

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15224

研究課題名(和文) 相空間幾何学に基づく動力学的反応経路図の自動作成法の開発

研究課題名(英文) Development of automated methods for generating chemical reaction networks based on phase space geometry

研究代表者

水野 雄太 (MIZUNO, Yuta)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：10846348

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、動力学効果を考慮した反応経路図の計算機による自動作成を目指し、相空間幾何学に基づくアルゴリズムを開発した。具体的には、動力学的反応経路図の作成の基礎となるReactive Islandとよばれる相空間構造を分子動力学シミュレーションを利用して効率的に計算するために、(1)Voronoi分割を用いたReactive Islandの効率的計算アルゴリズムや(2)教師あり主成分分析を用いた反応性クラスの低次元射影アルゴリズムなどを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

動力学効果を考慮が不可欠な化学反応の報告例は、有機化学反応から生体内反応まで多数ある。これらの化学反応の反応機構は、分子動力学シミュレーションの結果から発見的に解明されてきた。しかし、このような発見的な研究方法では、重要な反応経路を見落とす可能性がある、反応速度の予測が困難である、などの問題がある。本研究で開発したアルゴリズムは、動力学的反応経路図を作成するための要素技術であり、動力学効果を考慮した化学反応の系統的・予測的研究に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：We have developed algorithms based on phase space geometry, aiming to generate chemical reaction networks taking dynamic effects into account. Specifically, to efficiently compute phase space structures called “reactive islands,” which are the basis for generating “dynamic” chemical reaction networks, we developed algorithms using (1) Voronoi tessellation and (2) supervised principal component analysis.

研究分野：理論化学

キーワード：化学反応動力学 相空間幾何学 非統計的化学反応 Voronoi分割 教師あり主成分分析 Lie正準変換 摂動論 第一原理分子動力学法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

従来の化学反応論では、ポテンシャルエネルギー面の鞍点を通る最小エネルギー経路に沿って化学反応が進むと考える。最小エネルギー経路のネットワークとして反応経路図を描き、各素過程の速度定数を遷移状態理論に基づき計算することで、反応機構や速度・選択性を議論する。現在では、第一原理計算技術の発達と、化学反応経路自動探索法の登場により、最小エネルギー経路に基づく実在系の反応経路図の自動作成が可能となった。この枠組みは化学反応の本質的理解に基づく合理的設計につながると期待されており、反応経路図は化学反応を系統的に理解・予測・制御するのに不可欠な学術的基盤となっている。

しかし、最小エネルギー経路に基づく“伝統的”反応経路図には、原理的な欠点がある。それは、動力学効果(分子運動の効果)を表現できないことである。

動力学効果の考慮が不可欠な化学反応の報告例は、教科書的有機化学反応から生体内反応まで、枚挙に暇がない。これらの反応に対し、分子動力学シミュレーションの結果から“発見的”に反応機構を解明する現状の方法は、経路を見落とす可能性がある、反応速度の解析的予測ができない、などの問題がある。このような枚挙的・発見的な研究から、系統的・予測的研究へと動力学的化学反応論のフェーズを進める鍵となるのが、相空間幾何学である。

相空間とは、粒子の位置と運動量を軸にもつ空間である。分子の運動の様子は、相空間内の軌跡で表される。相空間構造の観点では、反応物や生成物は相空間内の領域に対応し、遷移状態は両領域を分けるボトルネックに相当する。相空間幾何学の理論によると、相空間内には遷移状態から伸びるチューブ状の構造が存在し、反応するすべての軌跡は必ずこのチューブの内部を通る。この相空間内のチューブが動力学的反応経路である。理論上は、反応チューブのネットワークとして動力学的反応経路図を描くことで、動力学的反応機構や速度・選択性を系統的に予測できると期待される。しかし、第一原理分子動力学シミュレーションと組み合わせて、この理論的枠組みが実在の化学反応系に適用された例はない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、動力学効果を考慮した反応経路図を相空間幾何学と第一原理分子動力学シミュレーションに基づき自動作成するプログラムを開発することである。

3. 研究の方法

本研究では、動力学的反応経路図の作成の基礎となる Reactive Island(RI)とよばれる相空間構造を計算するアルゴリズムを開発する。RIとは、相空間内の超平面による、動力学的反応経路(反応チューブ)の断面のことである。動力学的反応経路図は反応チューブ同士の接続関係の情報から描くことができるが、これはRI同士の重なりとして計算することができる。このRIを分子動力学シミュレーションから効率的に計算するためのアルゴリズムを新規に開発する。

4. 研究成果

(1) Voronoi 分割を用いた RI の効率的計算アルゴリズム

Voronoi 分割という計算幾何学の方法を用いて、分子動力学シミュレーションで得られる分子運動の軌跡から RI を効率的に計算するアルゴリズムを開発した。

RIは反応チューブの断面である。これはすなわち、同じ反応過程を辿る分子運動の軌跡と相空間内超平面の交点の集合から RI が計算できることを意味する。また、RI は島状の構造であり、これを計算するためには RI の境界だけを計算できれば十分である。つまり、RI の島状構造の内部に相当する分子運動の軌跡の計算は省略可能である。提案アルゴリズムは、以上の考えのもと考案された。

提案アルゴリズムは、分子動力学シミュレーションから得られる軌跡のサンプルから Voronoi 分割により RI の幾何形状を近似し、その近似構造の境界上の点を初期条件とする分子動力学シミュレーションにより新たな軌跡のサンプルを追加していくことで、逐次的に RI の境界の近似精度を向上させる。提案アルゴリズムは RI の境界付近の軌跡の計算のみをおこなうことで、ランダムに分子動力学シミュレーションの初期条件をサンプルする場合に比べて、必要な分子動力学シミュレーションの計算量を少なく抑えることができる。

本研究成果に関する論文は、*Physica D* 誌上で出版された。 [*Physica D* 428, 133047 (2021)]

(2) 教師あり主成分分析を用いた反応性クラスの低次元射影アルゴリズム

高次元幾何構造である RI 構造を効率的に推定するために、教師あり主成分分析 (SPCA: Supervised Principal Component Analysis) を用いた反応性クラスの低次元射影アルゴリズムを開発した。

多自由度の化学反応系の RI 構造は高次元幾何構造であり、上記の Voronoi 分割を用いて RI 境界付近の軌跡を重点的にサンプリングするアルゴリズムをもってしても、膨大な分子動力学シミュレーションが必要となる。いわゆる次元の呪いの問題である。

本研究では、RI 計算の基礎となる、相空間内の高次元超平面と分子運動の軌跡の交点の集合を、低次元空間に射影することを考えた。この射影後の低次元空間においても、同じ反応過程を辿る軌跡のサンプル点ができるべく集まって島状の構造をなすことが望ましい。そこで、軌跡の反応クラスを教師データとした SPCA により、反応性クラスを低次元射影するアルゴリズムを考案した。モデル系での数値実験の結果、提案アルゴリズムは、多自由度系における高次元 RI 構造に由来すると思われる、反応性クラスのクラスター様構造を二次元平面上で捉えることに成功した。また、本アルゴリズムは第一原理分子動力学計算と組み合わせて、実在化学反応系への応用もおこなっている。

本研究成果に関する論文のプレプリントは、arXiv 上で公開されている。 [*arXiv*:2403.04128 [physics.chem-ph] (2024)]

(3) Lie 正準変換摂動論プログラムの実装

上記のほか、反応チューブの計算に有用であることが知られている Lie 正準変換摂動論のプログラムを実装した。当該プログラムは、上記の提案アルゴリズムの実装などと合わせて、今後公開する予定である。

本研究で開発・実装したアルゴリズムは、動力学的反応経路図を作成するための要素技術であり、動力学効果を考慮した化学反応の系統的・予測的研究に資すると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yuta Mizuno, Mikoto Takigawa, Saki Miyashita, Yutaka Nagahata, Hiroshi Teramoto, Tamiki Komatsuzaki	4. 巻 428
2. 論文標題 An algorithm for computing phase space structures in chemical reaction dynamics using Voronoi tessellation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physica D: Nonlinear Phenomena	6. 最初と最後の頁 133047
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.physd.2021.133047	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8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuta Mizuno, Mikoto Takigawa, Saki Miyashita, Yutaka Nagahata, Hiroshi Teramoto, Tamiki Komatsuzaki
2. 発表標題 An algorithm for computing phase space structures in chemical reaction dynamics using Voronoi tessellation
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryoichi Tanaka, Yuta Mizuno, Takuro Tsutsumi, Mikhail Tsitsvero, Mikito Toda, Tetsuya Taketsugu, Tamiki Komatsuzaki
2. 発表標題 A Theoretical Study of Organic Reaction Dynamics in a Low Dimensional Space Reduced by Principal Component Analysis
3. 学会等名 37th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, 戸田 幹人, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 教師つき次元縮約を用いた化学反応動力学の相空間構造解析
3. 学会等名 第25回理論化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, チツペロ ミカイル, 戸田 幹人, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 主成分分析を用いた次元縮約法による化学反応動力学の相空間構造の可視化
3. 学会等名 第45回ケモインフォマティクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, チツペロ ミカイル, 戸田 幹人, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 化学反応の特徴を保ちながら効果的に自由度を縮約する手法の研究
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, チツペロ ミカイル, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 主成分分析により抽出した少数自由度におけるハミルトン系の構成
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, チツペロ ミカイル, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 主成分分析による自由度の削減手法の開発 : [1,3]シグマトロピー転移の類似反応を例に
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中 綾一, 水野 雄太, 堤 拓朗, チツペロ ミカイル, 武次 徹也, 小松崎 民樹
2. 発表標題 AFIR法を用いた化学反応における動的効果の研究 : 1, 3-シグマトロピー転移の類似反応を例に
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

その他, 本研究課題の成果に関するプレプリントがarXiv上で公開されている : arXiv:2403.04128 [physics.chem-ph] .

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
研究協力者	田中 綾一 (TANAKA Ryoichi)	北海道大学・大学院総合化学院・大学院生	

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
---------	---------