



Title	Development of a Phase-Space-Geometric Framework for Nonstatistical Chemical Reaction Dynamics in Realistic Systems
Author(s)	田中, 綾一
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16865号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16865
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99710
Type	doctoral thesis
File Information	TANAKA_Ryoichi_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



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 田中 綾一

学 位 論 文 題 名

Development of a Phase-Space-Geometric Framework for Nonstatistical Chemical Reaction Dynamics in Realistic Systems

(相空間幾何学に基づく実在反応系の非統計的化学反应ダイナミクス解析手法の開発)

近年、計算機の著しい発展により高い精度で種々の化学反応を予測・計算できるようになり、化学における理論計算の役割はますます高まっている。化学反応を理論的に扱うことの難しさには、大きく二つの視点がある。一つは化学反応の主役である分子の振る舞いが量子力学で記述されること。もう一つが分子のミクロな力学的状態を調べることが困難であり、予測が困難となるために統計的な取り扱いを必要とすることである。前者の問題は、Schrödinger 方程式と密度汎関数法を計算機で解く方法の発展と計算機自身の向上が大きな鍵となった。後者の問題は分子の集団を統計的な分布に従うと仮定し、遷移状態理論と呼ばれる手法により統計的な反応確率を計算することで、反応速度を見積もることができるようになった。ところが現在ではこのような統計的な仮定が成り立たない化学反応が数多く見つかっている。このような反応系ではダイナミクスの影響が示唆されており、分子科学的・力学系的視点の双方からさまざまな研究が行われてきた。一方で両者の視点の間には依然として隔たりがあり、本研究は両者の視点を統合し化学反応のダイナミクスを系統的に取り扱う手法の開発を行ったものである。本論文は全六章に分けられ次のように構成されている。第一章は序論であり、本研究の理論的背景について説明し、本論文の構成について述べる。

前述のように本研究は二つの視点に依拠しており、まず分子科学的な側面からこれまで見てきた化学反応の非統計的な現象がどのようなものであるかを説明する。ここでは非統計的な現象に関わる現象を大きく「再交差現象」と「非エルゴード現象」の二つに分類し、注目する。これらは遷移状態理論が依拠する二つの仮定にそれぞれ対応している。「再交差現象」は、遷移状態理論において設定した反応分割面を反応過程においてただ一度だけ通過すると仮定したものの、実際には複数回通過することで反応速度定数を過大評価してしまう現象であり、 S_N2 反応をはじめとする様々な反応で理論的・実験的に議論されてきた。もう一つが非エルゴード現象で、特に複数の反応段階をもつような化学反応において、途中でエルゴード性が満たされなくなることで、統計的ではなく非統計的・決定的なトラジェクトリが存在するというものである。この現象は前述の再交差現象と異なり、速度定数の定量的な誤差だけでなく生成物の選択性というより化学的に興味の高い現象に関わっている。例えば遷移状態理論によれば同じ生成比で得られると考えられる同じエネルギーを持った同位体同士であっても、動力学的な理由から一方がより多く得られるといった特異な現象が、実験的・理論的に数多く報告されている。次に、これら二つの非統計的な化学反応現象について、力学系の視点から行われてきたこれまでの研究を概観する。「再交差現象」は反応座標方向の運動とそれに直交する方向の運動がカップルしてしまうことで生じる。この問題に対してそれぞれの座標の方向の運動の間に相互作用が無いように座標変換する手法がリー正準変換理論と呼ばれるものであり、これまで様々なモデル系に適用されてきた。次に「非エルゴード現象」について、位置と運動量の空間である相空間で分子の運動

を考えると、同じ反応の運命を持つトラジェクトリが必ずその内側を通るようなチューブ状の構造が存在する。異なるチューブの重なりは状態の移り変わりに対応する。このチューブの断面は島状の領域として表され、チューブの重なりは断面上の島の重なりに対応する。このような相空間における幾何的構造を考えるのが反応島理論と呼ばれる方法であり、こちらも様々なモデルにおいて議論されてきた。このような分子科学・力学系双方における様々な研究の発展に関わらず両者の視点の間には大きな隔たりがあり、相空間幾何学と量子化学計算を組み合わせる実在の反応系に適用できる一般的枠組みの構築はなされていない。本研究は分子科学と力学系の視点を統合し、さらに第三の視点として情報科学的な視点を用いることで、化学反応のダイナミクスの系統的な解析手法を提案する。

第二章は、実在の化学系に対して再交差の無い反応座標を計算しそれに分子科学的な解釈を与える一連のフレームワークの構築について述べる。リー正準変換摂動理論で反応座標を求めるためには鞍点近傍のポテンシャルが二次を最低次とする摂動展開された形で表されている必要があるが、実際の反応においてポテンシャル関数は電子状態計算に基づいて計算される。本研究においては、鞍点近傍でテイラー展開し微係数を電子状態計算から計算する形でハミルトニアンを構成し、リー正準変換摂動理論により反応座標を求める。この反応座標は相空間において位置と運動量が混ざった形で表されているため、直感的な理解とは隔たりがある。反応座標を解釈するために、得られた反応座標に対して元の基準振動モードがどのように寄与しているかを調べる。反応座標を元の基準座標で偏微分すると、この偏微分係数は元の基準座標が新しい反応座標にどのように寄与しているかを表す量であると解釈できる。本研究において HCN の異性化反応について数値シミュレーションを行い、トラジェクトリに沿ったこの係数の値の変化とデカルト座標における反応描像の直感的解釈との対応について検証の結果を示す。

第三章は、反応島理論を実在の化学反応系に応用する上で必要な高次元性の解決について教師付き次元縮約を用いて効率よく相空間の断面の次元を落とす手法の開発について述べる。反応島理論はこれまで少数自由度モデル系をよく説明してきたが、実際の反応系では相空間の断面の次元が大きくなることで次元の呪いにより、理解と計算が困難になる。そこで本研究では同一の島構造に対応する反応性をラベルとし、ラベルと相空間座標の依存関係ができる限り大きくなるような座標変換を求めるという形で、次元縮約問題を定式化する。この問題は教師付き次元縮約の問題として解釈することができ、本研究では教師付き主成分分析という手法を用いる。本研究ではよく知られた 2 自由度モデル系である Hénon-Heiles 系に熱浴的な振動モードを加えてカップリングさせ N 自由度に拡張したモデル系を対象とし、トラジェクトリ計算ならびに相空間断面の次元縮約を行う。ただし本手法による次元縮約結果を検証するために、naïve な次元縮約法として元の Hénon-Heiles 系の座標に射影する手法を比較対象とする。この系の振る舞いは元の Hénon-Heiles 系の影響を最も強く反映するため、この naïve な次元縮約法であっても系の性質を反映できると期待される。それに対して本手法がラベルをよりよく予測できる手法であることを定量的・定性的に確認し、一般的に有効な手法であることを示す。

第四章は本研究の総括である。実在反応系における反応座標の計算とその解釈、相空間における効果的な次元縮約法の開発という一連のフレームワークの構築は、実際の化学反応の動力学を系統的に見通しよく解析する第一歩となる。本手法をさらに発展させ、実際の様々な化学反応に適用されることで、化学反応過程における個々の具体的な動力学的な性質が系統的な手法によって明らかになることが期待される。それによって動力学効果を軸とする新たな化学反応理論とその応用が、理論的側面だけでなくさらに実験的な側面にも展開していくと期待される。