HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study of Electron Transfer Reactions by Energy Decomposition [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	六辻, 晶大
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16373号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95038
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	MUTSUJI_Akihiro_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　六辻　晶大

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study of Electron Transfer Reactions by Energy Decomposition
（エネルギー分割による電子移動反応の理論的研究）

分子内・分子間でのドナーからアクセプターへの電子移動反応は化学反応の基礎過程の一つであり、光触媒などの応用領域でも重要となる。しかし多くの場合において電子移動は非常に高速で進行するため、実際の反応条件下でその過程を詳細に調べることは容易でない。そこで計算化学による電子移動過程の理論的な解析が有効と期待できる。電子移動反応に関する理論であるマーカス理論によると、電子移動前後２状態のポテンシャルエネルギー曲面（PES）が交差する領域で電子移動が進行する。したがって、解析対象の分子について電子移動前後の安定構造と PES 交差領域での構造を求めて活性化エネルギーなどを計算することで、分子構造変化と電子移動の速度定数を含めた電子移動過程の詳細な解析が可能になる。電子移動を解析する計算化学の手法としては、ほかにも電子移動前後２状態間の振動波動関数の重なり（フランク・コンドン因子）などを用いてフェルミの黄金律から速度定数を評価する方法や、運動方程式に基づく分子動力学シミュレーションがある。今回用いる分子の安定構造と交差領域構造を最適化する手法は PES の形状に基づく静的な解析法であり、比較的少ない計算コストで詳細な解析が可能である。

分子構造の最適化に基づく電子移動過程の解析では、複数の考慮すべき課題がある。まず、構造最適化では電子移動前後２状態の選択的な計算が必要となる。そして極性溶媒中の電子移動過程では、ドナーとアクセプターの構造変化だけでなく周囲の溶媒分子の配向変化による活性化も重要となる。加えて、マーカス理論に基づいて電子移動速度定数を評価するには、活性化エネルギーのほかに電子カップリングエネルギーや再配向エネルギーと呼ばれるパラメータが必要となる。また電子移動が極端に発熱的な系では、発熱的なほど電子移動が遅くなるマーカスの逆転領域と呼ばれる領域がある。逆転領域では原子核トンネル効果による電子移動速度定数の増大が顕著になることが知られており、この補正が必要となる。なお、発熱的なほど電子移動が速くなる領域は正常領域と呼ばれる。本研究では上記の課題に対応した電子移動反応の解析法を構築し、活性化エネルギーなどのパラメータや電子移動速度定数、分子構造変化を調べた。

本学位論文は全５章から構成される。第１章では序論として、化学における電子移動反応の重要性やマーカス理論について述べた。また本研究で用いた密度汎関数法などの計算化学の概要を述べ、活性化障壁に対する原子核トンネル効果、PES とその交差領域、透熱化、溶媒効果についてまとめた。そして交差領域計算による電子移動過程の解析における課題をまとめ、本研究の方針および本学位論文の概要を述べた。

第２章では、本研究で用いたプログラムおよび計算手法についてまとめた。まず Global Reaction Route Mapping（GRRM) プログラムに実装されている人工力誘起反応（AFIR）法、PES 交差領域の分子構造最適化計算（OptX)、第３章と第４章で使用した GRRM と任意の外部プログラムを組み合わせる General Interface 機能の概要について述べた。また、本研究で溶媒効果の考慮に後述の SAES 法と合わせて用いた C-PCM や、交差領域の最適化で用いたエネルギーシフト法、原子核トンネル効果の考慮に用いた Scher と Holstein による理論、活性化エネルギーの解析に用いた Activation Strain Model（ASM）についても概要を述べた。

第３章では、電子移動前後２状態の選択的な計算法として Energy Decomposition and Extrapolation-based Electron Localization (EDEEL) 法を開発した。ベンチマークとして、EDEEL 法を用いて１３種類の遷移金属錯体間における自己電子交換反応を解析した。これらの金属錯体については水溶液中での電子移動速度定数の実験値が報告されており、その値は 10^{-7} から

10^9 dm^3 mol^{-1} s^{-1} のオーダーと大きな幅をもつ。EDEEL 法を用いて電子移動前後 2 状態を選択的に計算し、錯体二量体の中心金属間距離を変えながら、PES 交差領域の分子構造最適化および速度定数評価を繰り返すことで速度定数を極大化した。極大化された電子移動速度定数は実験値の傾向を定性的に再現した。また得られた錯体構造とエネルギーに対して ASM を適用して活性化エネルギーの内訳（各錯体の活性化エネルギーおよび錯体間の相互作用エネルギー）を解析し、錯体の構造変化との関係を調べた。その結果、中心金属と配位子の種類および錯体間の相互作用による速度定数への影響が明らかとなった。以上の結果から、EDEEL 法と ASM を組み合わせたエネルギー分割に基づく電子移動反応解析の有効性が確認できた。

第 4 章では、EDEEL 法をドナーとアクセプターが架橋された系における分子内電子移動反応に拡張した。また溶媒分子の配向変化による活性化エネルギーを調和近似で考慮して交差領域の分子構造を最適化する手法として Solvent Activation Energy Shift（SAES）法を開発した。SAES 法では溶媒の活性化とドナー・アクセプターの活性化のバランスを調整しつつ、電子移動に関する交差領域での系統的な構造最適化および電子移動速度定数の極大化ができる。EDEEL 法と SAES 法のベンチマークとして、9 種類のラジカルアニオンにおける分子内電子移動反応を解析した。これらのラジカルアニオンについては極性が異なる 3 つの溶媒（methyltetrahydrofuran、di-*n*-butylether、isooctane）での電子移動速度定数の実験値が、マーカスの正常領域から逆転領域まで報告されている。速度定数の計算では Scher と Holstein による理論を用いて原子核トンネル効果を考慮した。極大化された速度定数は、それぞれの溶媒における実験値の傾向を定性的に再現した。また活性化エネルギーの詳細を調べたところ、正常領域と逆転領域では溶媒の活性化とドナー・アクセプターの活性化のバランスが明確に異なっていた。すなわち、正常領域では溶媒とドナー・アクセプターの両方が活性化した交差領域で速度定数が極大になったのに対して、逆転領域では原子核トンネル効果の寄与が大きいために、溶媒はほとんど活性化せずにドナー・アクセプターが大きく活性化した交差領域で速度定数が極大となった。以上の結果から、EDEEL 法および SAES 法の有効性が確認できた。エネルギー分割に基づく電子移動反応の解析は、多様な化学反応の機構理解と設計への応用が期待できる。

第 5 章では、本研究の総括として上記の内容をまとめるとともに、今後の課題や展望についても述べた。