



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	https://hdl.handle.net/2115/89453
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	EBISAWA_Shuichi_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 海老澤 修一

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

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)

近年開発された非調和下方歪追跡法 ADDF や人工力誘起反応法 AFIR に代表される反応経路自動探索法の発展により、量子化学計算に基づく化学反応研究の可能性が大きく広がっています。本学位論文では、ポテンシャル曲面の非調和性に立脚した ADDF 法で得られる平衡構造から遷移状態構造に向けて伸びていく反応経路の幾何学的な性質に着目し、平衡構造から発生する反応経路の数と経路分岐について数学的な解析が行われています。また反応機構の理解には電子の動きをみるのが重要であることが述べられ、反応経路に沿って電子の動きを抽出する反応機構解析の自動化を目指した研究を展開しています。

第一章は general introduction で、研究背景と意義を述べています。フロンティア軌道理論に至るまでの化学反応に関わる理論の発展を概観したのち、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し、さらに 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しています。

第二章では、まず ADDF 法の数学的定義が述べられ、平衡点と交差する非調和下方歪停留経路の本数とその分岐の条件について数学的な議論を行い、経路の数の上限について言及しています。さらに非調和下方歪停留経路が平衡構造から離れた領域で分岐することが反応経路の数を増やすことが述べられ、ADD 経路の分岐の種類をモデルポテンシャルに基づき分類して ADDF 法による反応経路探索との関連について議論し、実分子の例として水分子を取り上げて分岐を含む ADD 経路の解析を行っています。

第三章では、反応経路に沿って反応活性な分子軌道を自動抽出する新しい手法として、natural reaction orbital (NRO) 法を開発しています。NRO は核座標変位に対する分子軌道の 1 次応答行列の占有-仮想ブロックを特異値分解することで得られ、占有軌道の NRO と仮想軌道の NRO の積が核座標変位に伴う電子密度変化を示します。まずホルムアルデヒドラジカルアニオンと塩化メチルの SN2 反応に NRO 法を適用し、反応経路に沿った軌道混合の解析により NRO 間の電子移動が遷移状態とポテンシャルの肩の領域で顕著に起こることを示し、反応機構を電子の動きに基づき説明することに成功しています。さらに NRO 法を Claisen 転位、Diels-Alder 反応など複数の有機反応へと適用し、NRO 法が反応に伴う電子の動きを明らかにする上で有効であることを実証しています。併せて NRO を正準分子軌道および自然結合軌道と比較して違いを議論し、反応機構を理解する上での優位性を示しています。

第四章では、NRO 法が多配置理論への拡張を試みています。NRO をそのまま多配置理論へ一般化すると CI 係数の核座標微分が必要となることから、それを避けた簡略化した手法を定式化して Multiconfiguration (MC)-NRO 法と命名し、CASSCF 法に基づき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などへと適用し、さらに CASSCF の活性空間の系統的改善にも利用できることを示しました。

第五章では、本研究によって得られた知見をまとめて総括し、今後の展望について述べています。

これを要するに、著者は非調和下方歪停留経路の分岐に関する数学的解析を行ってポテンシャル曲面上に定義される反応経路への深い洞察を与え、さらに新しい化学反応解析手法として反応経路に沿った電子の動きを抽出する NRO 法を確立して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ります。

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ます。