



Title	Topological Descriptors and Comparative Frameworks of Reaction Route Maps
Author(s)	村山, 武来
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16868号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16868
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99713
Type	doctoral thesis
File Information	MURAYAMA_Burai_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 村山 武来

学 位 論 文 題 名

Topological Descriptors and Comparative Frameworks of Reaction Route Maps
(反応経路地図のトポロジカル記述子と比較の枠組み)

化学反応を理論的に取り扱う上で、 $3N-6$ 次元 (N は原子数) の配置空間上で定義されるスカラー関数であるポテンシャルエネルギー曲面 (potential energy surface; PES) は不可欠な概念である。とくに極小点は平衡構造 (equilibrium structure; EQ) に、一次鞍点は遷移状態 (transition state; TS) に対応し、それらの接続情報は反応機構と直接に関係する。しかし、その高次元性のために PES 全体を直接的に可視化・比較することは困難である。これまでに、disconnectivity graph (DG) のように 1 次元的な木表現で PES のエネルギーの階層構造を描く手法や、反応経路地図 (reaction route map; RRM) のように EQ・TS と接続関係をネットワークとして表す手法などが提案されてきた。DG は PES の俯瞰的な構造を直感的に示す一方で、過度な単純化による情報欠損が大きく、また異なる系に対する定量的比較には適していない。RRM は GRRM に代表される自動探索プログラムの発展とともに実在分子系へ広く適用され、複雑な反応機構の解析に大きく貢献してきたが、多くの場合、活性化エネルギーの低い一部の経路の解析のみが行われており、RRM 全体の形状を横断的に比較するための指標は十分に整備されていない。このような背景のもと、本論文では、GRRM などの自動探索により現実的な計算コストで得られる RRM を出発点とし、そのグラフ構造に対して persistent homology (PH) を適用することで、PES のトポロジカル記述子を獲得し、これを利用した横断的比較のための枠組みを構築することを目指した。本学位論文は全 6 章で構成されている。第 1 章は、序論として上記の内容について述べている。

第 2 章では本学位論文で取り扱う手法の背景について述べる。PES とその停留点の定義、及び PES 上の EQ・TS の探索法について概観し、本稿で RRM の計算に用いたプログラムである GRRM について述べる。その後 PES の粗視化手法である DG や速度定数行列縮約法等について述べる。また、本稿で用いる主要な解析手法である PH の簡単な数学的構成と化学・ネットワークへの応用例を概観する。PH は時間 (フィルトレーションという) に伴って「穴」が変化する様子を定量的に記述する手法である。得られた変化の様子は次元ごとに persistence barcode (PB) /persistence diagram (PD) の形で記述される。

第 3 章では RRM に対して PH を適用する。具体的には、RRM の EQ・TS に紐づいているエネルギーをフィルトレーションとして利用し、エネルギーしきい値の上昇に伴って PES の中に含まれる穴がどのように変化するかを定量化し、これによって PES 全体のトポロジカル記述子を得る。特に RRM の情報を適切に抽出するために adjusted weight rank clique filtration という新しいフィルトレーションの構築法も提案する。まずは簡単なモデルに本手法を適用し、0 次元の PH 解析からは DG と実質的に同一の情報量が得られることを示す。

更に、1次元のPB/PDからは反応経路の周回構造を抽出できることを示す。次に具体的な実際のRRMとして、金属ナノクラスターや有機分子反応に適用し、PHから得られる特徴量が元素組成や化学的硬度、元素対親和性、反応経路の特徴などを反映していることが示唆された。

第4章では前章の手法を解離反応を含むRRMへと拡張する。解離過程は触媒反応やローミング反応などを適切に取り扱うために欠かせない。しかし、RRMは一般的に構成原子が同じ系に対して構築されるため、解離状態をもとの融合状態と同じ土俵で議論することは難しかった。本研究ではまず解離フラグメントのRRMの直積を元のRRMに埋め込むプログラムを開発する。さらに、この埋め込みに伴うRRMの変化を定量化するために、連結PD(cPD)を利用する方法を提案する。具体例としてHCOOHとHCOSHのRRMに対して本手法を適用し、解離過程の添加によってそれぞれ35 kcal/mol, 20 kcal/molの障壁低減が期待できることを示した。

第5章ではこれまで同種核置換反転異性体を区別しない空間(商空間)で記述されていたRRMを、同種核置換反転異性体を区別する空間(形状空間)に展開したうえで、その特徴量を評価した。一般に取り扱われているRRMは商空間のものである。主な理由として、形状空間上で反応経路探索を行おうとした際にコストが膨大すぎることを挙げられる。しかし、商空間では異なる置換反転異性体を持ちうる組成同士を比較することはできない。この章では商空間のRRMをもとに形状空間上でのRRMを再構成するアルゴリズムを利用し、金属ナノクラスターのRRMを形状空間上に構成しなおした。そのうえで、その特徴量をネットワーク統計量・PHの観点から評価した。

第6章では本研究を総括した結論と今後の展望について述べた。高次元なPESを直接扱うことなく地形の違いを比較・分類するための基礎的な枠組みを構築したが、入力がIRCを元に構築されたグラフ構造である以上、2次以上の鞍点の情報を取り込むことができない。これを補完するためにはIRCの情報から2次以上の鞍点の情報を再構築する手法の開発が必要となる。さらに、本研究結果をより具体的な物性に対応付けるためには機械学習の利用が有望である。PHに基づく記述子は材料科学や構造解析の分野で、ニューラルネットワークやカーネル法と組み合わせて有望な結果を示している。よって、大量のRRMデータベースの構築が進められ、それを元に学習を行うことで、未知系の反応性や触媒活性を予測する枠組みの構築が期待される。今後、本研究の成果が系の反応性の分類・予測、および反応設計に役立てられることを期待する。