

# 単分子解離反応の分岐比を算出する速度定数行列完全縮約法の開発

○住谷 陽輔<sup>1</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>、前田 理<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北大院総合化学、<sup>2</sup>北大院理

y.sumiya@mail.sci.hokudai.ac.jp

**【背景】** 単分子解離反応は、気相中などで重要な役割を果たしており、分岐比を算出する方法が求められている。分岐比は、速度式を解くことで得られる。近年、反応経路自動探索(GRRM)プログラムの発展により、量子化学計算に基づく反応ネットワークの系統的な自動構築が可能になった<sup>[1]</sup>。原理的には、この反応ネットワークから得られる速度式を数値的に解くことで分岐比が求められる。しかしながらこの方法は、解析が困難になるケースが存在する。例えば速い素過程と遅い素過程が混在するとき、遅い素過程が十分な回数起こるまでの時間発展は、数値的安定性と計算コストの観点で難しい。この問題は stiff 問題と呼ばれる。

最近、我々は多段階反応プロファイルから得られる速度式の逐次更新によってオーバーオールの速度定数を求める速度定数行列縮約(RCMC)法を報告した<sup>[2]</sup>。縮約法は、stiff 問題の解決となる。本研究では、縮約法をマイクロカノニカルへ拡張した。さらに、反応プロファイルを完全縮約する速度定数行列完全縮約(*f*-RCMC)法を開発し、速度式の時間発展を行うことなく最終分岐比が得られることを見出した<sup>[3]</sup>。

**【理論】** 縮約法<sup>[2]</sup>では、速度定数行列の縮約によって多段階反応のオーバーオールの速度定数を計算できる。また、アウトプットとして、遅い過程で行き来する少数の超状態が得られる。超状態は、複数の平衡構造(EQ)の重み付き総和で表現される。縮約の手順は、以下の3段階の繰り返しとなる。ここで、 $k$ は速度定数、 $N$ は平衡構造の状態密度とする。

1. 速度定数行列中で最も大きな速度定数を探し出し、対応する素過程の始状態である EQ  $i$  に定常状態近似を適用し、隣接する EQ 間の速度定数を更新
2. EQ  $i$  の状態密度を隣接する EQ へ分配することで超状態を再定義
3. 速度式の解が手順2で再定義されるポピュレーションを再現するよう速度定数を更新

ここで、解離生成物(DC)ができる素過程の逆反応の速度定数をゼロとする。DC の最終分岐比を求めるには、反応プロファイル中に含まれる状態が DC のみになるまで縮約を行う。このとき DC は全 EQ の状態密度がある割合で含まれた解離超状態となる。ある平衡構造  $X$  に初期ポピュレーション  $[X]_0$  が与えられたとき、DC の最終分岐比は解離超状態に  $X$  が分配された割合に  $[X]_0$  を掛けることで求められる。この値が元の速度式の  $t \rightarrow \infty$  の解に一致することを数値的にも検証した。

表 1. C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子の最終分岐比

解離生成物	最終分岐比
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> + H	0.889
CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> C	0.055
CH <sub>3</sub> CCH + H	0.023

**【結果】** 表 1 に C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 分子の最安定構造に初期値 1.0 を与えたときの最終分岐比をまとめた。これらの結果は、元の速度式を時間発展した値と有効数字で 13 桁まで一致した。当日は、その他の条件や C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> 分子などの stiff 問題が深刻になるケースでも同様に計算できることを報告する。

[1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 3683.

[2] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, J. Phys. Chem. A 2015, 119, 11641.

[3] Y. Sumiya, T. Taketsugu, S. Maeda, submitted.