HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Kinetic Analysis for Complex Networks of Elementary Steps in Chemical Reactions [an abstract of entire text]
Author(s)	住谷, 陽輔
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/73059
Type	doctoral thesis
File Information	Yosuke_Sumiya_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 約

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）

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、その理論の開発と応用について記載した。

近年では、コンピュータ、及びアルゴリズム技術の発展により、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行われる機会は着実に増え、実験的に観測することが難しい反応中間体や遷移状態(TS)の解明に大きく貢献している。そのため、現代の計算化学分野において、量子化学計算によって反応経路を得る方法開発が盛んに行われている。近年では、非常にたくさんの反応経路を自動的に探索する手法も開発され、そのような手法によって得られた反応経路の集合は反応経路ネットワークと呼ばれている。

反応経路ネットワーク中には、数百、数千の反応経路が含まれることもあり、そのようなネットワークを人間が目で見て考察を加えることは非常に大変な作業となる。また、ネットワーク中には幅広い時間スケールで進行する素過程も混在し、解析は容易ではない(stiff 問題)。そのため、そのような複雑ネットワークを解析するための理論開発が求められている。本学位論文では、以上の背景を受け、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の開発と応用を行った。

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、上の内容について記した。

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手法と、用いられている近似について記載した。

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である速度定数行列縮約(RCMC)法を開発した。RCMC 法では、縮約と呼ばれる操作を繰り返すことによって stiff 問題を解くことができる。k 個の平衡構造(EQ)を含む反応経路ネットワークに対しては、$k \times k$ の速度定数行列が得られる。RCMC 法では、M 回の縮約操作を行うことにより、そのような速度定数行列を $l \times l$ の速度定数行列に小さくすることができる($l = k - M$)。$l \times l$ の速度定数行列は、l 個の超状態間の遷移を表している。超状態は k 個全ての EQ の重み付き総和として表される。縮約操作を適用する毎に、速度定数行列のサイズが 1 つずつ小さくなる。また、速度定数行列の全非対角要素が更新される。このとき、縮約された状態(EQ または超状態)のボルツマン分布が隣接する状態に分配されることで、全 EQ のボルツマン分布の和が保存される。速度定数行列の非対角要素は、ある超状態から別の超状態へ至るオーバーオールの速度定数に対応している。RCMC 法によって、ある時間の閾値 t_{MAX} より長い時間スケールで互いに遷移する少数の SS を得ることができる。つまり、縮約操作は t_{MAX} より短い寿命をもつ全ての状態に対して適用される。

第 3 章後半で、RCMC 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反応経路自動探索/単成分人工力誘起反応(GRRM/SC-AFIR)法を用いて求めた。各 EQ、および反応経路は

M062X/6-311+G(2d,p)で最適化し、一点計算を CCSD(T)-F12a/jul-cc-pVTZ で行った。このネットワークに対し RCMC 法を適用することにより、反応物から生成物へ至るオーバーオールの速度定数が、実験温度である 469.1 K で $1.794 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ と見積もられ、実測値 $2.875 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ を良く再現した。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の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、RCMC 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(*f*-RCMC)法を開発した。同手法では、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ることが出来る。同手法では、解離生成物(DC)ができる素過程の逆反応の速度定数をゼロと仮定する。そして、第 3 章で導入した縮約操作を全 EQ に適用し、残る状態が DC になるまで繰り返す。このとき、DC は全 EQ がある割合で含まれた解離超状態(DSS)となる。ここで、ある EQ X に初期ポピュレーション $[X]_0$ が与えられたとき、DC の最終分岐比は DSS に EQ X が分配された割合に $[X]_0$ を掛けることで求められる。

第 4 章後半で、*f*-RCMC 法を C_3H_5 分子、及び C_4H_5 分子の単分子解離反応に適用し、数値的検証を行った。これらの単分子解離反応の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。*f*-RCMC 法によって得られた解離生成物の生成比は、通常の 4 次のルンゲクッタ法による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。C_4H_5 分子の単分子解離反応では stiff 問題が深刻となるが、そのような場合でも同手法では同様に生成比を計算できた。従って、同手法では通常の速度解析シミュレーションの適用が困難な単分子解離反応に対しても簡便に速度解析を行うことが出来ることを示した。

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、その化学組成で起こり得る全ての反応が含まれた反応経路ネットワーク中のサイズは指数関数的に増大することについてまとめた。そのため、全面的なネットワークのうち、必要な構造、及び必要な反応経路のみを効率よく求める方法が望まれていることを指摘し、探索ナビゲーションシステムが切望されている背景を記載した。

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、入力した反応時間より十分速く進行する反応経路を近似的に取り扱い、反応ボトルネックとして振る舞う重要な経路を精度よく取り扱う。具体的には、SC-AFIR 法によって近似反応経路を求めた後、局所平面更新(LUP)法によって近似反応経路を最適化する。この経路上の最高エネルギー点を近似 TS とする。続いて、RCMC 法により、ボトルネックとなる経路を抽出し、それらに対して TS 構造最適化と固有反応座標経路(IRC)計算を行う。以上のスキームにより、計算量を大幅に削減できるようになった。

本スキームは、Cu(111)表面上における水分子の分解反応に適用し、結合組み替えを伴い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。以上のスキームは、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おり、より複雑な反応のネットワークを作成するときにも大きな利点となると期待される。

第 7 章では、RCMC 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得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。本手法は、有機多成分連結反応の一つであるパッセリーニ反応に適用した。本系の EQ は数百万個以上あると推定されるが、本手法により千個以下の EQ からなる反応経路ネットワークが得られた。従って、1000 倍以上の効率化が達成できた。本手法でも、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。

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 RCMC 法を開発した。さらに同手法を反

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。加えて、これらの手法を様々な反応に適用して有用性を検証した。従って、今後、反応経路ネットワークに基づいた様々な化学反応の解析・設計への応用が期待できる。