



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_review.pdf, 審査の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



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 田中 綾一

審査担当者	主査	教授	武次 徹也	(産業技術総合研究所)
	副査	教授	小松崎 民樹	
	副査	准教授	佐藤 信一郎	
	副査	教授	前田 理	
	副査	主任研究員	水野 雄太	

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)

近年の計算機性能の飛躍的向上と電子状態計算手法の発展により、化学反応を高精度に予測・解析する理論化学の役割は増大している。化学反応を理論的に扱う際には大きく二つの課題が存在する。第一に、分子運動を正しく記述するためには Schrödinger 方程式に基づく電子状態理論計算が必須であること、第二に、原子核の運動が分子を反応系から生成系への動きを記述するが、局所エルゴード仮定、非再交差仮定の大前提下、遷移状態理論は反応速度を推定するが、これらの仮定が破綻する非統計的反応が数多く報告され、分子ダイナミクスそのものを考慮した新たな理論的枠組みの必要性が高まっている。非統計的現象は主に「再交差現象」と「非エルゴード現象」に大別される。前者は反応分割面を一度のみ通過するという仮定が破れ、軌道が複数回横断することで速度定数を過大評価する問題であり、SN2 反応などで広く議論されてきた。後者は系がエルゴード的に分布する前に遷移状態を越える現象で、多段階反応における生成物選択性に深く関与する。同位体間でエネルギーが等しくとも生成比が偏るなど、動力学起源の特異な分岐が実験・理論の双方で確認されている。これらを力学系の視点から見ると、再交差は反応座標と直交モードの結合に起因し、リー正準変換摂動理論による座標変換が有効となる。また非エルゴード性は、相空間に形成されるチューブ状の反応経路構造とその断面の島構造として理解され、反応島理論として発展してきた。しかし、相空間幾何学と量子化学計算を統合し、実在分子系へ適用する一般的枠組みは未確立であった。本論文はこれらのギャップを埋める、数理解と化学を融合した化学反応理論の体系化を目指したものである。

本論文は全四章から構成されている。

第一章は序論であり、上記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ている。

第二章は、実在分子系に対して再交差を与えな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詳述している。まず鞍点近傍でテイラー展開し高次微分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導出する。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基準振動モードがどのように寄与しているかを調べている。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している。

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詳述している。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、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している。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ている。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っている。従来の単純射影法より高精度に島構造と反応性を再現できることを示すことに成功している。
第四章「総括」では本研究の成果を総括し、今後の展望を述べている。

これを要するに、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ものであり、本手法を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ものである。

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る。