



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_review.pdf, 審査の要旨



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 堤 拓朗

審査担当者	主査	教授	前田 理
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	小松崎 民樹
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	准教授	佐藤 信一郎

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)

化学反応の量子化学計算に基づく研究では、反応経路自動探索計算により得られるグローバル反応経路地図や第一原理分子動力学計算により得られる古典軌道解析により反応機構や反応ダイナミクスが詳細に調べられるようになってきている。本学位論文は、これら 2 つのアプローチに数理科学に基づく次元縮約法を組み合わせることで、次元を縮約した反応経路地図に基づく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へと展開している。

第一章は general introduction であり、本研究を展開する上で基礎概念となる固有反応座標、グローバル反応経路地図、第一原理分子動力学法について、研究背景と意義を詳細に述べている。

第二章では、本論文で肝となる新しい計算手法として、第一原理分子動力学計算により得られる古典軌道上の分子構造と反応経路ネットワーク上の分子構造との間の距離関数を定義することにより反応経路に対して動的経路がどのように進行するかを解析する古典軌道マッピング法を定式化している。金 5 量体の構造変化へと適用し、同種核置換反転異性体の解析や経路分岐の挙動を調べるとともに、反応経路間の跳躍など化学反応における新たな概念を見出している。

第三章では、反応経路地図における多数の安定構造や遷移状態構造を構造情報に基づき配置して可視化することのできる、古典的多次元尺度構成法に基づく解析手法を提案している。マロンアルデヒドの分子内水素移動反応及び典型的な SN2 反応に適用して有効性を示したのち、金 5 量体のグローバル反応経路地図を二次元及び三次元に低次元化して古典軌道が辿る道筋の合理的解釈を与えることに成功している。

第四章では、第二章と第三章の研究結果を組み合わせ、古典軌道を次元縮約反応経路地図上に射影する方法を開発している。二分子衝突反応及び金 5 量体のグローバル反応経路地図に適用し、反応経路の曲率の大きな領域や経路分岐が起こる領域で古典軌道が反応経路からそれていく様子を可視化し、動力学効果を明らかにしている。

第五章では、スチルベン誘導体であるモノメチルスチルベンの励起状態の反応経路解析と第一原理古典軌道解析を行っている。先行研究のスチルベン、ジメチルスチルベンの励起状態反応解析結果を参照し、シス-トランスの異性化と DHP 体への環化の競合や励起寿命への置換基効果を詳細に議論している。

第六章では、スチルベン誘導体の光異性化分岐反応に対して反応経路地図の次元縮約と第一原理古典軌道マッピングを行うことで、無輻射失活を伴う光反応にも本次元縮約反応経路地図に基づく動力学解析が有効であることを示している。

第七章では、本研究により得られた知見をまとめたうえで、動力学効果を考慮した反応設計など今後の展望・課題について記述している。

これを要するに、著者は複雑な構造変化を含む動的反応過程をポテンシャルエネルギー曲面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汎用的方法を提案し、種々の反応に適用することでその有用性を実証しており、化学分野の発展に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。