



解説

グラフ理論による低温プラズマ中の
化学反応ネットワークの可視化と応用Visualization and Application of Chemical Reaction Networks
in Low-Temperature Plasma酒井 道, 村上 朝之¹⁾
SAKAI Osamu and MURAKAMI Tomoyuki¹⁾滋賀県立大学工学部, ¹⁾成蹊大学理工学部

(原稿受付: 2024年 5月23日)

複雑な系の表現と分析を行う場合の、学術的解釈そして技術的な手段として、グラフ理論に基づいたネットワークを活用することを提案する。具体例として、正イオンや中性ガス粒子の温度が電子に比べて低温な産業応用プラズマにおいて、内部の化学反応をネットワーク構造により可視化し、各頂点のミクロな役割の表現、ならびに頂点と枝により構成される全体構造の統計的な性質について説明する。

Keywords:

Low-temperature plasma, graph theory, network analysis, centrality index, scale-free network

1. はじめに

自然界や社会には、多くの要素が絡み合って相互作用したり、それらの間に複雑な因果関係[1]が生じたりして、総体として大きなうねりが生じることがままある。それが大きな問題であることもあるし、逆に我々が待ち望んだ待望の状態である場合もある。生じたうねりが悪い効果・問題である場合（例えば、地球温暖化など）、そのような問題は解決する方向へ努力することが求められる。逆に、良い状態（例えば、出生率の上昇など）であるならば、そうなった前提条件や適用された様々な手法は他の類似の事例にも参考になるのでは、と期待されるだろう。いずれの場合でも、一つとして全く同じ因果関係のシステムを取ることはほぼありえない。そのような対象の中で、本稿ではシステム構造が統計性を帯びるといえるほど複雑に入り組む構図[2]となる場合を取り上げたい。なぜそのような結果となったのか、そこに至るまでに介在したあるいは生み出された自然・社会現象のシステムの内部機構は如何なるものなのか、を一見してわからない場合に解き明かす手法を考える。

ここで扱う低温プラズマ[3]は、産業プロセスで用いられる弱电離状態を指し、電子のエネルギーが数eVレベルと高くなるのに対して、電離していない分子性の中性粒子は室温からせいぜい数100 K程度である。そのようなプラズマ中で生じる化学反応は、電子により解離された活性種から派生して、連鎖的に次々と、そして並行して様々な反応が進行する。すなわち、先の例と同様に複雑なシステムが内在している。さらに、この場合も、最終的な

結果を生じる反応生成物で判断すると、産業上の機能性出力として好ましいものも、逆に招かざる副生成物も生じうる。つまり、複雑なシステムにおいて内在する機構を明らかにして、望む出力を高効率で取り出して産業利用したい、というのが我々の研究の動機となる。そして、このような研究は、プラズマ理工学分野での広がりのみならず、他の複雑システムの解明における研究に対して、考え方や手法を共有しうる学際性も備えていると、我々は考えている。

本稿では、次章以降で、以下のような内容を説明する。まず2章で、我々がこれまで10年来取り組んできた一連の研究活動において、プラズマ中の複雑化学反応系の研究だけではなく、直接的に参考にしたり、関連性を感じた研究分野や具体的な研究について整理して紹介する。次に3章では、複雑なシステム構造内で、構造を構成する個々の要素の位置づけに関する評価手法を述べる。続けて4章で、分野横断的に観測されている、複雑ネットワークにおけるスケールフリー性[2]について、プラズマ中化学反応系の様子とともに述べる。さらに5章では、複雑性を単純化するための次元削減法[4]について、プラズマ化学反応系の解析にも他分野の応用も可能な手法を説明する。そして、6章では、まだまとまった成果には至っていないものの、今後の進展が予想される研究の方向性について、示唆的な内容を示しつつ、全体をまとめる。

University of Shiga Prefecture, Hikone, SHIGA 522-0057, Japan

corresponding author's e-mail: sakai.o@e.usp.ac.jp

2. 多岐にわたる関連研究の整理と紹介

2.1 グラフ理論とは

最近の多岐にわたる関連研究に先立って、学術あるいは基礎学問としての重要性、そして理論的基盤を形作る意味合いにおいて不可欠な、グラフ理論について触れたい。グラフ理論[5]は、数学の一分野であり、また大学教育において情報学科や電気工学科の学部講義科目である大学も多いだろう。その教科書の最初のほうには、川が縦横に流れる中世の都市における一筆書き経路の探索や、国境を接する国の色分け法などについて、グラフ理論に基づく論拠が出てくるので、親しみを感じることができる。それらが発展して、経路探索問題（現在ではWeb上の地図で瞬時に結果が表示されるもの）の最適化の議論も、教科書的に記述されてきた。

「グラフ」の構成要素は非常に単純で、複数（あるいは表現として“多数”）の頂点とそれらの間を結ぶ枝（辺）のみである。そして、特に指定がなければ、どの頂点も軽重のラベルはなく違いは無いものとし、また基本的に枝の長さや太さも同じである（あるいは同じであるとみなす）。ただし、個々の枝に重みを付与することは可能である。また、枝に情報が一方の方向に流れる場合（“有向枝”・“有向グラフ”と呼ばれる）も、向きは無く両方向に流れる場合も、いずれについても設定できる。このような単純なルールの下で、実に多様な構造を表現できて、さらにその中の基本的な量の計算も種々提案され、確立されてきた[6, 7]。頂点間距離はよく議論になる量であるが、頂点と頂点の間を結ぶ枝のセットのうち一番短い（合計の枝の本数が少ない）場合の枝の合計本数で定義される。また、この点がどの程度中心的な役割を果たしているか、という中心性指標は、種々のものが定義されている（本稿の3章参照）。そして、頂点間距離も各種の中心性指標も、いくつかあるPythonやRのライブラリ（NetworkX, igraph等）[8]では、関数の形で用意されているので、グラフやネットワークの専門的な事項（例えば隣接行列の扱い方等）を知らなくてもすぐに計算できる。

このような単純な構成要素のみで成り立っているからこそ、初学者にも取り組みやすいし、すぐに使える応用も多い[9]。一例を挙げると、中学や高等学校でも習う電気回路素子の直列・並列接続・それらの複合構造を、単純化してグラフの形状（トポロジー）として表すことができる。そうすると、膨大な数の素子を含む半導体デバイス内の集積回路の構造もグラフで表現できる。このように、頂点と枝からだけなるという要素の単純化があるからこそ、その数が多くなるに従って、多様な対象に対して多様な形状を取りうるし、統計性の議論も可能となる。

本稿でこれから頻繁に出てくる「ネットワーク」も、グラフとほぼ同義に定義できる。こちらはトポロジーを捉えると同時に、その構造内をどのように情報が流れるか、という機能性に重点を置いているような意味合いとなる。

2.2 複雑ネットワーク科学の進展

そのようなグラフ理論が扱うネットワークのサイズ（頂

点数や枝の本数）が大きくなっていくにつれて（例えば、1万個・1万本、1億個・1億本など）、2000年前後に、複雑ネットワーク科学分野の研究が急速に進展した[2, 7]。この場合、ただ単にグラフが大きくなっただけでなく、構成要素の数が増えることで統計性を帯びることが本質的に重要である。頂点間の単なるランダムな枝接続ならば二項分布となるし、一方で後述するスケールフリー性もこの構造における統計性の一例である。また、「世の中狭い」という状態を学術的に説明したスモールワールド性も、この複雑ネットワーク分野における研究成果の一つである。

グラフ理論の基礎的進展に促されつつ、複雑ネットワークの進展と並行しながら、化学反応の可視化と解析に、グラフ理論の適用は古くからおこなわれてきている[10–14]。単なる可視化やモデル構造の説明用途としての活用は数知れない。その上で、積極的にグラフ理論の活用を提唱した専門書[10]などもあるが、本研究との関連でより重要なのは、生体内の化学反応を複雑ネットワークで調べた研究である。例えば、タンパク質の代謝系の研究においては[11]、非常に多くの反応物と反応経路をネットワーク化し、後述するスケールフリー性の観測にも成功している。

また、本研究とのより直接的な関連がある例として、化学反応の中でも燃焼反応・熱化学反応は、プラズマ内の化学反応系と同様に複雑である。例えば、 SiH_4 の熱化学反応について、数値計算モデルとしてまとまった成果があり[14, 15]、その中では図式として高次分子の成長に至る格子類似の規則的なネットワークが表現されている。そして、最近、我々と同様に、プラズマ中の複雑な化学反応・励起システムに対してグラフ理論を利用する報告がなされてきた。それぞれ別々のグループにより、大気組成のガス中でのプラズマ化学反応[16, 17]と核融合プラズマ中の水素原子・分子の励起レベル（イオンを含む）遷移[18]について調べられている。興味深いことに、我々の場合とは異なり、粒子種も反応式もネットワークの頂点で表現する形態をとっている。このように、そもそものネットワークの構成法からして、いまだ検討の余地があるといえる。

2.3 情報系科学との関連

グラフ理論の枠組みから少し外れて情報系の分野に足を踏み入れると、エージェントモデル計算[19]の分野は、関連性の上で見逃すわけにはいかない。なぜなら、多くの場合、計算機内で仮想的に動くエージェントは、グラフあるいはネットワーク上で動き回ると想定できる場合が多いからである。まず、単にマルコフ過程や乱歩過程によりネットワーク上でエージェントが動き回る模擬計算は、ネットワーク構造と制約条件（頂点間の遷移確率など）を付けければ実行でき、プラズマ中の粒子シミュレーション計算（この場合は位相空間内の移動）と類似している。それに加えて、エージェント間の複雑な相互作用も付加することで、また多数のエージェントの動きを巨視的に捉えることで、例えば社会現象の計算機模擬[20]

などが可能となる。

別の例として、2010年頃からの機械学習、とりわけパーセプトロン[21]が大型化したものとして深層学習系の階層型ニューラルネットワークが社会的にも学術界でも大いに活躍しているが[22-24]、ネットワークというツールが共通であることもあり、本稿での議論ともちろん関連している。ニューラルネットワークも、グラフ構造・ネットワーク構造を持つ。ニューラルネットワークの構造は、複数の入力に対して一つあるいは複数の出力を持つものがもっとも典型的で、入力層と出力層の間に1層以上の中間層が介在して、その中間層に属する頂点が異なる層の頂点といくつもの枝で接続されることで、また枝の重みを独立に変えることで、大変複雑な関数系も近似できる能力を持つ[25]。ただし、ではプラズマ化学反応がニューラルネットワークでモデル化できるか、ということになると、それには疑問符がつく[26]。それは、一つには、階層型ニューラルネットワークの場合、情報の流れが一方であり、フィードバックループの要素を含まないからである。その他、のちに説明するスケールフリー性のようなマルチスケールなモデルを設計しにくいことなども挙げられる。

一方で、機械学習の中でのもう一つの支柱である強化学習[27,28]は、グラフ理論の要素・特性との相性がよく、今後プラズマ中の化学反応系のグラフ理論モデルとの相互乗り入れがあり得る内容だと考えられる。強化学習では、もともとのモデルの因果関係の中にフィードバックループを備えており、階層型の深層学習系モデルよりプラズマ化学反応系の現実に即しているだろう。ただし、パッケージ化された強化学習モデルをプラズマ化学反応に当てはめるところまでモデル化の研究は進んでおらず、まずはプラズマ反応系の数学モデルと、強化学習の根幹となる式の間の比較検討から行う必要がある段階と思われる。

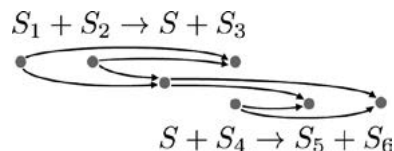
その他、リザーバコンピューティング手法[29]なども、複雑な反応系を持つプラズマ化学が今後関連しうる情報系の研究動向と考えられる。

3. 中心性指標による微視的ネットワーク解析

ネットワーク構造の細部を分析的にみてみよう。ここでは、先に紹介した中心性指標を取り上げる。例えば、2次元の碁盤の目の形の格子状のネットワークを想像すると、1つの頂点は前後左右の4つの頂点と規則正しくつながっている。一方で、複雑な構造のネットワークでは、多くの他の頂点とつながっている頂点もあるだろうし、他の頂点とはごく少数としかつながっていないものもあるだろう。そして、そのつながり方によりネットワーク構造が成り立っているので、個々の頂点がどのようなつながり方をしているか、全体構造の中でどのような位置づけにあるかを理解することは、それぞれの頂点の役割を特定する意味で重要である。

以下では、図1(a)のように化学反応式をネットワークモデル化する場合を考えよう。古典的には、隣接行列

(a)



(b)

	S_1	S_2	S	S_3	S_4	S_5	S_6
S_1	0	0	0	0	0	0	0
S_2	0	0	0	0	0	0	0
S	1	1	0	0	0	0	0
S_3	1	1	0	0	0	0	0
S_4	0	0	0	0	0	0	0
S_5	0	0	1	0	1	0	0
S_6	0	0	1	0	1	0	0

(c)

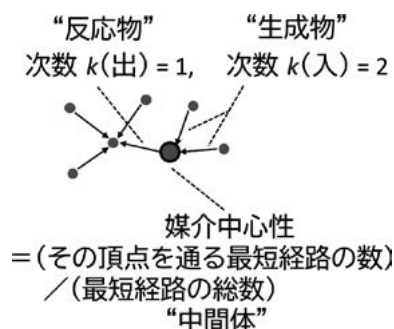


図1 (a) 化学反応式からグラフ(ネットワーク)を作成する一つの様式。頂点が粒子種、有向の枝が化学反応による粒子種の変化を表す。(b) (a)のグラフを表した隣接行列。各行と列が頂点对応する。(c) 簡単なグラフにおける次数中心性と媒介中心性。

(図1(b))を得て様々な解析に至るのであるが、ここではその過程を半ば飛ばして、これまでに提案されて実績のある中心性指標4つを以下に取り上げて説明する。

・次数中心性[30,31]

図1(c)に示すように、それぞれの頂点に枝が何本つながっているか、という本数を次数 k と呼び、その値そのものが次数中心性である。わかりやすく、基礎的な指標である。次章のスケールフリー性の議論で重要な役割を果たす。

・ページランク、逆ページランク[32-33]

Googleの研究者が提唱した指標[32]。基礎的な指標である固有ベクトル中心性[6]を修正した値。グラフ理論やネットワーク科学においては、全ての頂点を行列に対応させて、頂点間に何本の枝があるかを書き表した隣接行列という表現がある(図1(b))。この隣接行列の固有値・固有ベクトルを求め、さらにつながりの無い頂点同士の間にも弱いつながりを仮定して計算する。得られた指標は、直接枝でつながっている頂点の寄与だけでなく、そのつながっている頂点がどのように他の頂点とつながっているか、という他の頂点の重要性も指標値に繰り込まれる。またこの値は、枝に向きが有って原因と結果という関係が成り立っているときには、結果の重要性を示す。そこで、

我々は独自に、この枝の向きを全部逆転させたときのページランク値（以下、逆ページランクと呼称[33-35]）を、原因としての重要性を示す量として定義し用いている。

・媒介中心性[30, 31]

頂点と頂点の間をつなぐ役目の頂点として重要性を示す値。図1(c)に示すように、他の頂点の関係を仲立ちする頂点は、ネットワーク構造全体を維持するためには重要であり、そのような観点に着目している。

では、具体例を見てみよう。半導体デバイス製造工程におけるプラズマによる薄膜堆積装置においてほぼ必須の化学反応である SiH_4 プラズマの化学反応系について、実際に中心性指標値を計算した結果を示す（図2）。まず、

いずれの指標値の場合でも、母ガスである SiH_4 分子や H_2 分子と、種々の分子や活性種の解離を引き起こす電子の3種が常に大きな値を取ることがわかり、この入り組んだ反応系の中においてどのような見方をしても中心的な役割を果たしているといえる。その上で、特に媒介中心性は他の中心性指標値と異なり、 SiH_3 ラジカル等の中間体として働いている粒子が強調されていることがわかる。また、ページランク値の順方向と逆方向を見ると、 SiH_4 がより反応物としての役割を果たしていることもわかるだろう。

これらの指標は、実際の実験において得られるデータとの関連を取りやすい量と考えられる（図3参照）。概し

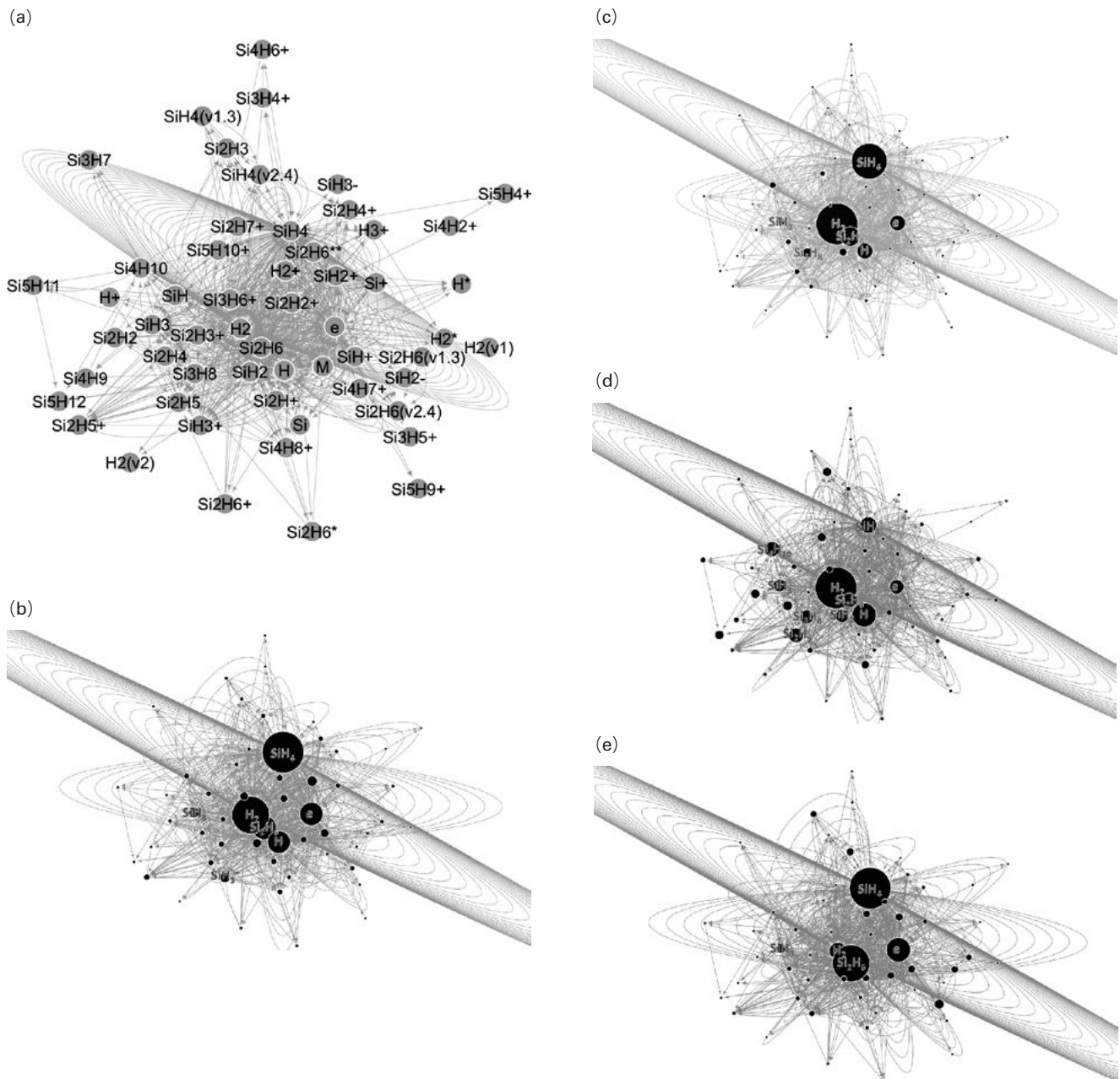


図2 (a) SiH_4 分子を起点とするプラズマ中反応系のネットワーク表示。各頂点が粒子種でありその化学式（ただし添え字は同じ文字サイズで記述）を添えて、また頂点間を結ぶ矢印付きの枝は粒子種間の反応（反応物から生成物へ）を示す。以下の図では頂点の粒子種名が省略されているが、頂点位置はこの図と一致している。(b)次数中心性（頂点の大きさがその値を表示）。(c)媒介中心性。(d)ページランク（順方向）。(e)ページランク（逆方向）。

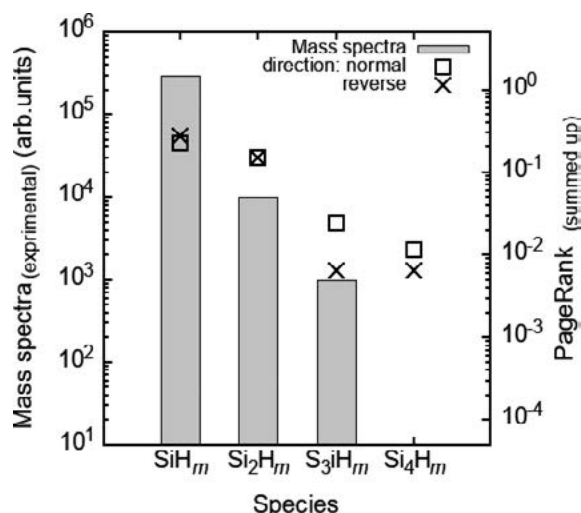


図3 四重極質量分析器における SiH_4 プラズマの検出結果[33]と同等条件におけるネットワーク解析におけるページランク値（順方向および逆方向）の比較（既報データ[34]をプロットし直したもの）。ここで、 m は SiH_x として取りうる x 値すべてを含む値。

て、これまでの科学的手法が、細部の内容を突き詰めることで発展してきた側面が強い傾向にあるが、それを反映して、大抵の実験や観察において個々の特性量を正確かつ詳細に測る診断法が数多く開発されてきており、ここで説明している内容についてもその傾向が当てはまる。ページランク値が隣接行列の固有ベクトル中心性に基づく量であることを思い出せば、ページランク値は化学反応の結果得られる生成物の密度の時間変化分（生成量）を反映しているだろう。そして、密度の時間変化の多くは、領域の境界において外側に向かう粒子束であることが多いだろう。結果として、チャンバーの壁のポートに取り付けた四重極質量分析器のスペクトルがページランク値と対応するだろうと推測できる。実際に実験で観測された質量分析器のデータ[36]と比較すると、定性的には傾向をよく表現しており、両方で活性種の重合が進むほどオーダーレベルで値が減少することがわかる。詳細な質量依存性として、 SiH_x と Si_2H_x （ x はいずれも SiH_4 あるいは Si_2H_6 等の未結合種の無い分子より小さな値を取る）について、実験データのほうが急激な変化を示すが、これは実験系での空間勾配の影響や化学反応データセットの部分的な不足によるものと考えられる。

4. 巨視的視点から見たネットワーク構造：スケールフリー性

次に、ネットワーク全体の構造（トポロジー）を捉える見方に移ろう。これは、「木を見て森を見ず」という格言において、森を見ることに相当する。学術用語で言うと、個々の構成要素の細部の貢献と積み重ねで如何に全体の構造が成り立っているか、という考え方をするので、一種の統計力学的な思考に基づいて考えることにも相当する（参考文献[2]のタイトル（Statistical mechanics of complex networks）にも「統計力学」とある）。先に述べたスモールワールド性もトポロジーを重視した意味合い

を持つが、以下ではより典型的に統計性にその性質が現れるスケールフリー性について取り上げる。

複雑ネットワークにおけるスケールフリー性[2, 7, 11, 26, 31, 35]は、「スケールフリー」という言葉だけでは想定が困難な、この分野独特の意味付けを含んでいる。ここでは、まずその基礎事項から始め、独特の性質が発現する理由やプラズマ化学現象における具体化について説明を行う。以下に述べるモデル化や実例の指摘は、最初にパラバシらによって行われ[2]、その後、複雑ネットワーク科学の分野において多岐の対象に対して多くの研究が行われてきている。

4.1 スケールフリー性の基礎モデル

図4に示すスケールフリーネットワークのモデル（パラバシ・モデル）[2]が他のネットワークモデルと異なる大きな点は、ネットワークがどんどん「成長」する点である。すなわち、頂点数が固定された、いわば狭い範囲での議論ではない。頂点数が次から次へと増えていくことを前提としていて、どんどん「成長」し続ける。したがって、着眼として、観測対象がその構成としてどんどんネットワークとして大きくなる現象であれば、スケールフリー性が生じることを考慮してみる価値がある。

ネットワークが「成長」するにしても、無秩序に大きくなるのではないのが、もう一つのポイントである。新しい頂点がネットワークに追加されるとき、すでに多くの枝をつながりとして持つ頂点ほど、新たな頂点がつながりやすい、という傾向（「優先的付着」）を課すのが、このネットワークの形成モデルのもう一つの柱である。この性向の概略の理解においては、荒っぽい表現であるが、rich-get-richer（金持ちはより金持ちに）という英語の格言で言い表されることもある。

このようなスケールフリーネットワークあるいはその要素を含むものとしては、実に様々な対象での観測例が報告されている。例えば、インターネットの接続[2]や、オンラインSNS（Social Network Service）上での情報の流れ[37, 38]、学術論文の共著関係のネットワーク[2]等、いずれもネットワークがどんどん大きくなるものにおいて、分野横断的にスケールフリー性が観測されている。そして、どの場合でも、まずはすでに他の頂点とのつながりの大きい頂点とつながりたいという傾向が見られそうなものばかりである。

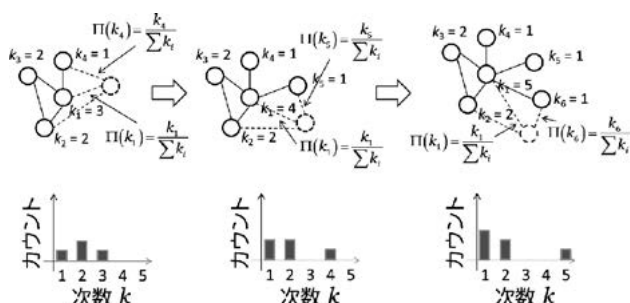


図4 スケールフリー性を説明するパラバシモデル（「成長」と「優先的付着」）の概念図。図中のパラメータ Π は、新たな頂点（点線丸印）が加わるときにどの既存頂点に接続するかの確率を示す。

ちなみに、少し論から外れるが、成長しないという仮定の上で、無秩序に頂点同士が枝で結ばれるネットワークのことを、ランダムグラフと呼ぶ[2]。ランダムグラフに特徴がないかということそういうことはなく、ランダム性が生じることから想定される統計的な二項分布の観測に加え、スモールワールド性[2]（頂点間の距離は、全頂点数に比例等せず、頂点数が多くても頂点間距離はそれほど長くない）はある程度存在する。複雑ネットワークとして、サイズの小さなグラフ構造から統計性を帯びるサイズへと対象を広げたときにわかってきた、科学的な深みのある議論を示す一例である。

さて、スケールフリーネットワークにおいて「成長」と「選択的付着」が発生する場合、頂点数が十分大きくなると、ネットワークはどのような統計性を帯びるだろうか。スケールフリーネットワークにおいては、この統計性が極めて明確に観測可能なので、ネットワークがスケールフリー性を持つかどうかの判定を簡単に行うことができる。

実際に、「成長」と「選択的付着」をアルゴリズムの要素として（実に単純である）、ほんの20–30行ほどのコンピュータプログラムで計算してみよう（学部学生のパログラミング演習の課題として、ちょうどよいサイズである）。もっとも、PythonやRのパッケージにおいては、すでに関数化されて整備されているので、プログラミングの知識がなくても、すぐに試すことができる（barabasi.game等）。数個の頂点を初期条件にして、数10くらいの頂点追加であれば、まだ不明瞭だが、枝数が数個の頂点数が一番多く、枝の本数が多くなると頂点数は少なく、そしてさらに本数が多くなると分布がまばらになる様子が見て取れる。

この状態からもっと数を増やして（例えば、頂点を2万個追加して）みると、特徴が明瞭になる。頂点を持つ枝の本数と頂点数について、各々そのまま線形軸で見てもよくわからないが、両方の軸を対数にしてみると、非常にきれいに一直線上に整列する、つまりべき乗則に則っていることがわかるだろう。どの程度つながっている枝数があるか、という様子において、対数軸に沿って各大きさのオーダーを超えて“スケールフリー”である。これを数式で書くと以下ようになる。

$$P(k) \propto k^{-\gamma} \quad (1)$$

ここで、 $P(k)$ は次数 k に対する確率分布を与え、 γ は定数である。このような式の場合、両対数のグラフを用いてその傾きをみるのが、指数部に位置する γ の大きさを知る上で、いわば常套手段であろう。そして、複雑ネットワークのスケールフリー性の場合、この定数 γ は、奇妙なことに2–3の間で、どの分野のデータを対象としても大体共通であり、その理由については最近理論的に明確にされている[7]。

このようにして生成し、そして統計性を検出可能なスケールフリー性であるが、この構造にはさらに重要な性質がある。ネットワーク構造が頑強である、という点で

ある。どのような頑強性かという点、“故障”した頂点があっても、ネットワーク全体のつながりが保たれる特性のことを指している。具体的には、仮に1つの頂点が機能不全でネットワークから除去する場合、その頂点につながっていた枝も不能となる。それでも他の頂点同士のつながりが維持されているかどうかは、先に述べた頂点間距離の変化を調べてみればよく、例えばサイズの大きな複雑ネットワークの場合、実に60%の頂点を除外しても、残りの頂点同士の平均頂点間距離はあまり変わらない、という研究結果もある[2]。

より素朴に、スケールフリーネットワークを構成する頂点の役割分担について見てみよう。次数が大きくて多くの枝とつながる粒子種は、シンプルに、ネットワークの中で重要な役割を果たし、多くの枝を介して多数の他の頂点と情報交換をするだろう。いわば、ハブの役割を果たし、次数中心性やページランク値が高い。逆に、接続する枝の数が少数で他の少しの頂点としかつながっていない頂点は、末端での情報の受け手となることが多く、それが他の粒子に与える影響は少ない。そして、そこそこの次数でそこそこの他の頂点と枝でつながっているものは、単にハブと末端頂点の間をつなぐだけでなく（間を取り持つだけなら次数は小さい値に留まる）、様々な頂点と縦横につながり、媒介中心性の値が高まる。このようにして、スケールフリー性の頑強性が保たれる。

4.2 プラズマ化学反応系におけるスケールフリー性

そのようなスケールフリーネットワークがなぜプラズマ中の化学反応で起こりうるのか、という点について、以下で解説する（図5）[35]。

スケールフリー性が生じるかどうかは、基本的に「成長」と「優先的付着」があるかどうか、がポイントである点は、前述の通りである。プラズマ中の化学反応では、この状況が如実に現れる。例えば、すでに中心性指標の項で述べたように、 SiH_4 ガスはSiを含んだ半導体層を製膜するために使われる重要な分子種である。この SiH_4 ガ

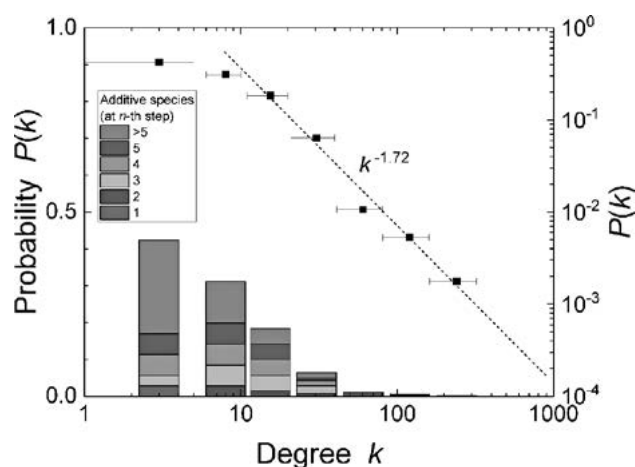


図5 SiH_4 プラズマの化学反応式セットで観測されるスケールフリー性を示す次数分布[23]。積み上げ棒グラフは左軸（線形軸）、データプロット点は右軸（対数軸）で描いた。図中の「追加粒子」の番号は、反応系に何段階目の反応で追加されたか、という段階を示す。Copyright (2022) The Japan Society of Applied Science.

スを半導体製造装置の真空容器に流入させても、その容器温度が200–300℃程度であれば、 SiH_4 は自然に反応することはない。そこに低温プラズマを生成する（電離度は極低レベルでよい）と、プラズマ中の電子（温度として数eV, 10,000 K以上）が SiH_4 分子に衝突して解離し、 SiH_x ($x = 0-3$) とHや H_2 が発生する。新たに生じた活性種 SiH_x は各々の反応の生成物であり、それを生み出したプラズマ中の電子や SiH_4 分子は反応物であり、我々の提案では、図1で示した通り反応物と生成物の間を枝で結ぶ。弱電離プラズマの場合、反応はほぼ不可逆であるとみなせる場合が多いので、有向枝で接続するのがよいだろう。とにかく、 SiH_x が新たにネットワークに加わって、ネットワークは1ステップ「成長」する。そして、ネットワークに新たに加わった生成物も、次のステップでは反応物としてまた別の分子を生成しうる。そしてまた次のステップでは、同じようなことが繰り返され、どんどんネットワークが「成長」する。また、 SiH_x といった、重合サイズが小さく分子としてのサイズが小さい活性種は、全結合手の中で未結合手が占める割合が多く、様々な分子と反応を起こしやすいので、新たにネットワークに加わる粒子種とも反応しやすいだろう。これが「優先的付着」にあたる。図2(a)に示した化学反応系は、重合反応が Si_5H_x までのいわば成長途中の状態だが、それでも以下の統計性を観測するには十分な大きさになっている。

このようにして、 SiH_4 分子を起点とした化学反応系、また大気圧Heプラズマ中の化学反応系において、我々はスケールフリー性が存在することを見出した（図5）。両対数グラフにおけるプロットが、確かに直線状になっている。1点、べき数が2以下になっているが、これは図2に示すように、頂点間の枝が一本ではないことに起因していると考えている。スケールフリー性の観測が頑強性の証であることを思い出すと、産業で多用されているこれらのプラズマについては、たとえ全ての反応を精緻に制御しなくても、ネットワーク統計として存在する頑強性により安定に動作する、という解釈も可能だろう。少なくとも、産業用プラズマの安定動作に対する一つの要因となっていると考えられる。

5. 次元削減法によるネットワーク頂点削減とプラズマ化学系の計算負荷低減

我々がプラズマの化学反応にネットワークモデルを適用しようと思った動機の一つは、数100式から数1000式にのぼる化学反応式を数値計算する中で、数十個の粒子種の密度が変数となり解法される状態を、なんとか可視化できないかと考えたことに端を発する。計算機プログラムに反応定数からなる行列を埋め込んで逐次計算する過程は、鮮やかに解が得られるし実験結果との整合性もよいのだが、その計算過程における因果関係は多かれ少なかれブラックボックス的になる。それを解決する目的として、ネットワーク化による可視化は機能し、また合わせてこれまでに培われてきたグラフ理論やネットワーク科学の知見も生かせるのでは、と取り組んできた。

この章で説明したい我々の最近の研究成果は、そのような複雑な化学反応の数値計算の効率化に直接寄与できる内容であり、同時にネットワークモデルとすることの特徴がうまく使える提案になったと考えている。先に述べた通り、熱化学反応[14, 15]や燃焼反応の分野の研究においては、プラズマ中の場合と同様に、複雑な現象の簡易モデル化などで変数を減らして計算機負荷を低減する取り組みがあり[39–41]、データセットが大型化する分子性ガス中のプラズマ化学反応でもそのような視点は有効だろう。ここで、我々は前章で述べた、プラズマ化学反応ネットワークに存在するスケールフリー性の活用を考えた[31]。

我々の提案する方法を具体的に説明する前に、この章のタイトルとした「次元削減法」[42–46]について、もう少しその内容と位置づけを説明したい。一般に、データ点が n 次の多次元空間内に位置するとき、そのデータ点を同定するためには n 個の座標値を求める作業が必要になる。もし、その n が大きすぎるとすれば、それは大変な作業となるし、すべての変数値が正確に求まるとも限らない。そこで、次元を削減して概略の座標位置を推定するという手法は、これまで種々提案されてきた。一昔前なら多変量解析[47]と言ったのであるが、最近ではデータセットの簡素化・モデル化・レベル判定・クラスター分析といった意味合いで、機械学習の教師無し学習に分類されることがある。良く知られた代表的な手法に主成分分析[47]があり、この場合には仮想的な軸を新たに設定して、できるだけ少ない軸数でデータ点の位置取り情報を表現するものである。例えば、2軸に集約できたら、その位置は目で見て把握できる。そのとき、位置取りを示すために含む情報量ができるだけ多い2軸を選ぶのが肝要である。つまり、重要と評価される順に座標軸を採用し、それに漏れた軸の情報は考慮しない。このように、次元削減を行うときには、順位付けを行って、上位のものを採用するのがまず通常考える手法だろう。我々が取り組む課題、すなわち、 n 本の軸の座標を n 種の粒子のパラメータ量（例えば密度）と見立てたとき、プラズマ内の活性種の構成要素は完全に確定するが、全部密度を計算するのが計算機のハードウェア的な限界に照らして困難ならば、代表的な粒子とその間の化学反応を計算することで近似モデルとしよう、ということになる。

我々の提案手法（図6）[31]は、以上に説明した、重要な順に頂点（粒子）を抽出して考慮する（計算する）、という方針とは異なり、ネットワーク統計としてスケールフリー性の維持を重視する考え方に基づいている。複雑な化学反応系において、その中で密度が高いとか多くの反応に寄与するとか（これらは、それぞれの特性を反映する中心性指標値が高い、とネットワークの言葉で言い換えられる）、といった視点ではなく、前述のスケールフリー性を維持するように、各次数の領域から満遍なく考慮する粒子を選定する。次数の高いものから順に選ぶとすれば、ある程度の次数の領域に固まって、例えば二項分布に変わってしまうかもしれない、そうするとスケールフ

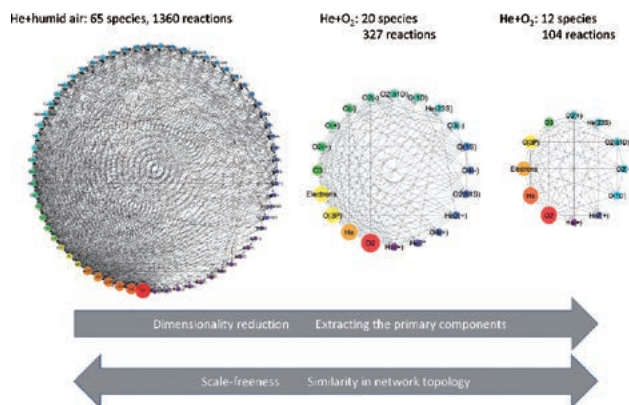


図6 大気と水蒸気を雰囲気とした大気圧 He プラズマのサイズの大きなネットワーク図と次元削減法を適用した簡易ネットワーク図 [23]. Copyright (2022) The Japan Society of Applied Science.

リー性の場合に見られたようなハブとなる頂点は現れず、単なる一つのクラスターとなるかもしれず、それはもともとのネットワークの特性と同じとは言えないだろう。

この手法により、例えば大気と水蒸気を含んだ大気圧 He プラズマの数値計算において、元々あった対象粒子 65 種・反応式 1360 を、粒子種 12 種・反応式 104 にまで削減した。そして、反応速度定数に基づく各粒子の密度発展を調べたところ、削減前と削減後の結果は、粒子密度の絶対値とその時間発展の傾向として、大きな変化がなく、傾向をよく再現した。ちなみに、我々の手法では、粒子削減時に、スケールフリー性を維持するのに加えて、2つの中心性指標値（近接中心性と媒介中心性）の関係も維持するように条件を増やし、削減時の自由度を絞っている。ここで、近接中心性の詳細な定義は省略するが、中心性指標の中でも直感的にネットワーク形状の幾何学的中心を意味する値である [6]。

前述の通り、燃焼反応の化学反応系においても多くのモデル簡略化法がこれまで提案されており [39–41]、今後はそれらと我々のモデルの比較検討も、引き続き行っていきたい。

6. おわりに

本稿では、複雑な分子ガスのプラズマ内化学反応系をネットワークモデルで可視化し、続けてネットワーク解析を行いながらスケールフリー性の導出、そしてスケールフリー性を考慮した新たな次元削減法（計算時の粒子種数の削減法）について説明した。我々がこれまでに詳細にネットワークモデルとして調べたプラズマは、メタン系、シラン系、湿潤空気中の大気圧ヘリウムプラズマ、の3種である。今後は、我々のグループでも他のプラズマ内化学反応を扱っていきたいと考えているが、他の研究機関でも同様の手法が広がり、我々の提案が良い方向に加筆修正されていくことを期待する。

以上の議論の中で抜け落ちていと思われる項目について、以下で補足したい。一つは、プラズマ中の複雑な化学反応について、どれもこれも同じ一本の枝で済ませてよいのか、という点である。化学反応には速度反応定

数があり、反応物が二体反応するためには、相手方の粒子種の密度にも依存するはずで、それぞれ桁で違うものによって決まる反応の表現としては単純過ぎないか、という疑問はもっともである。そのような疑問に対する一つの回答として、スケールフリーネットワークの特性に対しては、現状では定量的な数値計算結果との照合を丁寧に行うことで対応したい。その上で、最近我々は、存在確率や反応頻度の分布についてシャノン・エントロピーで評価する方法を提案している [48]。つまり、それぞれの重みを考慮して、総合的な指標に落とし込むことで、評価法のさらなる発展が期待できる。

さて、最後に、今後の発展が期待されるもう一つの内容として、プラズマのネットワークモデル化について、最近我々が報告した強化学習モデルとの融合の可能性について、ご紹介する [49]。強化学習法がグラフ理論と相性が良いことは先に述べた通りである。強化学習法における報酬の拡散による行動価値関数の計算過程が、何らかの最適化過程と共通の土台を共有することが示唆される場合、強化学習法の適用があり得る。最近、我々は、プラズマ自身を細線化して格子状ネットワークとし、その構造が形作る迷路をプラズマに解かせることに成功した。また、強化学習法においては、すでに迷路解法がいくつも提案されている。そこで、プラズマによる迷路解きの過程と強化学習法による計算過程に共通性があるか、と検討したところ、ネットワーク上で適用する強化学習法の行動価値関数の更新式が、プラズマ粒子の粒子輸送効果を含んだ密度の時間発展式に酷似していることを見出した。このように、ネットワークモデル化することで、単に可視化手法として用いたり、あるいはネットワーク解析を行ったり、といった枠を超えて、分野横断的な取り組みに発展する可能性がある。今後、多くの読者の皆様がこのような研究に参加されることを、心より期待している。

謝 辞

産業技術総合研究所の布村正太博士との討論（四重極質量分析器のスペクトル）について、感謝いたします。また、東京大学の伊藤剛仁博士、大阪大学の神原淳博士、九州大学の田中学博士、滋賀県立大学の平山智士博士との討論（化学反応系の頑強性、シャノン・エントロピーを用いた評価について）にも感謝いたします。ここで解説した研究の一部は、JSPS 科研費 JP18H03690, JP18K18756, JP22K18704, JP24H00036 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] J. Pearl, *Stat. Sci.* **8**, 266 (1993).
- [2] R. Albert and A.-L. Barabási, *Rev. Modern Phys.* **74**, 47 (2002).
- [3] I. Adamovich *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 232001 (2017).
- [4] S.T. Reweis and L. K. Saul, *Science* **290**, 2323 (2000).
- [5] 服部嘉雄, 小澤孝夫: *グラフ理論解説* (1974, 昭晃堂).
- [6] E.D. Kolaczyk, *Statistical Analysis of Network Data*:

- Methods and Models* (Springer, Berlin, 2009).
- [7] A.-L. Barabási, *Network Science* (Cambridge University Press, Cambridge, 2016).
- [8] E.D. Kolaczyk and G. Csárdi, *Statistical Analysis of Network Data with R* (Springer, Berlin, 2014).
- [9] J. Fox (ed.), *Proc. Symposium on Generalized Networks* (Polytechnic Press, New York, 1966).
- [10] O.N. Temkin *et al.*, *Chemical Reaction Networks* (CRC Press, Boca Raton, FL, 1996).
- [11] H. Jeong *et al.*, *Nature* **407**, 651 (2000).
- [12] I. Fishtik *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **109**, 2710 (2005).
- [13] P.D. Leenheer *et al.*, *J. Math. Chem.* **41**, 295 (2007).
- [14] M.T. Swihart and S.L. Girshick, *J. Phys. Chem. B* **103**, 64 (1999).
- [15] S.L. Girshick *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2303 (2000).
- [16] T.D. Holmes *et al.*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **41**, 531 (2021).
- [17] T.D. Holmes *et al.*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **43**, 1013 (2023).
- [18] S. Venturi *et al.*, *Phys. Plasmas* **30**, 043904 (2023).
- [19] T. Lux and M. Marchesi, *Nature* **397**, 498 (1999).
- [20] T. Murakami, *Energy Conv. Manag.* **80**, 158 (2014).
- [21] F. Rosenblatt, *Principles of Neurodynamics: Perceptrons and the Theory of Brain Mechanisms* (Spartan, Washington, D.C., 1962).
- [22] J. Hertz, A. Krogh and R.G. Palmer, *Introduction to the Theory of Neural Computation* (Westview Press, Boulder, CO, 1991).
- [23] M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning* (Springer, Singapore, 2006).
- [24] M.I. Jordan and T.M. Mitchell, "Machine learning: trends, perspectives, and prospects," *Science* **349**, 255 (2015).
- [25] G. Cybenko, *Math. Control Signal* **2**, 303 (1989).
- [26] O. Sakai *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 070101 (2022).
- [27] R.S. Sutton and A.G. Barto, *Reinforcement learning: An introduction. Second edition* (The MIT Press, Cambridge, 2018).
- [28] L.P. Kaelbling *et al.*, *Reinforcement learning: A survey. J. Artif. Intell. Res.* **4**, 237 (1996).
- [29] H. Jaeger and H. Haas, *Science* **304**, 78 (2004).
- [30] Y. Mizui, T. Kojima, S. Miyagi, and O. Sakai, *Symmetry* **9**, 309 (2017).
- [31] T. Murakami and O. Sakai, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 115018 (2020).
- [32] S. Brin and L. Page, *Comput. Netw. ISDN Syst.* **30**, 107 (1998).
- [33] O. Sakai *et al.*, *AIP Adv.* **5**, 107140 (2015).
- [34] Y. Mizui *et al.*, *Complex Networks VIII* (Springer, Cham, 2017), p. 135.
- [35] Y. Mizui, S. Miyagi, and O. Sakai, *Complex Networks & Their Applications IX* (Springer, Cham, 2020), p. 231.
- [36] S. Nunomura and M. Kondo, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 231502 (2008).
- [37] J. Borge-Holthoefer *et al.*, *PLoS ONE* **6**, e23883 (2011).
- [38] A.D. Broido and A. Clauset, *Nat. Comm.* **10**, 1017 (2019).
- [39] N.J. Brown *et al.*, *Int. J. Chem. Kinet.* **29**, 393 (1997).
- [40] A. Stagni *et al.*, *Combust. Flame* **163**, 382 (2016).
- [41] I.T. Jolliffe *et al.*, *Phil. Trans. R. Soc. A* **374**, 20150202 (2016).
- [42] S.T. Reweis and L.K. Saul, *Science* **290**, 2323 (2000).
- [43] A.L. Ferguson *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107**, 13597 (2010).
- [44] M. Dworkin *et al.*, *J.R. Soc. Interface* **9**, 1824 (2012).
- [45] A. Ortega *et al.*, *Proc. IEEE* **106**, 808 (2018).
- [46] A.R. Koss *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.* **20**, 1021 (2020).
- [47] T.W. Anderson, *An Introduction to Multivariate Statistical Analysis* (Wiley, New York, 1984).
- [48] T. Hamano *et al.*, *Proc. 25th Intl. Sym. on Plasma Chemistry* (Kyoto, 2023) POS-5-204.
- [49] O. Sakai *et al.*, *PLoS One* **19**, e0300842 (2024).



さか い おさむ
酒井 道

滋賀県立大学工学部・教授。滋賀県立大学
地域ひと・モノ未来情報研究センター・セ
ンター長を兼務。シャープ株式会社・社員。
京都大学助手・講師・准教授を経て現職。

プラズマが関与するメタマテリアルや複雑ネットワークの研究に加えて、最近統計力学の知見を加味した内容に興味を持って研究を進めている。



むら かみ とも ゆき
村上 朝之

成蹊大学理工学部教授。英国クイーンズ大
学ベルファスト客員教授。至近未来社会シ
ミュレーション、低温プラズマの物理化学
とライフサイエンス応用に関するモデリン
グが主なテーマ。