

## 効率的な分子の局所安定構造探索法の開発：MSMC 法

伊丹崇裕、○安倍朋弘、中井浩巳

早稲田大学先進理工学研究科(〒東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】通常、化学反応は多くの中間体を経て生成物へと至るため、反応素過程の議論にはそれらすべての中間体に関する情報を得ることが必要である。分子軌道法や密度汎関数理論などの第一原理計算の利点のひとつに構造最適化が挙げられ、これにより不安定中間体に対する分子構造も求めることができる。一般的に第一原理計算による局所安定構造探索では、実験値や化学的な直感によって構造の初期値を入力し構造最適化することで分子構造を決定している。しかし、この方法では得られる結果が初期値に大きく依存するため、すべての局所安定構造の探索には試行錯誤が要求される。そこで本研究では、分子組成が与えられれば自動的にすべての局所安定構造を探索できる新規なアルゴリズムを提案することを目指した。

【方法】局所安定構造探索のための理論的手法として、分子シミュレーションの分野ではモンテカルロ(MC)法[1]が広く用いられている。しかし、この方法では一度エネルギー曲面上の停留点に達するとエネルギー障壁を越えることができずその停留点付近に留まる可能性がある。また、一般にエネルギーは近いが複数の局所安定構造を区別することが困難である。さらに、エネルギー曲面の全領域を探索するためには膨大なステップ数を必要とするために、第一原理計算と組み合わせたシミュレーションは現実的ではない。そこで本研究ではこれらの MC 法の欠点を克服するために、分子類似性の概念[2]を導入した。今回用いた類似度評価関数は、分子構造の情報のみから決定される TANIMOTO 係数をより汎用性ある関数に修正した次式の表式である。

$$S_{\alpha\beta} = \min \left( \frac{|\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha}| |\mathbf{r}_{i\beta} - \mathbf{r}_{j\beta}|}{|\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha}|^2 + |\mathbf{r}_{i\beta} - \mathbf{r}_{j\beta}|^2 - |\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha}| |\mathbf{r}_{i\beta} - \mathbf{r}_{j\beta}|} \right) \quad (1)$$

ここで、 $i, j, \alpha, \beta$ は化合物  $i, j$  に含まれる  $\alpha, \beta$  個目の原子を示す。この評価関数を用いることで既知の局所安定構造付近の再探索を回避できる。詳細なアルゴリズムは、本講演にて説明する。

【結果】本手法の有用性を検証するために、既に局所安定構造について十分な議論が行われている  $\text{H}_2\text{CO}$  分子に適用した (Fig. 1)。計算方法は HF/6-31G\*\* である。MC ステップを重ねることで SP1, SP2, SP4, SP3 という順に安定構造が求まっていることがわかる。また、図中の口印は既知の安定構造と類似と判断されたことを示している。このように本手法を用いると、局所安定構造付近に留まることを防ぎ、効率的にすべての局所安定構造を探索することができることが示された。講演では、他の応用例についても紹介する。また、第一原理計算手法の依存性についても言及する。

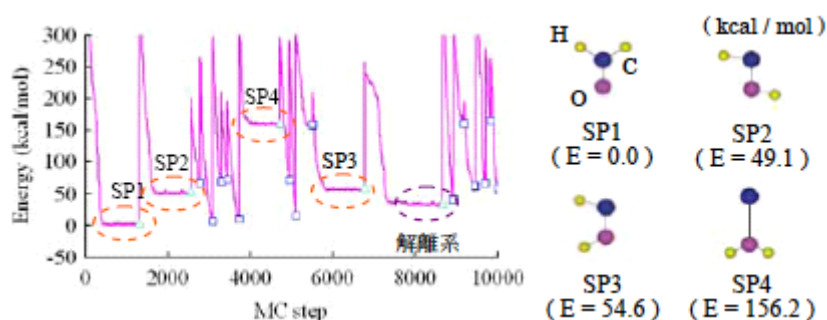


Fig. 1.  $\text{H}_2\text{CO}$  分子のシミュレーション結果

[1] B. A. Berg and T. Neuhaus, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 9.

[2] P. Willett, *Biochem. Soc. Trans.* **31** (2003) 3.