

## 時間解像度に依存した反応ネットワークの階層的变化とその予測手法の開発

(<sup>1</sup>ジョン・ホプキンス大, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>北大 電子研)

永幡 裕<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 寺本 央<sup>3</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup> ○小松崎 民樹<sup>3</sup>

### Development for predicting hierarchical changes of reaction network in various time-resolutions

(Johns Hopkins Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)

Yutaka Nagahata<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>2</sup>, Hiroshi Teramoto<sup>3</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>2</sup>, ○Tamiki Komatsuzaki<sup>3</sup>

**【序】** 観測する時間解像度によっては素早く進行する反応は見えなくなり、反応過程は単純化されて見える。近年開発された反応経路自動探索アルゴリズム[1]を用いれば、電子状態計算と遷移状態理論を使って反応全体を構成する詳細な素反応を得ることができるが、時間解像度に依存して単純化される反応過程を得るためには、さらなる理論開発が必要である。多段階・逐次的に反応が進行する場合、律速段階に着目し迅速平衡近似や定常状態近似を用いて素過程を単純化する方法がある[2]。反応過程が網目状になった、より複雑な反応過程では、平衡化している部分空間をまとめて一つの状態とみなす一般化迅速平衡近似[3]や、ある種の粗視化が可能かどうかを検証する Exact Lumping 法[4]があるが、与えられた系に対して自然な近似を提示する手法ではない。他方で可視化法として、エネルギー面の地形[5]、平衡でのネットワーク上の律速段階(「反応速度の総和」が最小となるネットワークの分割面) [6]、著者らが開発した平衡分布下での反応のしにくさ[7]などに基づく可視化法が提案されているが、いずれもネットワーク上でのダイナミクスを反映した方法ではない。

**【理論】** 本発表では、観測の時間解像度に応じた見え方の階層を可視化し、第一原理計算と実測結果を橋渡しする解析法を提案する。一次反応の速度式を次のように与える

$$d[X]/dt = M[X]$$

ここで、化学種*j*から*i*への反応の速度定数*k<sub>ij</sub>*に対して、 $M := K - \text{diag}[\mathbf{1}^T K]$ ,  $K := (k_{ij})$ とする。ただし、 $\text{diag}[\mathbf{v}]$ はベクトル*v*を対角成分にもつ対角行列、 $\mathbf{1} := (1, \dots, 1)^T$ である。この式の解は、

$$[X](t + \Delta t) = \exp[\Delta t M] [X](t)$$

と書けるが、 $\exp[\Delta t M]$ は $\Delta t M$ の指数行列であり、時間間隔 $\Delta t$ での遷移確率 $p_{\Delta t}[i|j]$ を成分に持つ行列 $\exp[\Delta t M] = (p_{\Delta t}[i|j])$ であることを示すことができる[7]。本発表では、この行列の列ベクトル成分 $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ に着目する。厳密には、 $\det M \neq 0$ ならば有限の $\Delta t$ に対して全ての $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ は互いに線形独立であるが、 $\Delta t \rightarrow \infty$ で平衡分布 $\boldsymbol{\pi}$ に、またその途中でも $p_{\Delta t}[\cdot | i] \cong p_{\Delta t}[\cdot | j]$ となる $\Delta t$ が存在する。この $\Delta t$ を得るため、 $p_{\Delta t}[\cdot | j]$ の対(ついで)に対して次の様な類似度を表す関数 $f_{ij}(\Delta t)$ を定義する:

$$f_{ij}(\Delta t) := \max_k \max \left\{ \frac{p_{\Delta t}[k|i]}{p_{\Delta t}[k|j]}, \frac{p_{\Delta t}[k|j]}{p_{\Delta t}[k|i]} \right\}$$

$f_{ij}(\Delta t) = 1 + \varepsilon$ となる時間間隔を $\Delta t_{ij}^\varepsilon$ (注:  $\Delta t_{ij}^0 = \infty$ )とする。この $\varepsilon = 0.1$ における類似性を、 $\Delta t$ を増やすにつれて二体間類似度が全て閾値以下になった集合を順にまとめるアルゴリズムで拡張し、観測される

化学種の集合 $V^{(k)} := \{s_1^{(k)}, \dots, s_{n-k}^{(k)}\}$ とその時間スケールの組の列を得た。この時の遷移確率は、次の式

$$p_{\Delta t} \left[ s_j^{(k)} \middle| s_i^{(k)} \right] := \frac{\sum_{l \in S_j^{(k)}, m \in S_i^{(k)}} p_{\Delta t}[l|m] \pi[m]}{\sum_{m \in S_i^{(k)}} \pi[m]}$$

を使って求め、これを用いて一般化迅速平衡近似が可能かどうかを得られた階層で検証した。

**【結果と考察】** 本方法を、計算レベル CCSD(T)/jun-cc-pVTZ//M062X/6-311+G(2d,p)で GRRM 法を用いて得たアリルビニルエーテルの Claisen 転位反応における異性化反応ネットワークに適用した。結果を図1に示す。縦軸が各化学種の構造番号、横軸が観測時間間隔、(a),(b),(c) はそれぞれ平衡、2状態、3状態とみなせる階層の時間間隔の最小値を示す。図2に構造番号、分子構造、階層(円弧)を並べて示した。解析した結果、(b)では一般化迅速平衡近似が良い近似値を与えるが(c)ではそうではないことを縮約した遷移確率行列を速度式の係数行列に戻し比較することで確認した。階層をなしている構造番号①から⑤、⑥から⑩、⑪から⑮が類似した(つまり安定な)部分構造を持つことを、内部座標を比較することで示すことができた。

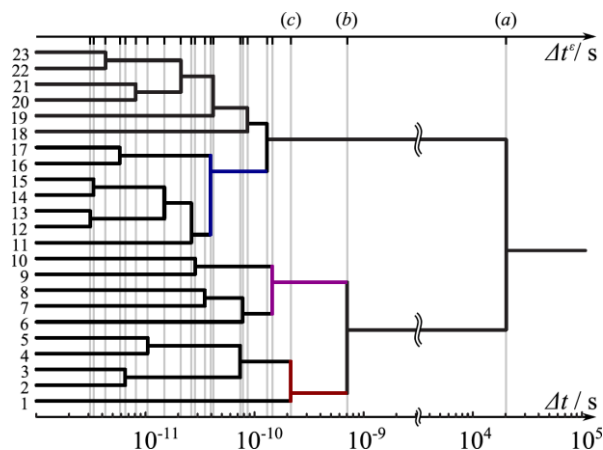


図 1 得られた階層とその時間間隔

開発したアルゴリズムは、4倍精度以上での対称行列の対角化計算 $O(N^3)$ が必要で、ここに最も計算コストが掛かる。既に5万次の対称な正方行列の対角化が128コア6時間(20813秒)で得られたという報告[8]があり、電子状態計算から得られる反応経路のノード数(多くても数千)を十分に上回っていることから、実際の化学反応に応用可能な手法と考えている。今後は計算パッケージを開発し、さらに類似部分構造の列挙アルゴリズムを開発することを計画している。

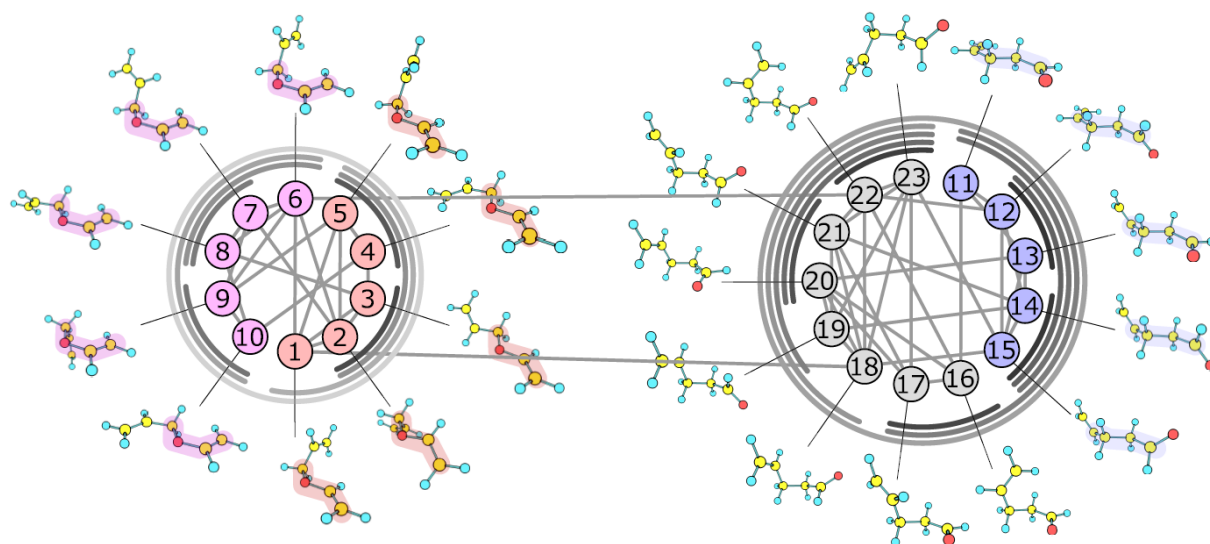


図 2 AVE クライゼン転位反応の構造番号、構造、階層、反応経路

### 【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [2] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 10th ed. (OUP Oxford, 2014)
- [3] M. Rae and M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **81**, 436 (2004).
- [4] J. Wei and J. C. W. Kuo, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **8**, 114 (1969).
- [5] O. M. Becker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **106**, 1495 (1997).
- [6] S. V. Krivov and M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 14766 (2004).
- [7] YN, S. Maeda, H. Teramoto, T. Horiyama, T. Taketsugu, and T. Komatsuzaki, *J. Phys. Chem. B* **120**, 1961 (2016).
- [8] <http://ccse.jaea.go.jp/ja/download/software.html>