

時間解像度に依存した反応ネットワークの 階層的变化とその予測手法の開発

○永幡裕¹, 前田理², 寺本央³, 武次徹也², 小松崎民樹³

¹北大 情報科学研究科, ²北大 理, ³北大 電子研²

aohmusi@gmail.com

化学反応はピコ秒程度から長いものでは常温で何時間もかかる、多様な時間スケールを持っている。そのなかでも、複数の反応経路を経由した速度論的過程について、実験的に詳細な情報を得ることが難しく、電子状態計算を活用した、多様な分子系の体系的理解が望まれる。反応経路自動探索法（Global Reaction Route Mapping 法）[1]に代表されるポテンシャルエネルギー面上の地形学的解明手法の飛躍的向上により、ベイスン間のホッピングを基礎とした反応ネットワークの構築が可能となった。こうして得られた反応ネットワークは、高々数原子分子であっても百数十の分子構造、数百の素反応によって構成されている事例が多数報告されている。実用上、数十以上のノードからなる大きなネットワークは、人間の認知能力を超えている対象であるため、その性質を系統立てて解析する方法論の開発が望まれる。

Eyring は遷移状態理論を速度論的に説明する際、反応系と遷移状態との間で平衡が成り立つ（準平衡近似）、生成系からの回帰がない事を仮定した。通常、これらを満たすため、反応系での平衡化と遷移の間に時間スケールの分離があることを仮定する。反応ネットワークでも様々な反応時間スケールがあるため、同様の関係が様々な時間スケールで階層的に生じていることが期待できる。例えば、与えられた反応ネットワークの観測時間間隔（解像度）を変えた際に遷移確率の類似性が初期値非依存的に生じる。我々は、ネットワークの階層的粗視化を直接捉えるアルゴリズムを、ネットワークの速度式の解を基に開発した（図）。加えて、各階層で（準平衡近似に相当する）一般化迅速平衡近似[2]を満足するかどうかを判定することで、速度論的な粗視化可能性を示した。開発したアルゴリズムは、近年のアルゴリズム技術と計算機性能の向上により可能となった、高精度な対角化計算を用いている。

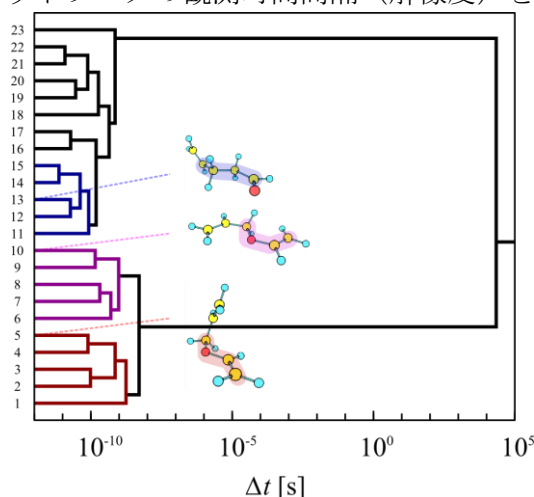


図 得られた観測時間間隔 Δt と時間階層

[1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).

[2] M. Rae and M. N. Berberan-Santos, *J. Chem. Educ.* **81**, 436 (2004).