

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：33910

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K18723

研究課題名（和文）化学反応経路網を理解するための新しい数学技法の開発

研究課題名（英文）Towards new mathematical tools for understanding chemical reaction networks

研究代表者

荒井 迅 (Arai, Zin)

中部大学・創発大学院・教授

研究者番号：80362432

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：量子化学における反応ネットワークを可視化し理解するための、数学的なフレームワークの構築を試みた。代表者らにより開発された、多次元尺度法を用いて反応経路のデータを低次元化する手法をさらに改良し、反応経路の軌道のデータを動的にネットワーク内に配置する手法を得た。また、同変モース理論の一般化として、群作用を持つ力学系に対する同変コンレイ指数理論を展開した。これを複素力学系に応用することにより、2次写像やエノン写像などの基本的な複素力学系のジュリア集合の位相的な性質を導き出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、研究者の経験と直観によっていた、量子化学計算の可視化に対して、数理的に明確な方法によるアプローチが確立された。これにより、詳細な反応軌道のデータを、化学的にも数学的にも自然にグラフ内に埋め込むことができるようになり、反応自体のより深い理解に繋がるものと期待できる。同変コンレイ指数理論を展開して複素力学系に応用した成果についていうと、この結果は、複素力学系に限定したのではなく、群作用がある力学系に対して一般的に適用できると期待され、対称性のある力学系の分岐理論など、将来のさらなる応用に繋がる可能性を持っている。

研究成果の概要（英文）：We have developed a mathematical framework for visualizing and realizing quantum chemical reaction networks. Following our recent work to reduce a dimension of a set of reference structures along the intrinsic reaction coordinate by a classical multidimensional scaling approach, we proposed the method to project on-the-fly trajectories into a reduced-dimension subspace determined by the network. By extending the equivariant Morse theory, we have also developed an equivariant version of the Conley index theory for dynamical systems with a group action. It is then applied to the study of complex dynamical systems and used to prove the topological properties of the Julia set of the quadratic map and the Henon map.

研究分野：数学

キーワード：反応経路網 同変モース理論 コンレイ指数 計算トポロジー グラフ理論

1. 研究開始当初の背景

本研究の構想に至った直接の契機は、申請者が北大に在籍していた際に、化学系の研究室の研究交流において、量子化学計算の可視化について相談を受けたことである。研究者の経験と直観に頼っていた可視化を数理的な手法を用いて改善したいという相談であった。この問題は多次元尺度構成法を用いたグラフの埋め込みにより成果が得られ、共同研究に発展したが、同時に数学的にはまだ発展の余地があることがわかった。そこで残された問題の研究を進めることで量子化学計算に貢献し、さらに数学として面白い問題を掘り起こそうと考え、本研究の構想に至ったものである。

研究代表者は数学を専門とするが、本研究の開始までに科学研究費で本研究と関連する力学系の研究を幾つか行っている。若手 (A) (H23-H26, 代表) では、力学系の構造安定性を証明するアルゴリズムや、モース理論の拡張であるコンレイ指数などのトポロジーの技法により力学系の大域的構造を解析する研究を行なった。また継続する基盤 (C) (H27-H29, 代表) においては、力学系をグラフ表現により調べるアルゴリズムを情報理論的な側面から解析しており、これらの研究が本研究の力学系的な側面の基盤となる。

また、JST さきがけ(H19-H22, 代表)や JST CREST (H22-H27, 主たる共同研究者) などの JST のプロジェクトではより応用を志向した研究を進めた。特に CREST では、流体力学で重要な渦構造の位相的な特徴づけに力学系やカオス理論を応用する研究を行なった。有向グラフによる離散化の技法を通して、グラフクラスタリングなどの情報理論の成果を流体力学の研究に導入し、それにより、流れ場のデータから高速に渦構造の特徴を抽出するアルゴリズムも構築した。これらの研究は本申請の提案する研究の計算面や応用面での基盤となる。

2. 研究の目的

本研究は量子化学計算で得られた反応経路網のデータを可視化し、またその幾何構造を理解するための、数学的な裏付けのある手法を構築することを目的とする。

近年の計算機やアルゴリズムの進化により、第一原理計算(化学的な仮定を置かず真面目に電子状態を計算する手法)を用いた化学反応の研究が飛躍的に拡大している。しかし、得られるデータは分子構造の配位を記述する高次元空間の情報であり、反応について理解するためには、何らかの方法で低次元空間に落としこむ必要がある。ところが、この部分の数学的理論はまだ未発達で、化学者が経験に基づき手動で行っている状況であった。また、化学反応を理解するためにはポテンシャル曲面の構造が重要であるが、一般的な手法では、曲面の構造を少数の着目する変数で記述し、着目していない方向の情報はポテンシャルの最小値を取るなどの縮約をおこなっている。計算量の爆発を防ぐために不可避な縮約ではあるが、複数の次元(モード)間に強い非線形な関係がある場合には、正しい構造は期待できない。

そこで、本研究は申請者がこれまでの力学系やトポロジーの研究で用いてきた、

- ・ 同変モース理論やコンレイ指数理論などトポロジーの道具
- ・ それらを計算機上に実装する計算トポロジー理論
- ・ グラフの構造保存埋め込み理論などグラフ理論の道具

などの新しいツールを組み合わせることにより、化学反応経路網を視覚的にも、また幾何学的にもより正しく理解するための技法を構築することを目標とする。またこれにより

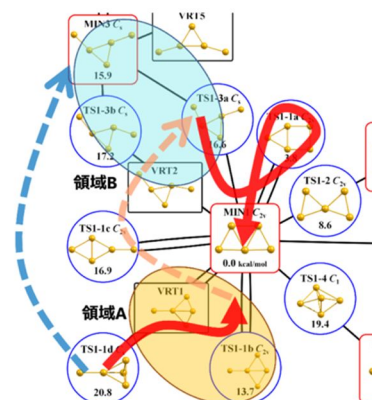
- ・ 反応経路網のグラフのより自然な可視化技術
- ・ 不安定次数の高い構造の存在を予言する手法

などに到達することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、グラフ理論を用いて数学的に自然なグラフを構成する。

金 5 量体の配位に関する予備的な計算の結果を用いて基本的なアイデアを説明する。右図は量子化学的なポテンシャルエネルギーの計算結果を従来の手法で可視化したグラフであるが、自然に起きると期待される反応経路が、グラフ上では不自然なループ状の形状をとったり、遠い領域へと跳躍するような不連続な経路として表示されてしまっている。グラフの頂点をなすのは、金 5 量体が 9 次元の配位空間でとる様々な特徴的な配位であるが、これらを 2 次元平面に落としこんで配置す



る方法が最適化されていないことが原因で、このような不自然な経路が表われたと考えられる。

そこで、我々の提案する手法では9次元配位空間での距離を最大限に保存するグラフを多次元尺度法で構成する。その結果が右図であるが、従来手法で構成したグラフでは起きていた、不自然な反応経路の跳躍が起きず、化学的により自然な配置が得られている。また、この手法で構成した平面グラフとポテンシャルエネルギーの値を組み合わせると、ポテンシャル曲面とその上での分子配置のより自然な可視化が得られる。

この結果は既存手法よりも自然なポテンシャル曲面の理解を与えるものであるが、グラフの各頂点におけるポテンシャルの計算のみに基づく静的なグラフ化であることから、反応をより動的に理解するためには、多次元尺度法を拡張して動的なデータに対しても機能するよういしなくてはならない。

また、数学的に言うと、多次元尺度構成法は本質的に線型の理論であり、複雑な曲面に対しては良い結果を与える保証はなく、第一原理計算を行なった反応経路から遠く離れた領域については有用な情報を与えることはできない。そこで本研究では、この予備的な研究を以下のような手法で発展させる。

まず、 $3N - 6$ 個の変数に対する本来のポテンシャル曲面のトポロジーを可能な限り数学的に正確に把握する。すぐに思い付くのは、関数の特異点とトポロジーを結び付けるモース理論であるが、配位空間には分子の対称性由来の特異点が存在するため、通常モース理論ではなく同変モース理論を使う必要がある。実は、同変モース理論の化学反応への応用が理論的に可能であることは以前から示唆されていたが (Liotard-Rérat, *Theor. Chim. Acta*, 1993 など)、ホモロジー計算の困難のため実際には用いられていなかった。そこで本研究では同変モース理論に必要な計算アルゴリズムを近年開発された計算トポロジーの技法で実装することで、ポテンシャル曲面のトポロジーを記述する基礎理論を構築する。

さらに力学系の研究で開発されたコンレイ指数の接続行列理論を同変モース理論と組み合わせる。接続行列を用いると、既に存在を示している特異点の情報から未知の特異点の存在を結論することができる (最も簡単な場合は「山と山の間には谷があるはず」という観察に対応する)。これにより、配位空間の一部で行なった第一原理計算の結果から、不安定次数の高い構造の存在を予言することが可能になる。第一原理計算で不安定次数の高い構造を直接に探すのは計算量的に困難であるが、この方法ならば間接的に存在を示せる。不安定次数の高い構造は余次元の高い分岐の種となるため、反応を統御する中心的な構造を推定する手法が構築できると期待される。

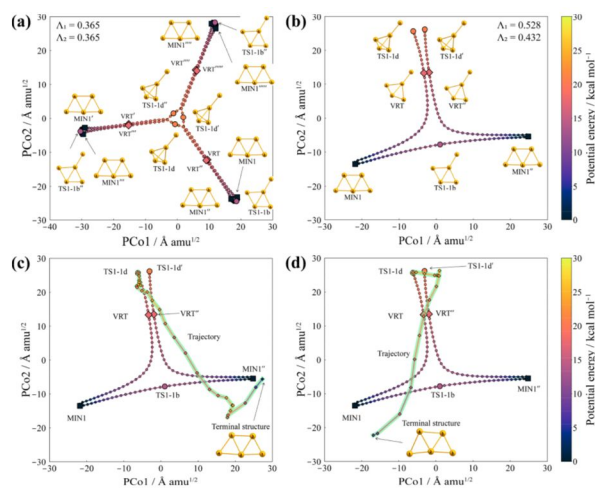
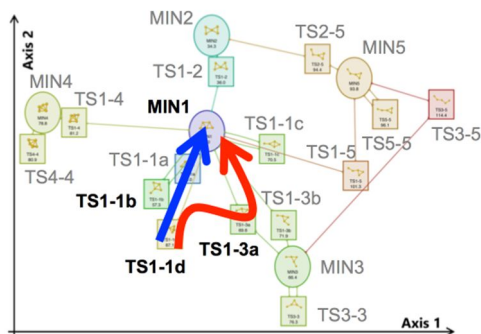
ポテンシャル曲面のトポロジーを把握すると、本研究の出発点である反応経路網のグラフ化でも進展が見込める。高次元に埋め込まれたグラフを、トポロジーをなるべく保ったまま平面に射影する構造保存埋め込み (Shaw-Jebra, 2009) の手法が使えるのである。これにより、ポテンシャル曲面のトポロジーをより正しく反映したグラフを構成することができると期待される。

4. 研究成果

まず、動的なデータに対して多次元尺度法を拡張するという方向性については、静的なポテンシャル計算から構築したグラフに対して、反応途中の経路のデータを差し込めるような数学的手法を開発した。これにより、例えば右図のように、詳細な反応軌道のデータを、化学的にも数学的にも自然にグラフ内に埋め込むことができるようになった。

この成果は *J. Chem. Theory Comput.* に論文として発表されている。

配位空間のトポロジーを同変モース理論により解析するという方向では、頂点数が少なく、手計算が可能な場合に具体的な計算を実行し、今後の研究の基礎となるデータを得た。実際の化学の計算に用いるためには、手計算では実行できない規模の計算を計算機で実行するためのアルゴリズムが必要であり、現在開発を進めているところであるが、計算速度などの問題があり、まだ実用的なアルゴリズムの完成には至っていない。



ためには、手計算では実行できない規模の計算を計算機で実行するためのアルゴリズムが必要であり、現在開発を進めているところであるが、計算速度などの問題があり、まだ実用的なアルゴリズムの完成には至っていない。

さらに、同変モース理論を拡張して同変コンレイ指数理論を展開するという方向についても進展があった。当初の目的であった化学反応系への応用はまだ完成していないが、複素力学系への応用が見出された。具体的には、複素力学系において複素共役の作用を位数が2の群の作用だと思ひ、複素力学系に埋め込まれた実力学系をこの作用の不動点だとみなす。この設定の下で、力学系のジュリア集合に対して定義された、実力学系としてのコンレイ指数、複素力学系としてのコンレイ指数、同変コンレイ指数を比べることにより、1次元の2次写像や、2次元のエノン写像のジュリア集合のトポロジーに関しての新しい結果が得られることがわかった。これらの証明には複素解析的な技法は用いず、力学系の対称性とコンレイ指数の位相的な不変性のみを用いており、従来の研究手法とは大きく異なる手法で成果を得ることができた。

この手法は、複素力学系に限定したものではなく、群作用がある力学系に対して一般的に適用できると期待される。今後は化学反応系への応用もにらみながら、群作用の下での分岐理論など、より一般的な理論への拡張を目指して研究を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tsutsumi Takuro, Ono Yuriko, Arai Zin, Taketsugu Tetsuya	4. 巻 16
2. 論文標題 Visualization of the Dynamics Effect: Projection of on-the-Fly Trajectories to the Subspace Spanned by the Static Reaction Path Network	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 4029 ~ 4037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.0c00018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takuro Tsutsumi, Yuriko Ono, Zin Arai, Tetsuya Taketsugu	4. 巻 14
2. 論文標題 A visualization of the intrinsic reaction coordinate and global reaction route map by classical multidimensional scaling	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Theory and Computation	6. 最初と最後の頁 4263-4270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.8b00176	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Zin Arai
2. 発表標題 Moduli of stability on the first bifurcation curve of the Henon map
3. 学会等名 RIMS Symposium: Recent Developments in Dynamical Systems and their Application
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒井迅
2. 発表標題 On the gradient structure of chemical reactions
3. 学会等名 RIMS研究集会：力学系・新たな理論と応用に向けて
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒井迅
2. 発表標題 化学反応経路網の幾何学的理解に向けて
3. 学会等名 日本応用数理学会2018年度年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Web pape of Zin Arai http://www.is.c.titech.ac.jp/~zin/

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------