

学位論文題名

Theoretical study of multi-channel elementary processes of chemical reactions through bifurcation and conical intersections

(経路分岐および円錐交差を介した多生成物反応素過程の理論的研究)

学位論文内容の要旨

化学反応には、一組の反応物から複数の組の生成物が得られる多生成物反応が数多く存在する。多生成物反応において一組の反応物から様々な生成物へと枝分かれする機構は多種多様であり、たとえば反応サイトが多数ある反応、鏡像異性体が生成する反応、光異性化反応、光励起後の失活チャンネルが複数ある光反応も広い意味で多生成物反応と言える。化学反応において生成物がただ一種である反応は稀であり、どの生成物の組が有利に得られるか、反応条件による生成比の変化を支配する機構は何か、などを解明することは化学の重要課題の一つである。電子基底状態で進行する多生成物反応の機構は、素反応に基づき理解される。素反応とは $A \rightarrow B$ のように一組の反応物から一組の生成物が生じる過程であり、複数の組の生成物が生じる過程は平行反応と逐次反応の組み合わせによって理解されてきたが、カテゴリーとしては一組の反応物から二組の生成物が生じる分岐反応も考えられる。一方、光触媒や蛍光材料などに見られる光反応では複数の電子状態が関与し、反応経路の分岐はさらに複雑になる。光励起後の分子は基底状態と比べ高エネルギー状態にあるため、基底状態では考える必要の無かった高エネルギーの活性化障壁を超える反応が進行する可能性があり、さらに電子状態間の遷移を考慮する必要も出てくる。状態間遷移には、円錐交差 (Conical Intersection: CI) を通じての非断熱遷移、項間交差を通じた三重項状態への遷移、蛍光や燐光による失活などがあり、これらが組み合わさることで様々な反応経路をとることが可能となる。一般に実験研究では、実験条件を変えながら生成物の生成分岐比、反応速度、励起寿命等を測定し、反応機構を推論する。一方理論研究は、近年の計算機性能の著しい向上と電子状態理論の顕著な発展に伴い、実験研究が対象とするより現実的な分子系を取り扱うことが可能となった。加えて、反応経路の解析手法やシミュレーション手法も大きく発展している。私の興味は、多様な化学反応の経路分岐の機構を理論研究の立場から解明することにある。本論文では、まず電子基底状態で起こる素反応の分岐反応経路に焦点をあて、さらに複数の電子状態が関与する光異性化反応、複数の失活チャンネルが存在する光反応へとその対象を広げ、多様な経路分岐に対する解析方法を提案する。

1 章では、本学位論文の研究背景・意義について詳細に述べ、議論を展開していく上で必要となるポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 等の基礎概念の定義、反応経路解析手法、シミュレーション手法、本論文で用いた電子状態計算の理論についてまとめる。

2 章と 3 章では、電子基底状態におけるポテンシャル曲面上で定義される固有反応経路 (IRC) が経路の途上で谷底から尾根へと変化する分岐反応経路の研究に取り組んだ。分岐反応経路については、経路の途中で対称性が落ち、キラルな分子が生成する場合については多くの理論研究があるが、反応経路がまったく異なるタイプの生成物に分岐する全対称分岐反応 (分子の対称性が保持された座標空間の中で起こる分岐) は通常量子化学計算で見出すことは難しく、研究例は少ない。2 章では、

「全対称分岐反応」の例として報告されている電子移動反応 $\text{H}_2\text{CO}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ に対し反応経路に沿った振動解析、電荷解析、反応経路の曲率解析、励起状態の計算を行い、それらの結果から、全対称分岐反応が反応経路の急激な湾曲によって引き起こされることを明らかにした。3章では、2章で調べた反応の反応経路が途中で三つの方向へと分岐し (trifurcation)、三つの生成物へ至る「三方向分岐反応」であることを見出し、その解析を行った。三方向分岐経路は本研究で初めて導入された概念であり、この特徴を有する具体的な反応としても本反応が最初の例となる。本研究では、ポテンシャル曲面の形状に基づき分岐点より三つの生成物に至る経路を定義し、反応経路に直交するポテンシャル曲面の等高線を示して多分岐反応に対する解析方法を提案した。

4章と5章では、電子基底状態の熱反応から電子励起状態の関与する光反応へと議論を広げ、工業的にも光スイッチとして重要なアゾベンゼンの光異性化反応を調べた。近年の実験から、トランスアゾベンゼンは $\text{S}_2(\pi\pi^*)$ 励起後 110 fs という超高速で $\text{S}_1(n\pi^*)$ 状態の平面構造へと失活し、 $\text{S}_2(\pi\pi^*)$ 励起と $\text{S}_1(n\pi^*)$ 励起では同じ緩和経路を辿ると報告されている。また、ラマン分光実験により基底状態と $\text{S}_1(n\pi^*)$ 状態において NN 伸縮の振動数がほとんど変化しないことが見出され、トランスアゾベンゼンの光異性化反応では NN の二重結合性が保持され平面構造が保たれると報告されている。4章では、トランスアゾベンゼンの第一励起状態 ($n\pi^*$) への励起後基底状態に失活するまでの過程に注目し、振動解析と分子軌道解析から異性化機構を議論した。多参照摂動理論に基づく振動解析の結果から、トランスアゾベンゼンでは NN 結合の周りを2つのフェニル基が回転しても NN 結合長がほとんど変化せず、NN 結合次数が変化しないことが明らかとなった。この特徴は、「二重結合が切れなければ回転することができない」という化学的な直観とは大きく異なっており、光異性化反応の分子構造変化の描像に深い洞察を与えるものである。5章では、第二励起状態 ($\pi\pi^*$ 状態) からの超高速失活過程に対して、多参照摂動法のレベルで最急降下経路の計算を初めて実現した。これまでの理論計算では $\pi\pi^*$ の二電子励起状態が失活過程に関与すると考えられていたが、そうではなく、 $\pi\pi^*$ 状態に励起後直接 $n\pi^*$ 状態へと失活することを初めて明らかにした。

6章では、励起状態間の遷移において重要な役割を果たす最小エネルギー円錐交差 (MECI) および最小エネルギー交差点 (MSX) の全探索を効率良く行う計算手法を新たに開発した。光反応において、非断熱遷移による高速失活が起こるか否かを議論するには、MECI 構造の系統的探索が必須となる。最近、前田らが開発した Global Reaction Route Mapping (GRRM) 法によって MECI 構造の自動探索が可能になったが、計算コストの観点から小さな分子にしか適用できなかった。本研究では、スピン反転時間依存密度汎関数法 (SF-TDDFT) と MECI の系統的自動探索法を組み合わせることにより、精度を落とすことなくコストを大幅に削減することに成功し、より大きな分子系への適用を可能にした。本手法をエチレンと 1,3-ブタジエンに適用し、多数の MECI 構造を得た。

7章では、円錐交差の関与する光励起後のダイナミクスの例として、DNA 塩基の一つであるシトシンとその異性体の超高速無輻射失活過程に着目した。シトシンは励起寿命が非常に短いことが実験的に分かっているが、理論研究によりこの過程にはシトシンの3つの励起状態が関与し、各電子状態が基底状態との円錐交差点を有することが報告されている。本研究では、実験条件で存在すると考えられる3つの異性体 (ケト、エノール、イミノ) の励起緩和過程を非断熱遷移を考慮した ab initio 分子動力学法 (AIMD) と多参照摂動計算によって求めたポテンシャル曲面に基づき議論した。計算結果から、各異性体で励起状態の様子は大きく異なり、異なるタイプの円錐交差点から失活することを明らかにした。また、AIMD 計算よりイミノ体の励起寿命が短く、エノール体の励起寿命が長いことを明らかにし、各異性体が実験で見られた寿命の異なるスペクトルに対応することを明らかにした。

最後に、本論文において新たに提案した計算手法、適用結果、将来の展望について8章にまとめた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	武田	定
副査	教授	武次	徹也
副査	教授	増田	隆夫
副査	特任准教授	野呂	武司
副査	教授	長谷川	淳也

学位論文題名

Theoretical study of multi-channel elementary processes of chemical reactions through bifurcation and conical intersections

(経路分岐および円錐交差を介した多生成物反応素過程の理論的研究)

化学反応には、一組の反応物から複数の組の生成物が得られる多生成物反応が数多く存在するが、その枝分かれの機構は多種多様であり、どの生成物の組が有利に得られるか、反応条件による生成比の変化を支配する機構は何か、などを解明することは重要課題の一つである。多生成物反応の機構は平行反応と逐次反応の組み合わせによって説明されることが多いが、一組の反応物から二組の生成物が生じる分岐反応も考えられ、光反応ではさらに複数の電子状態が関与することにより反応経路の分岐はより複雑になる。光励起分子は高エネルギーの障壁を超える可能性もあり、電子状態遷移を考慮する必要も出てくる。状態遷移には、円錐交差を通じた非断熱遷移、項間交差を通じた三重項状態への遷移、蛍光や燐光による失活などがあり、これらが組み合わせることで様々な反応経路をとることが可能となる。本論文では、電子基底状態で起こる素反応の分岐反応経路、電子励起状態が関与する光異性化反応、複数の失活チャンネルが存在する光反応へと順次焦点をあて、多様な経路分岐に対する解析方法を提案している。

本論文は8章から構成されている。第1章では、本論文の研究背景・意義について述べ、基礎概念の定義、計算手法や理論についてまとめている。第2、3章では、電子基底状態において反応経路が経路の途上で谷底から尾根へと変化する分岐反応経路の研究に取り組んでいる。分岐反応経路については、経路の途中で対称性が落ちキラルな分子が生成する場合については多くの理論研究があるが、反応経路がまったく異なるタイプの生成物に分岐する全対称分岐反応は研究例がほとんどない。第2章では「全対称分岐反応」の例として報告されている電子移動反応に対し反応経路に沿った振動解析、電荷解析、反応経路の曲率解析、励起状態の計算を行い、全対称分岐反応が反応経路の急激な湾曲によって引き起こされることを明らかにしている。第3章では、反応経路が途中で三つの方向へと分岐する「三方向分岐反応」の概念を初めて導入し、具体的反応例を示して詳細な解析を行っている。

第4、5章では、アゾベンゼンの光異性化反応を調べている。近年の実験から、トランスアゾベンゼンは $S_2(\pi\pi^*)$ 励起後超高速で $S_1(n\pi^*)$ 状態の平面構造へと失活し、 $S_2(\pi\pi^*)$ 励起と $S_1(n\pi^*)$ 励起では同じ緩和経路を辿ると報告されている。また、基底状態と $S_1(n\pi^*)$ 状態においてNN伸縮の振動数がほとんど変化しないことが見出され、光異性化反応ではNNの二重結合性が保持され平面構造が保たれると報告されている。第4章では、トランスアゾベンゼンの第一励起状態($n\pi^*$)への励起後の過程に注目し、多参照摂動理論に基づく振動解析の結果から、トランスアゾベンゼンではNN結合の周りを2つのフェニル基が回転してもNN結合長がほとんど変化せず、結合次数が変化しないことを明らかにしている。この特徴は、「二重結合が切れなければ回転することができない」という化学的な直観とは大きく異なり、光異性化反応の分子構造変化の描像に深い洞察を与える。第5章では、第二励起状態($\pi\pi^*$ 状態)からの超高速失活過程に対して、多参照摂動法のレベルで最急降下経路の計算を実施し、これまで $\pi2\pi^*2$ の二電子励起状態が失活過程に関与すると考えられてきた描像を覆し、 $\pi\pi^*$ 状態に励起後直接 $n\pi^*$ 状態へと失活することを明らかにしている。

第6章では、励起状態間の遷移において重要な役割を果たす最小エネルギー円錐交差および最小エネルギー交差点の全探索を効率良く行う計算手法を新たに開発している。スピン反転時間依存密度汎関数法と最小エネルギー円錐交差点の系統的自動探索法を組み合わせることにより、精度を落とすことなくコストを大幅に削減することに成功し、より大きな分子系への適用を可能にしている。第7章では、DNA塩基の一つであるシトシンに着目し、実験条件で存在すると考えられる3つの異性体の励起緩和過程に対し非断熱遷移を考慮したab initio分子動力学法(AIMD)計算を実施し、各異性体で励起状態の様子は大きく異なること、異なるタイプの円錐交差点から失活すること、イミノ体の励起寿命が短くエノール体の励起寿命が長いこと、実験で見られた寿命の異なるスペクトルに各異性体が寄与していることを明らかにしている。第8章では、第1章から7章までを総括している。

これを要するに、著者は、多生成物反応の分子レベルでの反応機構とダイナミクスについて特に経路分岐と円錐交差を通じた分岐に焦点をあてた理論研究から新知見を得、これらの成果は世界的に権威のある学術誌に原著論文として掲載されており、化学反応の分子レベルでの理解に対して貢献するところ大なるものがある。

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。