



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Analysis of Chemical Reaction on Adiabatic Potential Energy Surface from a Viewpoint of Anharmonicity and Orbital Mixing : Bifurcation of Anharmonic Downward Distortion Following Paths and Natural Reaction Orbitals [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	海老澤, 修一
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第15391号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/89453">https://hdl.handle.net/2115/89453</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	EBISAWA_Shuichi_abstract.pdf, 論文内容の要旨



# 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 海老澤 修一

## 学位論文題名

Analysis of Chemical Reaction on Adiabatic Potential Energy Surface from a Viewpoint of Anharmonicity and Orbital Mixing: Bifurcation of Anharmonic Downward Distortion Following Paths and Natural Reaction Orbitals  
(非調和性と軌道混合から見た断熱ポテンシャル上の化学反応解析：非調和下方歪追跡経路の分岐と自然反応軌道)

近年、反応経路自動探索が実用化されている。反応経路自動探索は人間の経験や知識によらず、あらゆる反応経路を網羅的に探索することを可能とし、手動での算出が困難な遷移状態・反応経路を迅速かつ大量に算出する。大野、前田らによって開発された非調和下方歪追跡法（以下 ADDF 法）は、このような反応経路自動探索法の普及に於いて大きな役割を果たした。ADDF 法は主に化学種の平衡構造周りのポテンシャルの近似調和ポテンシャルに対する下方への歪み（ADD）が極大となる方向を追跡し、遷移状態構造を自動探索する手法である。現在では前田、諸熊らによって開発された人工力誘起反応法（以下 AFIR 法）と共に GRRM プログラムに実装されており、一般に利用可能な状況である。反応経路自動探索が実現した以上、次に行うべき重要な課題の 1 つとして、解析の自動化が挙げられる。反応経路自動探索により迅速かつ膨大な探索データを得ることが可能となったため、従来型の手動解析はもはや適切ではなくなった。また、反応経路探索は自動化されたものの、付随する解析を手動で行う限りは解析作業が律速段階となり、自動探索がもたらす研究の効率化の程度は低減してしまう。したがって、従来は知識を有した化学者の視認作業によって抽出されていた化学的情報を的確かつ自動的に抽出する手法の開発が必要である。探索データから得られる重要な情報には、反応のエネルギー障壁の他に分子軌道情報が挙げられる。福井、Woodward, Hoffmann らによって示されたように、元来反応経路には、それに沿った分子軌道混合の解析と反応の駆動力の特定を可能にする役割が求められていた。反応の駆動力は反応経路探索がもたらす情報の中でも核心的な情報であることから、その抽出の自動化とデータ科学への応用は技術的に重要な課題である。

上述のような背景の下、第 1 章では General Introduction としてフロンティア軌道理論に至るまでの化学反応に関する理論の進展を概観したのち、福井らにより示された反応経路と分子軌道の関係について要約する。章末に於いては、ADDF 経路の分岐解析及び反応活性な分子軌道の自動抽出法の開発の意義について言及する。

第 2 章では、第 2 節にて平衡点と交差する ADD 停留経路、即ち調和ポテンシャル等値面上の ADD 停留点を繋ぐ曲線の本数と ADD 停留経路の分岐の条件に関する解析の結果を報告し、第 3 節にて水分子の平衡構造周りの ADD 停留経路の挙動に関する解析の結果を報告する。本解析により、振動自由度が  $f$  で与えられる分子系について、平衡点と交差する ADD 停留経路の上限が  $2^{f+1}-2$  で与えられることが明らかとなった。また、ADD 停留経路の分岐条件が調和ポテンシャル等値面上の ADD に関する Hessian 行列の非正則性によって与えられることを示した。これらの解析の数値的実証として実施した  $\text{H}_2\text{O}$  ( $f=3$ ) の平衡構造周りの ADD 停留経路の解析では、平衡構造と交差する ADD 停留経路の数が 14 本であり、平衡構造に於ける交差数の上限に等しいことに加え、ピッチフォーク分岐によって出現する ADD 極大経路を発見した。最後に、第 4 節で分岐には複数のパターンが存在することに基づき、それぞれが ADDF 法による反応経路探索に与え得る影響について考察した。

第 3 章では、反応経路に沿って反応活性な分子軌道を自動抽出する手法である natural reaction orbital (NRO) 法の開発と検証について報告する。NRO 法は核座標変位に対する coupled perturbed self-consistent field (CP-SCF) 方程式を解くことで得られる分子軌道の 1 次応答行列の占有-仮想ブロックを特異値分解 (SVD) することで得られる左右特異ベクトルとして定義される。第 2 節では本

定義に於いて本質的な役割を果たす CP-SCF 法及び SVD 法及びそれらに関する理論の概説を行った後、NRO 法の導入を行う。続いて、占有-仮想 NRO ペアの積が核座標変位に伴う電子密度変化の成分となる点や NRO の対称適合性を数式的に示した後、分子軌道を 3 次元ベクトルでモデル化した場合の NRO の挙動について議論する。第 2 節の最後には NRO の定義の多配置理論への一般化及び NRO と非断熱結合との関係について示し、NRO の概念が単配置理論に限定されない一般的なものであることを示す。第 3 節では数値検証の結果を示す。第 1 例としてホルムアルデヒドラジカルアニオンと塩化メチルの  $S_N2$  的な反応を例に NRO 法の挙動を精査するとともに、固有反応座標 (IRC) に沿った電子移動解析により NRO 法に基づく反応描像が Shaik らの原子価結合配置混合 (VBCM) 解析の結果と整合することを確認した。本結果の一般性の検証のために、Claisen 転位、Diels-Alder 反応、マロンアルデヒドの分子内プロトン移動、1,2-アルキルシフトとそれに続くニトレン付加、カルボカチオン転位についても IRC に沿った NRO 解析を実施し、いずれの場合も従来の反応描像と整合的であることを確認した。また、同種反応を引き起こす異なる化学種の間での NRO の比較可能性を検証するためにアンモニアと  $CH_3X$  ( $X=Cl, Br, I, MsO, CN$ ) の間の  $S_N2$  反応に対し NRO の比較とエネルギー解析を実施し、比較可能性を示す。併せて、NRO と正準分子軌道 (CMO) および自然結合軌道 (NBO) との比較結果を示し、NRO 法が反応活性軌道の自動抽出に於いて優位であることを確認する。続いて、単一化学種の競合する反応の間での NRO の比較可能性を検証するため、水酸化物イオンと塩化エチルの間の競合する  $E2$  反応と  $S_N2$  反応について NRO の比較とエネルギー解析を実施し、異なる反応に於いても占有 NRO の軌道エネルギーに基づき反応性の比較が可能であることを示す。続いて、追加検証として [1,5]-シグマトロピー転位、過酢酸によるエチレンのエポキシ化、Wittig 反応、金属錯体への酸化的付加反応 2 例について NRO 解析を実施した結果を示し、様々な反応で NRO の描像が従来の反応描像と整合的であることを再確認する。第 3 節の最後に於いて、藤本らにより開発された分子軌道解析手法である paired interacting orbital (PIO) との比較として、ビニルアルコールの異性化反応について NRO 解析を実施した結果を示す。この比較では非自明な相違点が認められ、PIO が必ずしも反応活性な軌道とならないことが示された。第 4 節では第 3 節の結果について総合的に議論する。本研究により、NRO 法が反応経路に沿った反応活性な軌道の自動抽出手法として有効に機能することが明確となった。

第 4 章では、NRO 法の多配置理論への拡張を報告する。NRO の定義を多配置理論へ一般化することは容易であるが、この一般化は CI 係数の核座標微分の必要性から実用的であるとは言えない。こうした経緯から、NRO とは定義が異なるものの多配置理論に於いてより実用的である MC-NRO 法を開発した。第 2 節では MC-NRO 法の導入を行う。第 3 節では、CASSCF 法を適用対象とし、水素分子及び窒素分子の共有結合形成、Diels-Alder 反応、[1,5]-シグマトロピー転位及びマロンアルデヒドの  $S_1$  状態に於ける分子内水素原子移動について MCNRO 解析を実施した結果を報告するとともに、並行してそれぞれについての議論を行う。本研究により、MCNRO 法が多配置理論に対して反応活性な分子軌道を自動的に抽出する実用的な手法であることが明らかとなった。また、MC-NRO 法が CASSCF の活性空間の系統的改善に応用可能であることが示唆された。

第 5 章では、General Conclusion として第 2 章から第 4 章を総括し、本研究の成果の将来的展望を示す。