

化学反応空間の可視化に対する次元縮約法の影響： 主成分分析と古典的多次元尺度構成法

¹北大院理, ²北大WPI-ICReDD ○堤 拓朗¹, 小野 ゆり子², 武次 徹也²

【序】 固有反応座標 (IRC) は遷移状態構造 (TS) から出発し、2 つの安定構造 (MIN) へ到達する最小エネルギー経路として定義され、化学反応素過程に対応する[1]。反応経路自動探索 (GRRM) 法は IRC の系統的探索を可能にし、多数の IRC で構成された反応経路地図の概念を創出した[2]。しかし、反応経路地図は高次元座標空間における IRC ネットワークに対応するため、MIN や TS、IRC 経路の相対的な位置関係を反映するような低次元空間を構成することは難しかった。

近年我々は、次元縮約法に基づく「反応空間投影法 (ReSPer: Reaction Space Projector)」の開発に取り組んできた[3,4]。本手法は、任意の参照構造群に対して次元縮約法を適用することで、高次元空間における構造間距離を再現するような座標軸を抽出する。よって、反応経路地図を構成する分子構造群を参照することで、少数座標軸により定義される低次元反応空間を構築することができる。これまで我々は次元縮約法として古典的多次元尺度構成法 (CMDS) を利用してきた。CMDS は主成分分析 (PCA) と同じ線形次元縮約法であるが、座標軸に沿った特徴量を分子構造変化に逆変換できないといった欠点がある。したがって、これまで多くの研究者が PCA を化学反応解析へ応用してきたが、CMDS と PCA の性能について比較した研究は報告されていない。本研究では、CMDS と PCA に基づいた ReSPer 解析により化学反応空間の可視化における両者の違いについて検討する。

【結果・考察】 マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応に関する IRC[3]と金 5 量体のグローバル反応経路地図[3,4]を解析した。前者は GAMESS プログラムを用い、B3LYP/6-31G**レベルで計算した。後者は GRRM プログラムを用いて IRC 探索を行った。電子状態計算は Gaussian プログラムを用い、PBE/LanL2DZ レベルで実行した。Fig. 1 は金 5 量体のグローバル反応経路地図の可視化結果であり、5 個の MIN (□)、14 個の TS (○) を含む 14 本の IRC で構成されている。ReSPer-CMDS はすべての IRC ネットワーク構造が保持されているのに対し、ReSPer-PCA は IRC を連結できず、ネットワーク構造を再現できていない。これは、PCA は構造間類似度を計算する際に、すべての参照構造群の分子配向をある 1 つの代表構造に対して揃えざるおえないことに起因している。以上のことから、複数の素反応過程を含むような参照構造群においては PCA よりも CMDS の方が適していることが明らかになった。発表当日は低次元反応空間や特徴量再構築の観点から ReSPer-CMDS と ReSPer-PCA を比較する。

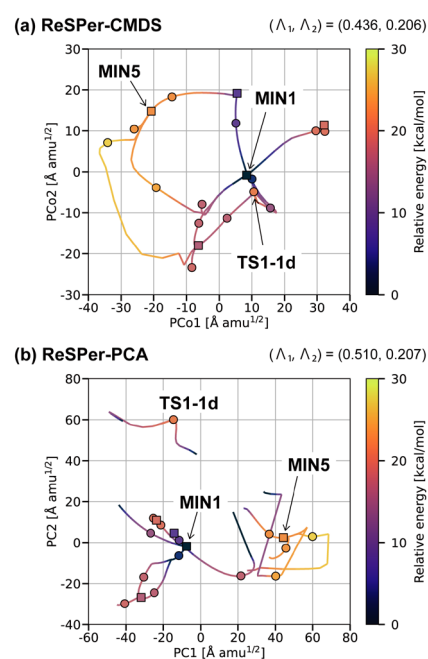


Figure 1. Global reaction route map of Au₅ defined by (a) ReSPer-CMDS and (b) ReSPer-PCA.

[1] K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 4161.

[2] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.

[3] T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, 14, 4263.

[4] T. Tsutsumi, Y. Ono, T. Taketsugu, *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 11734.