



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_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 六辻 晶大

審査担当者	主査	教授	長谷川 淳也
	副査	教授	前田 理
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	教授	武次 徹也

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)

ドナーからアクセプターへの電子移動は化学反応の基礎過程の一つであり、その詳細な理論解析は、光触媒や半導体などの設計においても重要です。しかしながら、複雑な電子状態の変化を考慮した非経験的な理論解析は難しく、簡便な計算法が求められています。そのような計算法には、A. 電子移動前後の電子状態、B. 電子状態間カップリング、C. 原子核トンネル効果、および、D. 溶媒最配向エネルギー、これら全てを簡便に計算できることが求められます。本研究では、A と D を新手法である Energy Decomposition and Extrapolation-based Electron Localization (EDEEL) 法と Solvent Activation Energy Shift (SAES) 法によってそれぞれ解決し、これらに B と C に対する既存手法を組み合わせることで、非経験的に電子移動速度定数を算出する手法を開発しました。

本学位論文は全5章から構成されています。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記述しています。加えて、本研究で用いた密度汎関数理論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、ポテンシャルエネルギー面 (PES) とその交差領域、透熱化、溶媒効果についてまとめています。また、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についても述べています。

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ています。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ています。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連続誘電体モデルや、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) についても概要を記載しました。

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 EDEEL 法を開発しています。ベンチマークとして、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ました。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います。EDEEL 法を用いて計算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ました。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を解析し、中心金属と配位子の種類および錯体間の相互作用の変化の速度定数への影響を明らかにしました。以上の結果から、EDEEL 法の有効性を提唱しています。

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ました。また溶媒分子の配向変化による活性化エネルギーを考慮して交差領域の分子構造を最適化する手法として SAES 法を開発しました。SAES 法は、溶媒のエネルギーが連続的に変化すること、および、ポテンシャル交差領域内において遷移確率が最大になる点において遷移が起こること、これら2つの仮定に基づき、遷移過程における溶媒の活性化とドナー・アクセプターの構造活性化の比率を決定する手法です。これらに、Mulliken-Hush 理論による電子カップリングの見積りと、Scher と Holstein の理論による原子核トンネル効果の評価を組み合わせ、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ました。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ます。得られた速度定数は、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ました。また、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遷移が起こるのに対して、逆転領域では原子核トンネル効果の寄与が大きくなり、溶媒はほとんど活性化せずに遷移が起こることを明らかにしました。これらにより、EDEEL 法および SAES 法の有効性を提唱しています。

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ています。

これを要するに、著者は EDEEL 法および SAES 法を開発し、電子移動速度定数の算出を非経験的かつ簡便に行える理論計算手法を確立しており、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。