

改良 Basin-Hopping 法を用いた反応中間体の構造探索  
(東大院工<sup>1</sup>, 京大触媒電池<sup>2</sup>) ○ 今村 友信<sup>1</sup>, 牛山 浩<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

Structure search for reaction intermediates using revised basin-hopping method  
(Graduate School of Engineering, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>2</sup>)

○ Tomoshi Imamura<sup>1</sup>, Hiroshi Ushiyama<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

### 【背景と目的】

微視的な反応経路の解明は、材料設計の観点から重要である。しかしながら、不均一触媒の反応のような大規模な系の反応経路を明らかにするためには、適切なモデル化と多くの計算資源が必要とされる。したがって、大規模な系の反応を効率的に扱うための、系統的な反応経路を探索する手法の開発が求められる。

反応中間体のサンプリングにより反応経路の解明を目指すというアプローチが、Kim ら(2014)[1]によって報告されている。反応中間体の構造を Basin-Hopping 法によりサンプリングし、個々の構造をその類似性に基づいて結ぶことで、尤もらしい反応経路を提案する。遷移状態構造を陽に探索せず、局所最適化構造のみの探索であるため、比較的高速な計算が期待できる。更に、提案された反応経路に対して、NEB 法などを用いることで素過程の活性化障壁を計算できる。

本研究では Basin-Hopping 法を改良し、より大規模な系に適用可能な反応中間体の探索手法を開発することを目的とする。

### 【手法】

基本的な Basin-Hopping 法の枠組みを図. 1. に示す。既往の手法[1]は分子系をフラグメントに分割することを前提としており、フラグメント化の方法によって結果が大きく変わることがあると報告されている。

改良 Basin-Hopping 法では、新たな構造を作成する過程に次のような手法を採用することで、フラグメント化を行わずに大域的な探索ができるようにした。

$a_{ij} = 1$  (if  $r_{ij} < r_0$ ),  $0$  (otherwise)なる隣接行列に基づき定義される分子グラフを考える。(  $r_{ij}$ : 原子  $i$  と原子  $j$  の距離,  $r_0$ : 原子種に依存したパラメータ) この分子グラフに対して、系が 2 つのグラフに解離するように、乱数に基づき適当な辺を切断する。解離した 2 つのグラフの中から適当な原子の組を選び、新たな辺で接続することで、新しい構造を作成する。

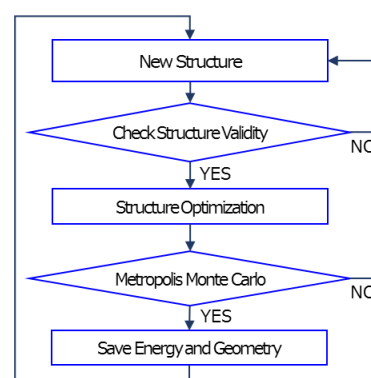


図.1. Basin-Hopping 法の概要

### 【結果と考察】

改良 Basin-Hopping 法を、 $\text{CH}_3\text{NO}$  分子の異性体探索[2]に適用した結果を示す。

計算条件は次の通りである。計算レベル DFT/B3LYP/cc-pVDZ, 温度  $T=300\text{K}$ . エネルギー計

算には Gaussian09 を用い、構造最適化には BFGS 法を用いた。1 辺が 3Å の立方体内に乱数を用いて原子を配置することで初期構造を作成した。

改良 Basin-Hopping 法によるサンプリング過程のエネルギー変化と、対応する平衡構造[2]を図. 2. に示す。初めの 20 回のイテレーションで最安定な 4 構造がサンプリングされている。比較的少ないイテレーションで複数の安定な平衡構造をサンプリングできることを示している。一方で、全 50 回のイテレーションの過程で 1 度もサンプリングされない構造が 4 種類ある。これは、同一の構造をサンプリングしたり、必要以上に高いエネルギーの構造をサンプリングしたりしており、十分に配位空間を探索できていないためと考えられる。

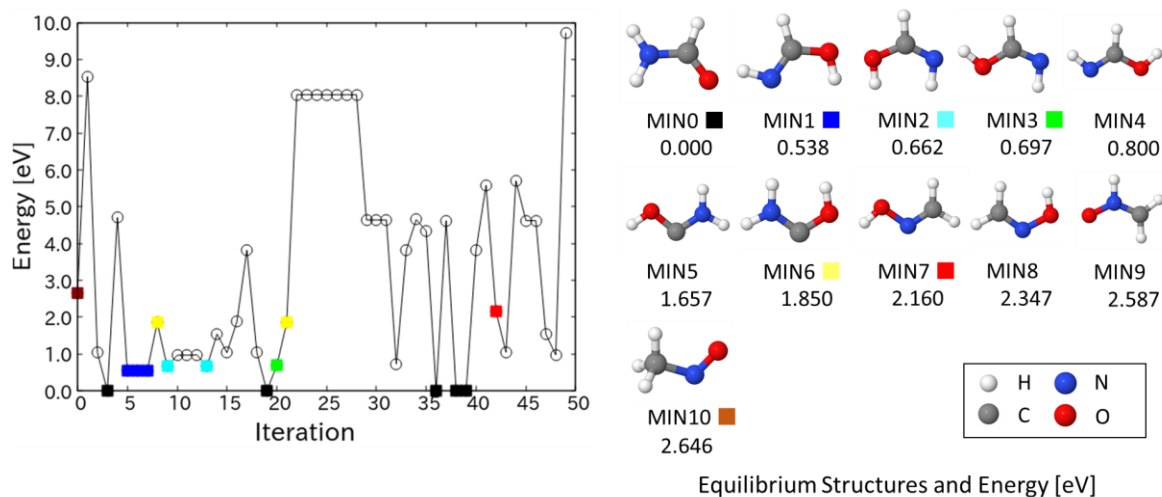


図. 2. CH<sub>3</sub>NO 分子の異性体のサンプリング過程

左: ステップごとのエネルギー変化, 右: Ref.[2]で報告された平衡構造

エネルギーと構造の対応を, ■印で示した. MIN4, MIN5, MIN8, MIN9 はサンプリングされなかった。

このように、Basin-Hopping 法は本質的に無作為な探索のため、同一の構造を複数回サンプリングしたり、反応とは無関係な構造をサンプリングしたりする。SPRINT 座標系[3]の空間内で、始状態および終状態に近い構造を優先し、既にサンプリング済みの構造を避けるような、ペナルティ関数を導入する。SPRINT 座標[3]は分子の隣接行列の固有ベクトルに基づき定義される。同一原子種の並べ替えに対して同じ座標値をとるため、分子構造を特徴づけるのに有用な指標であり、MTD シミュレーションなどへの適用が報告されている。

ペナルティ関数に基づき新たに作成した構造のスクリーニングを行うことで、重複したサンプリングを避け、探索空間を削減できると考えられる。SPRINT 座標系によるスクリーニングを導入した結果は、当日に報告する予定である。

## 【引用文献】

[1] Y. Kim *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**(6), 2419 (2014)

[2] S. Maeda *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.*, **115**, 258-269 (2015)

[3] A. Sadeghi *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **139**, 184118 (2013)