

## 複雑反応経路網上で起こる単分子解離反応の分岐比の厳密解

○住谷 陽輔<sup>1</sup>, 前田 理<sup>2</sup>, 武次 徹也<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。原理的には、多数の素反応過程から成る多段階反応プロファイルを構築し、各平衡構造に対する速度式を解くことで分岐比が得られる。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多段階反応プロファイルが与えられたとき、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の速度式の逐次更新によりオーバーオール速度定数を求める速度定数行列縮約法を報告した[1]。縮約法は、**stiff** 問題の解決策となる。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ことにより、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。

【理論】縮約法[1]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速度定数を計算できる。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  $k, l$  間の速度定数を更新

$$k_{k \rightarrow l} \leftarrow k_{k \rightarrow l} + k_{k \rightarrow i} k_{i \rightarrow l} \sigma_i \quad (1)$$

$$\sigma_i = 1 / \sum_m k_{i \rightarrow m} \quad (2)$$

2. EQ  $i$  の状態密度を、隣接する EQ  $k$  に分配することで超状態を再定義

$$N_k \leftarrow N_k + k_{i \rightarrow k} \sigma_i N_i \quad (3)$$

3. 速度式の解が(3)式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

$$k_{k \rightarrow l} \leftarrow k_{k \rightarrow l} / (1 + \sigma_i k_{k \rightarrow i}) \quad (4)$$

ここで、解離生成物(DP)ができる素過程の逆反応の速度定数をゼロとする。このとき、反応プロファイルに DP が含まれていても縮約手順は適用できる。DP 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 DP のみになるまで縮約を行う。このとき、DP 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 EQ  $X$  に初期ポピュレーション  $[X]_0$  が与えられたとき、DP 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。

解離生成物	最終分岐比
$\text{CH}_2\text{CCH}_2 + \text{H}$	0.889
$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{C}$	0.055
$\text{CH}_3\text{CCH} + \text{H}$	0.023

表 1  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子の最終分岐比

【結果】 $\text{C}_3\text{H}_5$  分子と  $\text{C}_4\text{H}_5$  分子の反応プロファイルを SC-AFIR 法を用いて構築した。表 1 に  $\text{C}_3\text{H}_5$  分子の最安定構造に初期ポピュレーション 1.0 を与えたときの最終分岐比をまとめた。この結果が元の速度式を時間発展した値と 23 桁まで一致したことを確認した。当日はその他の条件や  $\text{C}_4\text{H}_5$  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] Y. Sumiya, Y. Nagahata, T. Komatsuzaki, T. Taketsugu, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 11641.