HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ab initio Molecular Dynamics Analysis based on Reduced-dimensionality Reaction Route Map [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	堤, 拓朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14461号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81404
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TSUTSUMI_Takuro_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　堤　拓朗

学 位 論 文 題 名

Ab initio Molecular Dynamics Analysis based on Reduced-dimensionality Reaction Route Map
（次元縮約反応経路地図に基づく第一原理分子動力学解析）

化学反応は複数の素反応からなる過程であり、量子化学計算に基づく静的反応経路解析や *ab initio* 分子動力学解析により反応機構が議論されている。反応経路自動探索（GRRM）法は静的反応経路解析の 1 つの到達点であり、ポテンシャルエネルギー曲面（PES）上の最小エネルギー経路である固有反応座標（IRC）の網羅計算を可能にし、グローバル反応経路地図の概念を創出した。この地図は複数の IRC で構成されるネットワークであり、PES における代表的な化学反応経路に対応する。第一原理分子動力学（MD）法は、量子化学計算から得られるポテンシャル勾配を用いて分子系の原子座標と速度を時間発展させる古典軌道法であり、on-the-fly MD 法とも呼ばれる。on-the-fly 古典軌道は数値シミュレーションから得られた分子座標と速度の時系列データであり、反応経路解析では考慮されない動的反応過程を明らかにすることができる。しかしながら、古典軌道は全自由度が同時に運動する構造変化を与えるため、化学的知見なしに反応機構を抽出することは困難である。本学位論文では、これら 2 種類の化学反応機構解析法と数理科学に基づく次元縮約法を組み合わせることで、次元縮約反応経路地図に基づく第一原理分子動力学解析法を提案し、基底状態及び励起状態における反応機構解析に応用した。本学位論文は 7 つの章で構成されている。第 1 章は序論であり、既存の理論計算手法を概説しながら上述の研究背景を述べた。

第 2 章では、任意の参照構造と on-the-fly 古典軌道に沿った分子構造との間の距離関数を定義し、最小距離を与える参照構造に基づいて動的反応過程を解釈する on-the-fly 古典軌道マッピング法を開発した。さらに、本マッピング法を金 5 量体の分岐反応及び異性化反応に適用し、グローバル反応経路地図上の安定構造、遷移状態構造に基づいて on-the-fly 古典軌道を議論した。解析の結果、200 本の古典軌道は 20 種類の異性化過程に分類され、その半数以上が IRC から他の IRC へ乗り移る IRC-jump 挙動を示した。

on-the-fly 古典軌道が辿る動的反応過程を反応経路地図上に可視化できれば反応ダイナミクスの直観的理解につながるが、PES は高次元空間に存在するため化学反応過程の可視化は挑戦的課題であった。第 3 章では、次元縮約法の一種である古典的多次元尺度構成法（CMDS）を適用することにより、マロンアルデヒドの分子内水素移動反応及び $OH^- + CH_3F \rightarrow CH_3OH + F^-$ の衝突反応に関する IRC の低次元化に取り組んだ。これらの解析により、数理科学的手法によって定義された次元縮約空間で IRC 経路が曲がっていく様子が表現されることを示した。さらに、CMDS 法を用いて金 5 量体の二次元及び三次元反応経路地図を構築し、第 2 章で得られた動的反応過程と対応づけた。

CMDS 法から得られた主座標空間に on-the-fly 古典軌道を埋め込むことができれば、動的

反応過程を可視化することができる（out-of-sample 問題）。第 4 章では、out-of-sample に拡張された CMDS（oCMDS）法を用いて、on-the-fly 古典軌道を次元縮約反応経路地図に射影する方法を提案し、前章で議論された二分子衝突反応及び金 5 量体の異性化反応における動的反応過程を議論した。衝突反応に対する解析では、on-the-fly 古典軌道が IRC の曲率の大きな領域で IRC から離れていく non-IRC 過程が見出された。金 5 量体に対する解析では、分岐反応経路を可視化し、複雑な動的反応過程を二次元座標空間に射影した。さらに、反応に関与する領域のみを取り出した次元縮約反応経路地図を作成し、第 2 章で提案された IRC-jump 挙動を検証した。

cis-スチルベンは ππ*励起後、*cis-trans* 光異性化反応と光環化反応が競合する基礎分子として興味が持たれている。第 5 章では、励起状態 PES 解析と on-the-fly MD 計算により α-methyl-*cis*-stilbene（mSB）の励起状態分岐反応を調べ、*cis*-スチルベン（SB）、1,1'-dimethyl-*cis*-stilbene（dmSB）の反応機構と比較した。本章では反応機構解析のために、競合する光化学反応に関連する 2 つの内部自由度によって定義された反応空間を用いた。C=C 結合部に導入されたメチル基に着目すると、mSB は SB と dmSB の中間的な性質を有することが予想される。しかし、励起状態ダイナミクスの解析から mSB の分岐比は SB と定量的に一致し、dmSB とは逆の傾向を示すことが示された。失活寿命の比較では、mSB は SB、dmSB における遅い失活成分をより早く減衰させることが確認された。本解析により、スチルベン誘導体の励起状態反応機構は C=C 結合部に対する置換基によって制御できることが示唆された。

前章では、化学的知見に基づいた二次元反応空間を定義したが、座標軸の選び方が恣意的であった。このような恣意性を避けるために、第 6 章では、SB の反応経路地図に対して CMDS 法を適用し、二次元反応面及びポテンシャルエネルギー地形を構築した。さらに、ππ*励起された *cis*-SB の無輻射過程を包括的に議論するために、基底状態及び励起状態 PES における分子構造によって定義された多状態ポテンシャルエネルギー地形を構築し、励起状態 PES において円錐交差領域に到達した後、基底状態 PES へ失活する一連の on-the-fly 古典軌道を射影した。これにより、無輻射失活後、*trans* 体へ進行した古典軌道が遷移状態構造を乗り越えて再び *cis* 体に到達することを確認した。最後に、SB、mSB、dmSB の励起状態 PES を比較するために、置換基（水素原子及びメチル基）を除く部分骨格構造を用いて励起状態反応経路地図を定義した。従来の CMDS 法では、原子数が異なる分子を同じ座標空間で表現することはできなかったが、部分骨格に基づく解析により、誘導体を同一の次元縮約空間で議論できるようになった。このような解析の結果、第 5 章で議論された分岐比と同様に、SB、mSB の励起状態反応経路地図は定性的に一致するが、dmSB とは大きく異なることが示された。

第 7 章では本学位論文を総括した。

本学位論文を通じて、複雑な構造変化を含む動的反応過程を PES 上における代表的構造から構築された次元縮約反応経路地図に基づいて解析する方法を提案し、衝突反応や異性化反応、光化学反応に対して適用することでその有用性を確かめた。本手法は汎用的な on-the-fly 分子動力学に基づく解析であるため、様々な化学反応に対して適用可能である。今後は、動力学効果によって駆動される化学反応機構の解明にとどまらず、反応ダイナミクスに基づいた分子設計へと応用していくことも期待できる。