



Title	Kinetic Analysis for Complex Networks of Elementary Steps in Chemical Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	住谷, 陽輔
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第13235号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70122
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Yosuke_Sumiya_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

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 住谷 陽輔

学位論文題名

Kinetic Analysis for Complex Networks of Elementary Steps in Chemical Reactions

(化学反応素過程の複雑ネットワークに対する速度解析)

近年では、コンピュータ技術などの発展により、量子化学計算が化学の研究における重要なツールの一つとなりつつある。化学反応の反応機構解析においても量子化学計算が用いられる機会は着実に増え、実験的に観測することが難しい中間体や遷移状態(TS)の解明にも大きく貢献している。通常、反応経路の計算では、構造最適化によって安定構造やTSの構造を求める。また、TSからの固有反応座標(IRC)経路を計算し、これを反応経路とするのが一般的である。現在までに、構造最適化により様々な化学反応の機構が明らかにされてきた。しかし、構造最適化計算は、化学的知識や直感を用いて事前に構造を推定しなければならず、失敗してしまうことも多いという問題があった。このため、想定反応機構のない未知の反応を予測することは容易ではなかった。

反応経路自動探索(GRRM)プログラムは、この問題を打破することを目指して開発が進められており、有機反応をはじめとする様々な反応に応用されつつある。GRRMプログラムでは、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上のエネルギー極小点(MIN)やTSを系統的に調べ上げることができる。これにより得られる反応経路群は、複雑に絡み合いネットワーク状となる。この反応経路群を反応経路ネットワークと呼ぶ。例えば、基本的な有機反応の一つであるアリルビニルエーテルのClaisen転位の反応経路ネットワークを求めると、多数のコンフォメーション変化を含むネットワークが得られる。このようなネットワークには、幅広い時間スケールで進行する素反応過程が混在している。例えば、メチル基の内部回転などの過程は 10^{-13} 秒で進行するが、結合組み替えの過程は 10^3 秒で進行する。今、このような複雑ネットワークに対する解析法が求められている。

通常、この解析には遷移状態理論に基づく速度解析が有効であるが、このような複雑なネットワークが対象となる場合、実験の時間に相当する数分から数日のスケール(10^2 – 10^4 秒)の時間発展シミュレーションは困難である。そこで本研究では、複雑な化学反応の反応経路ネットワークに対する新しい速度解析法を開発した。

一方、反応経路探索の開発が進むにつれ、GRRMプログラムは複雑な反応系にも応用されるようになってきた。このとき、反応系に含まれる原子数が増えるにつれ、反応経路ネットワークは即座に膨大となり、ネットワーク自体を得ることも容易ではない。そこで本研究では、開発した速度解析法を反応経路自動探索にも応用することにより、ネットワーク作成にかかる計算コストを削減する方法を開発した。

本学位論文は、8章で構成されており、第1章では序論として、上記で述べた内容について記した。第2章から第4章では反応経路ネットワークの速度解析法について記述し、第5章から第7章では反応経路ネットワークの作成の効率化の方法について記述した。

第2章では、反応速度論で用いられる式について簡潔にまとめ、反応経路のエネルギープロファイル/ネットワークが得られたときに使われる速度解析法についてまとめた。

第3章では、複雑な反応経路ネットワークに対する新しい速度解析法「速度定数行列縮約法」を開発した。縮約法は、高速で進行する素過程を縮約し、得られたグループ間のオーバーオール速度定数を求めることができる。本手法をアリルビニルエーテルの Claisen 転位反応に適用した。反応経路ネットワークは GRRM/単成分人工力誘起反応(SC-AFIR)法を用いて、CCSD(T)-F12a/jul-cc-pVTZ/M062X/6-311+G(2d,p)で得た。このネットワークに対し縮約法を適用することにより、実験値を非常によく再現することができた。また、反応物領域におけるコンフォメーションエントロピーの効果が、アリルビニルエーテルの Claisen 転位反応といった比較的小分子の有機反応であっても無視できないことが明らかになった。従って本手法は、様々な有機反応のオーバーオール速度定数を求める有力な方法として期待できる。

第4章では、縮約法を拡張し、反応経路ネットワークを完全縮約する速度定数行列完全縮約法を開発した。これにより、速度式の時間発展を行うことなく単分子解離反応の最終分岐比を得られることを見出した。本手法は、 C_3H_5 と C_4H_5 の単分子解離反応に適用し、数値的検証を行った。ここで、反応経路ネットワークは SC-AFIR 法を用いて、UCCSD(T)/def2-TZVP//B3LYP/def2-SV(P)計算により作成した。本手法によって得られた各解離生成物の生成比は、通常速度解析シミュレーションの収束値と有効数字8桁まで完全に一致した。従って本手法は、単分子解離反応の生成比を求める方法として、通常速度解析シミュレーションの代わりとなることが期待される。

第5章では、PESの数学的・化学的特徴に着目して発展してきた反応経路自動探索法の開発の歴史についてまとめた。そして反応系に含まれる原子数の増加に伴い、反応経路ネットワーク中に含まれる平衡構造やTSの数が指数関数的に増大する問題点について言及した。このため、それらの構造のうちに必要な構造のみを効率よく求める方法が求められていることを指摘した。

第5章で指摘した問題を受け、第6章ではより効率的なネットワーク作成スキームを提案した。このスキームでは、(1) まず Locally updated plane(LUP)法による近似的な反応経路ネットワークを作成するために、SC-AFIR法による探索を行う。(2) 次に縮約法を用いてボトルネックとして振る舞う反応経路を抽出し、その経路に対してTSの構造最適化とIRC計算を行う。これにより、速度論への影響の少ない反応経路のTS構造最適化とIRC計算を省き計算量を削減できるようになった。本スキームをCu(111)表面上における水分子の反応に適用し、結合組み替えを伴うボトルネックとなるIRC経路と、表面上でのマイグレーションといった高速過程のLUP経路からなる反応経路ネットワークが得られた。このスキームでは、分子の結合情報や反応パターンなどの情報は用いず、完全に系統的な探索が行われている。この特徴は、より複雑な反応のネットワークを作成するときに大きな利点となり得る。

第5章で指摘した問題に対して、第7章では、縮約法を用いた速度解析法を反応経路自動探索のナビゲーションシステムとして利用するアルゴリズムを開発した。これにより、速度論に基づいて反応経路探索の探索領域を制限し、反応物から指定した温度・反応時間のもとで到達しえる反応経路ネットワークを効率的に求めることができるようになった。本アルゴリズムを、有機多成分連結反応の一つである Passerini 反応に適用した。本反応は、アルデヒド・イソニトリル・カルボン酸を原料とし、 α -アシルオキシアミドが得られる複雑な反応だが、1つのインプットから起こり得る反応機構を10日(24core)で得ることができた。本アルゴリズムでも、分子の結合情報や反応パターンなどの情報は用いることなく探索が行われている。今後、本アルゴリズムにより、さらに複雑な反応系のネットワークの構築と、その速度論的評価が行われることが期待される。

第8章では、本論文の総括を述べた。

以上のように、本研究では複雑な反応経路ネットワークに適用可能な速度定数行列縮約法を開発した。さらに縮約法を反応経路自動探索に応用し、反応経路ネットワークを効率的に作成する手法を開発した。これらの手法は全て化学反応に適用して有用性を確かめた。今後、未知の化学反応の解析・設計において様々な応用が期待できる。