知の構造に辿りつく可能性はありえます。非常に優れた巨大なコンピュータ駆使して、このような手法で未知の化学反応や化学構造を調べる試みは、過去にも行われましたし、現在も行われているだろうと思います。ただし、このような、いわば力任せの方法では、GRRM プログラムに搭載されている ADDF や AFIR に相当する機能が使われていないため、GRRM プログラムではじめて明らかにされた反応経路の探索結果を凌駕するような成果は、いまだに報告されておりません。

部分的な情報がわかるだけでもよければ、あらかじめわかっている 2 つの構造の間に両者と直接結ばれる遷移構造があると仮定してその反応経路を調べる方法や、なんらかの方法で遷移状態の構造を推定しその近傍に遷移構造があるかどうかを調べる方法などで、反応経路の探索は、多くの研究者によって、ルーティン的に行われています。仮定や推定がよければ、目的を達することができる可能性があります、このような手法では、まったく予想もつかないことまで発見することはできません。

従来から、既存の方法を駆使して、多くの人たちが、理論計算・量子化学計算（第一原理計算）に基づいて反応経路を調べてきましたが、既知情報や経験や直感をうまく活用するか、運がよくない限り、十分信頼できる成果を得ることが難しく、なんとかある程度納得できそうな成果で満足してきたというのが実情です。こうした研究者の悩みは、苦勞して得た成果が、本当に一番よい反応経路なのかどうか確信がもてず、ほかにもっとよい反応経路があるかもしれないという不安にいつもさいなまれることでした。しかし、そのような悩みや不安は、GRRM プログラムを用いれば解消します。GRRM プログラムは予備知識や経験や勘に頼らずに、自動的に反応経路を調べ上げてくれるからです。

GRRM プログラムによって、多くの優れた研究者たちが精力的な研究の成果として長期間かけて結論付けた触媒サイクルを非常に短時間に自動探索できたり、ほとんど定説となっていた光化学過程が実は「正解」ではなくもっとよい合理的な光化学機構が存在することが明らかにされたり、GRRM プログラムの威力が発揮された成果は既に多数得られています。GRRM プログラムは、まだ国内のユーザが半数以上を占めますが、既に内外の 150 のグループで利用されており、開発者以外の研究成果も急激に増えつつあります。

このように優れた GRRM プログラムの機能を、Gaussian や GAMESS などの電子状態計算プログラム中に組み込んで欲しいという要望が多々あります。もちろんそのようにしても GRRM の開発になんの支障も生じないなら、それもよいかもしれません。でも、ちょっと待ってください。GRRM プログラムの基本機能は、電子状態計算にどのようなものを用いるかに支配されてはおりません。むしろ、GRRM プログラムは、どんな電子状態計算プログラムに対しても対応可能な特徴をもっています。最新の GRRM14 では、G09/G03、Molpro、に加えて GAMESS でも利用できるように機能が拡張され、任意の電子状態計算プログラムとも接続して使うことができるように、適応力が大幅に増進しました。

現在の GRRM プログラムは 1 つの計算機（計算ノード）内の cpu(コア)だけを利用する仕様になっていますが、計算機（ノード）の壁をまたいで多数の cpu(コア)を利用して探索を行う新しい version の開発が進んでいます。GRRM プログラムはこれからも進化を続けます。