HOKKAIDO UNIVERSITY

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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13235号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70122
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yosuke_Sumiya_review.pdf, 審査の要旨

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　住谷　陽輔

審査担当者

主査	教授	武次 徹也
副査	教授	武田 定
副査	教授	前田 理
副査	准教授	佐藤 信一郎
副査	教授	小松崎 民樹 (北海道大学電子科学研究所)

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）

本学位論文では、反応経路ネットワークの速度解析を主題とし、新規な解析法の開発、その有機反応、気相反応、表面反応への応用、および、反応経路自動探索におけるナビゲーションシステムとしての実装について記述している。

第 1 章では、近年実現した反応経路自動探索とそれにより得られる反応経路ネットワークについて解説し、これにより新たに生じた課題として、得られる複雑反応経路ネットワークの解析について言及している。さらに、この課題を解決する手段として反応速度論に立脚した新規速度解析法が必要であること、および、そのような新規速度解析法が反応経路自動探索自体の計算コスト削減にも貢献し得ることを述べている。

第 2 章では反応速度論についてまとめ、反応経路のエネルギープロファイルに対して適用されてきた既存の速度解析法とその問題点について記載している。

第 3 章では、複雑反応経路ネットワークに対する新しい速度解析法として、速度定数行列縮約法を提案している。同手法は、高速で進行する素過程を縮約し、得られた超状態間の全速度定数を求める。同手法を、高精度量子化学計算で得た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に適用し、全速度定数の実測値を非常に高精度で再現することに成功している。このとき、既存の速度解析法では、用いる反応経路ネットワークが十分信頼できるものであったとしても、実測の全速度定数を再現できない。本系において、その原因がコンフォメーションエントロピーの過小評価に起因することを明らかにしている。これにより、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コンフォメーションエントロピーが無視できないこと、および、同手法がこれを的確に評価できることが示された。

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提案している。完全縮約により、速度式の時間発展をシミュレーションすることなく、単分子分解反応の最終分岐比を算出できることを見出している。数値検証は、C_3H_5 ラジカルおよび C_4H_5 ラジカルの単分子分解反応に対して行い、完全縮約によって得られる各分解生成物の分岐比が、通常の速度解析シミュレーションで得られる値と有効数字 8 桁まで完全に一致したことを示している。完全縮約は、既存の速度解析法の適用が困難な長時間発展を要する単分子分解反応の解析において、簡便な速度解析を可能にした。

第 5 章では、反応経路自動探索法の開発の歴史についてまとめ、速度論に基づいた探索ナビゲーションシステムが実現すれば計算コストの大幅削減が原理的に可能であること、および、そのような手法が切望されていることを指摘している。

第 6 章では、反応経路ネットワークの構築を、与えられた時間スケールより十分速く起こる経路を近似的に取り扱うことによって、大幅に効率化するスキームを提案している。この取り扱いによって生じる誤差を数値検討すると共に、Cu(111) 表面上における水分子の分解の反応経路ネットワークへと適用し、その有効性を示している。

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提案している。これにより、反応速度論に基づいて、指定した温度と反応時間の下で反応物から到達し得る領域に探索範囲を限定することを可能にした。すなわち、速度論的に不必要

な領域の探索をカットすることで、反応経路ネットワークの構築を大幅に効率化している。同アルゴリズムを Passerini 反応に適用し、1000 個以下の安定構造から構成される反応経路ネットワークを得ている。本系の安定構造は 1000000 個以上あると推定されるため、1000 倍以上の高速化を実現したと言える。これは、反応経路自動探索における一つのブレークスルーであると評価することができる。

第 8 章では本論文を総括している。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解析法として、速度定数行列縮約法を開発した。また、縮約法を用いて速度論的に不必要な領域の探索を省くアルゴリズムを導入し、反応経路ネットワークの構築を大幅に効率化できたことが記載されている。さらに、同手法を用いた複雑反応機構の解析と未知反応の設計と予測について、展望されている。

これを要するに、著者は、複雑反応経路ネットワークに適用し得る速度解析法を新規に開発し、反応経路ネットワークの系統的な解析、および、反応経路ネットワーク構築の効率化を実現している。従って、理論化学分野に貢献するところ大なるものがあると言える。

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。