HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	First-principle Molecular Simulations of Vibrational Spectroscopy and Reaction Dynamics in Noble-gas Matrix Environments: Noble-gas Compounds and Photodissociation Dynamics [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	新見, 佳祐
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11920号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59006
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Keisuke_Niimi_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　新見 佳祐

審査担当者

主査	教授	武田 定
副査	教授	武次 徹也
副査	教授	長谷川 淳也
副査	准教授	佐藤 信一郎
副査	准教授	中山 哲

学 位 論 文 題 名

First-principle Molecular Simulations of Vibrational Spectroscopy and Reaction Dynamics in Noble-gas Matrix Environments: Noble-gas Compounds and Photodissociation Dynamics
（マトリックス効果を考慮した振動と反応の第一原理シミュレーション：希ガス化合物の振動分光と蟻酸の光解離反応への適用）

本論文では、不安定分子種の分光測定に利用されるマトリックス単離法に対し、電子状態計算・振動状態計算・モンテカルロ計算を組み合わせ、マトリックス効果をあらわに考慮して振動スペクトル、光反応ダイナミクスを調べる第一原理計算手法ならびにプログラムを世界で初めて開発し、一連の希ガス化合物の振動数シフトや蟻酸光解離反応における選択性へのマトリックス効果の問題へと適用し、ミクロスコピックなメカニズムに関する知見を得ている。本論文は 8 章からなり、1 章は general introduction、2 章は計算手法、3〜6 章は希ガス化合物の振動スペクトルシミュレーション、7 章はマトリックス中での光反応ダイナミクスシミュレーション、8 章は general conclusion のように構成されている。

1 章の general introduction では、マトリックス単離法の特徴が述べられている。マトリックス単離赤外分光法では、不活性な希ガスを溶媒に用い極低温で測定を行うため、得られる振動スペクトルのピークが明瞭となり、帰属が容易になるという利点があり、反応中間体やラジカル分子等の不安定化合物の分光測定に利用されている。この手法は希ガス媒体が対象分子の状態に影響を及ぼさないことを前提とするが、実際には希ガスの種類を変えると振動数が大きく変化する報告例がいくつかあり、特に希ガス化合物が特異的な振動数シフトを示すことが紹介されている。2 章では計算手法について詳述している。希ガスマトリックスに囲まれた対象分子に対し、周期境界条件の下モンテカルロ法により希ガス原子の配置を決定し、非調和性とモード間カップリングを考慮した振動数を算出する DVR 計算を行っている。シミュレーションに用いる相互作用ポテンシャルには、高精度 ab initio 電子状態計算を用いており、すべて第一原理的に希ガス環境下での分子の振動状態を記述することが可能な汎用的なプログラムが開発されている。

3 章では、本手法を XeBeO と ArBeO に適用している。ArBeO の場合、Be-O の伸縮振動数は希ガス化合物形成により 80 cm − 1 ブルーシフトするが、マトリックス環境を考慮すると振動数は 8 cm − 1 レッドシフトし、合わせると 72 cm − 1 のブルーシフトとなり、実験値の 62 cm − 1 と良い一致を示す。振動数シフトの再現だけではなく、そのメカニズムについて、相互作用ポテンシャルとパッキングの効果により合理的説明を与えている。4〜6 章では、同様に希ガス水素化物（HXeCl, HXeBr, HXeI, HXeCCH）に適用した結果を示すが、マトリックス効果により H-Xe 伸縮振動数は大きくブルーシフトし、弱い化学結合を持つ化合物がより大きな振動数シフトを示すことを明らかにしている。

7 章では、Ar マトリックス中における蟻酸の光解離反応に対する QM/MM-MD シミュレーションを行い、コンフォメーションメモリーの理論的解明を試みている。本反応については、蟻酸に対しシス-トランス異性体を制御した上で Ar マトリックス中で紫外光を照射したところ、シス体では CO2 + H2、トランス体では CO + H2O が主生成物となるという実験報告はあったが、機構は未解明であった。本研究では蟻酸の S2 励起反応に注目し、Ar マトリックスをあらわに考慮した励起状態 QM/MM-MD シミュレーションを行い、シス体では CO2 + H2 が主生成物となる結果を得ている。

また、本反応では反応種の拡散を抑制する Ar マトリックスの「かご効果」が重要な役割を果たすことが示された。

8 章にて本論文を総括しているが、本研究で開発した希ガスマトリックスをあらわに考慮したシミュレーションプログラムは、今後マトリックス単離法に基づく振動分光・化学反応の実験研究に対する強力なツールとなることが展望として述べられている。

これを要するに、著者は、特に不安定分子種の分光測定に重要な役割を果たしてきたマトリックス単離分光による振動スペクトルや、希ガスマトリックス内での化学反応をシミュレートする高精度な理論計算手法をプログラムと合わせて世界で初めて開発し、種々の希ガス化合物の振動スペクトルや光解離反応におけるコンフォメーションメモリーへの適用で定量的な結果を得ており、マトリックス分光法における分子振動・反応ダイナミクスの分子レベルでの理解に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。