

■特集／FEATURE■

—第一原理による燃焼化学／First-Principle Approach to Combustion Chemistry—

燃焼化学の第一原理

The First Principles of Combustion Chemistry

三好 明*

MIYOSHI, Akira*

東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

Dept. of Chemical Systems Engineering, Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Abstract : Some aspects of the “first-principle” approach to the combustion chemistry, as a tool for understanding the chemical kinetics, are introduced and discussed. The traditional quantum chemical approach based on the multi-layered structure of the combustion science is briefly described. For the future progress of the chemical kinetics of combustion, three indispensable components are discussed; (1) the spread of the quantum chemical methods for the wide-spreading areas of combustion chemistry, including heterogeneous / catalytic combustion, catalyst for exhaust processing, and *etc.*, (2) establishment of empirical approach in combustion chemistry based on the knowledge of the organic chemistry and the refinement by theoretical investigations, and, (3) development of the lumping and reduction methods for huge mechanism of the combustion, which is growing larger and larger, not only for the application with CFD, but also to extract the essentials of the complex mechanisms. Examples of the development of empirical rules are described for several types of reactions which are governing the low-temperature oxidation of hydrocarbons related to the engine-knock problems and the new combustion technologies such as HCCI (homogeneously charge compression ignition).

Key Words : Combustion chemistry, Quantum chemistry, Rule-based kinetics, Low-temperature oxidation, Mechanism reduction, Mechanism lumping

1. はじめに

燃焼という現象をすっきり理解したい。それは科学としての燃焼研究の原点であり、究極の目標であると言ってもよいだろう。いかに複雑に見えても、燃焼現象を支配しているのは、ごく少数の基本法則＝第一原理なのだから、それをもって説明できないはずはない。しかしそれは、誰もが最初に抱く幻想のようである。いざ足を踏み入れてみると、燃焼の世界にはたくさんの学際領域が広がっている。むしろ逆で、基本原理から簡単に説明できないからこそ、燃焼は奥が深いのであり、面白いのである。

しかし一ひょっとすると、基本原理に戻って考え直せば、すっきり解決できる事があるのではないだろうか—そんなことを夢想しながら、一度は消しかけた「第一原理」という言葉をタイトルに残すことにした。catchy な言葉ではあるが、あいまいかつ不正確であって、本稿で意図するものを正確に表現する言葉ではないことを、初めにお断りしておかなければならない。

1.1. 燃焼化学における第一原理

原子と電子の運動が基本にある以上、化学における第一原理は量子力学である。第一原理計算という言葉は、密度汎関数法[1]に基づく Car-Parrinello 法[2]の出現のころから、量子論的な取扱を指す言葉として使われるようになった。最近では DFTB (density functional tight binding) とその拡張[3,4]による QM/MD (quantum mechanical molecular dynamics) 計算を思い浮かべる方が多いかもしれない。燃焼の関連分野では諸熊のグループによるフラーレンとカーボンナノチューブ生成[5,6]の QM/MD 計算は記憶に新しい。原子や分子の動きを手にとるように見せてくれる、このような手法は魅力的であり、今後の燃焼や関連領域の化学過程の解明に、間違いなく大きな貢献をするものと期待される。しかしながら、本稿はこれらの手法の紹介を目的とするものではない。

化学反応を考慮した燃焼モデリングでは通常、詳細反応機構と呼ばれる、多くの素反応からなるモデルを用いる。どのような素反応が起こりうるのか、ということを含めて、個々の素反応の速度定数は直接あるいは間接的に実験により測定されたものであるか、経験的に推定されたものである

* Corresponding author. E-mail: miyoshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ることが多い。このような素反応の情報を、量子力学に基づいて推定しようというのが、燃焼化学反応における、第一原理アプローチである。このような計算は、量子化学計算と呼ばれることが多い。

材料科学などの分野では分子レベルの量子化学計算からマクロな性質までを予測する手法としてマルチスケールモデリングという言葉が使われるが、燃焼における化学反応の取り扱い、模範的なマルチスケールモデリング科学であるということが出来る。分子レベルの法則とマクロな現象の間にある階層の間をいかに接続するか、がマルチスケールモデリングの主要な課題であるが、気相燃焼現象が、素反応過程から成る反応機構によって記述できることは、よく確立した概念である。モデリングの際に分子レベルの量子力学にまで立ち返る必要性はほとんどない。つまり、量子論的な手法は、素反応過程の速度定数という形で整理された、次の階層(=詳細反応モデリング)のパラメータの決定に用いられればよい。このような明確な階層構造を利用する方法が、現象を量子力学にまで立ち戻って直接モデリングするより効率的であることは言うまでもない。

1.2. 分子動力学計算とその限界

もちろん、燃焼において MD (molecular dynamics; 分子動力学) のような手法が役に立たないと言っているわけではない。例えば、高圧の爆轟背後の流体の相分離などの記述[7]に MD 計算は興味深い理解を与えてくれる。また前述のフラレーン生成を始めとして PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) やナノチューブの安定構造の探索や物性評価などに QM/MD 手法は広く応用されている。しかしながら、混合気体の自着火の化学反応過程などの場合は、燃焼の化学反応の明確な階層構造を利用して反応機構を組み上げる手法が明らかに勝っている。分子から見れば、希にしか衝突する相手がいない状況を直接 QM/MD で計算することは効率的でない。化学反応の出口である遷移状態は全原子の運動の大きな多次元空間の極めて狭い峠である。全運動空間を天球に例えれば、遷移状態は小さな星の 1 点にすぎない。このことは通常の MD のような計算が極めて非効率的であることを意味している。

デメリットは効率や計算時間の問題だけではない。QM/MD 法では電子の運動に量子力学を適用することで原子核間の力場を計算するが、原子核の運動は古典力学で記述する。しかし、原子核の運動も決して古典論では記述できない。化学反応の量子論的な効果として、障壁より低いエネルギーでも反応が進行する「トンネル効果」はよく知られた例である。しかし実質的に最も大きな問題は、分子振動を古典論で扱うことに由来する、熱力学的性質の破綻である。炭化水素や水分子の熱容量では、振動を古典的に扱うことで、数倍～数十倍もの誤差を生じる。また燃焼反応に特有の連鎖反応においては、濃度は極めて大きなダイナミックレンジ(例えば $\sim 10^{10}$)を必要とする。このことは 10000 個の分子を QM/MD 計算できたとしても連鎖反応は

記述不可能であることを意味している。

あえて、直接的な QM/MD 法の問題点を列挙したが、このような手法を、将来にわたって否定しているわけではない。列挙した問題は、計算機性能の向上だけでは解決されない問題を多く含んでおり、これらを克服する画期的な手法が生まれる可能性を考えることは楽しい。問題点の中には、これらを補正する方法が知られているものもあるし、克服するアイデアをお持ちの方もいらっしゃると思像するが、本稿の目的ではないので、これ以上の議論はしないことにする。

2. 量子化学手法でできること

上に述べてきたように、燃焼化学における、最も効果的な第一原理(量子力学)の活用方法は、素反応過程の探索とその速度定数の推定に用いることである。その具体的な内容を、以下に簡単に紹介しておく。反応 (1)~(4) は水素燃焼の主要な 4 つの素反応過程であり、Chemkin [8]形式の反応機構 (GRI-Mech [9]) では表 1 のように表現される。



反応 (1) は酸素原子 (O) による水素原子の引抜反応であり、図 1a のようなエネルギーダイアグラムで示される。横軸は反応座標であり、原子間距離を用いて $r_{\text{HH}} - r_{\text{OH}}$ のように定義することもできるが、概念的に用いられることが多い。この反応は最も単純な類型に属し、反応座標の途中には 1

表 1 水素燃焼の主要 4 反応[9]

$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	3.870E+04	2.700	6260.00
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	2.160E+08	1.510	3430.00
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	2.650E+16	-6.707	17041.00
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	2.800E+18	-8.860	.00

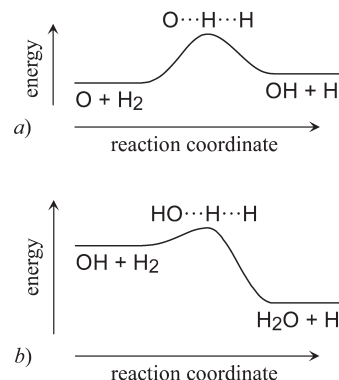


図 1 反応 a) $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ と b) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ のエネルギーダイアグラム。

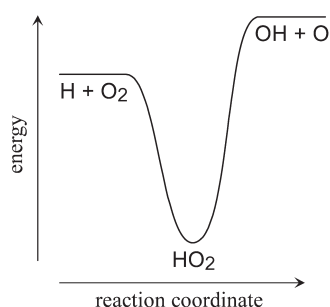


図2 反応 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{HO}_2) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ のエネルギーダイアグラム.

つの障壁 (遷移状態) があるのみである. 障壁の高さは, 反応速度定数 k をアレニウス式 (5) で表現した時の活性化エネルギー E_a に相当する.

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (5)$$

量子化学計算では, このようなエネルギー関係を実験に頼らずに推定することができる. 反応 (2) も同じ類型に属する反応であり, エネルギーダイアグラムは図 1b のようになる.

次に, 反応 (3) のエネルギーダイアグラムを図 2 に示す. みかけは反応 (1) とよく似た, 酸素原子引抜反応であるが, 反応座標上には目立った障壁は見当たらず, むしろ深い井戸がある. この井戸は HO_2 ラジカルに相当する. 別の素反応として記述される反応 (4) は, 実は, 同じエネルギーダイアグラムの上で起こる反応である. 障壁はほとんどないので, 反応 (1) の活性化エネルギーは反応物 ($\text{H} + \text{O}_2$) から見た, 生成物 ($\text{OH} + \text{O}$) のエネルギーとほぼ等しく, 反応 (4) の活性化エネルギーは, ほぼ 0 である.

量子化学計算では, このようなエネルギーの情報に加えて, 分子の構造や振動周波数の形で, アレニウス式の前指数因子 A に相当するエントロピーの情報を得ることができる. エントロピー項も一般には定数ではないため, 広い温度範囲の速度定数は, 修正アレニウス式 (6) の形に整理されることが多い. 表 1 の各反応の後の 3 つの数値はこの式の A, n, E_a である.

$$k = A T^n \exp(-E_a / RT) \quad (6)$$

量子化学計算に用いられる手法や, 反応速度定数の評価などについては, 本特集の小口の記事[10]に詳しい. また, このような計算が, 反応機構の解明や速度定数の決定に用いられた事例については, 本特集の村上の記事[11]を参照されたい.

3. 燃焼化学の次のステップ

実験に頼らずに反応素過程を知るための手法を得たとい

う意味で, 燃焼化学は新たな段階に入った. しかしながら出口はまだ遠い. 例えば C_{16} 程度 (〜軽油の主成分) の単一化合物の燃焼反応機構は, 数万の素過程を含むと推定される. このような素過程すべてを量子化学計算で検討しなければならないとすれば, 一つの素過程に費やす労力を考えると, それは, ヒトゲノム計画よりも遥かに膨大な計画である. 昨年の本誌の拙稿[12]にも書かせて頂いたが, 量子化学手法の浸透と, ますます肥大化する詳細反応モデルの自動簡略化手法に力を注いでいくことは不可欠である. それは, 単にその延長線上で予想される以上の成果をもたらすだろう.

3.1. 量子化学手法の浸透

量子化学計算などの理論化学手法は, もはや理論化学者だけのものではなく, 化学の広い領域に浸透している. そして, さらに化学者だけのものではなくなろうとしている. 基礎知識はあるに越したことはないが, 化学反応の勉強にちょっと使ってみようか, ということが, 既に可能である. こんなことを言って, 燃焼化学の「ゲノム計画」の参画者を募っているわけではない. 後に述べるように, 重要な反応を系統的に理解すれば, 残りの多くは無理なく推定できるので, 数万・数十万の素過程すべてを計算しなければならないわけではない. むしろ, 触媒燃焼や, 燃焼排気処理触媒なども含めて, 量子化学手法でアプローチできる燃焼関連領域はどんどん広がっている. 様々な発展が期待される手法である.

3.2. 化学の経験則の活用

出口が「まだ遠い」のは, 素反応数が膨大であるためだけでない. 量子化学計算に要する時間は, 系の大きさ N (=原子数) の 3~7 乗に比例して増大する. 例えば, ペンタンの酸化の遷移状態 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$) のエネルギーを CCSD(T)/6-31+G(d') というレベルで計算すると, 現在のワークステーションでは 5 時間程度が必要である. この手法の計算時間は N^7 に比例するとされているので, 例えばセタンの燃焼の遷移状態 ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2$) の計算時間は 1000 倍の約 7 ヶ月—事実上不可能—と推算される.

そもそも量子力学から遠い所で発展してきた化学は, 経験論の体系化によって成り立っている. 実用燃料の主成分である炭素は, 他の元素とは比較にならない数の化合物を作る. このことは, 実用燃料の燃焼が複雑であることの根源であるが, 同時に有機化学という経験論の蓄積も生んでいる. そこでは, 例えば, 飽和炭化水素であれば炭素数 5 程度までの知識があれば, より大きな炭化水素の燃焼反応は推定可能である, というのが, むしろ自然な発想である.

3.3. 自動簡略化

経験則の活用によって反応機構の構築が自動化されると, たとえば炭素数 20 の燃料の 50 万素反応からなる巨大なモデルも利用可能になるが, 0 次元計算が精一杯であり,

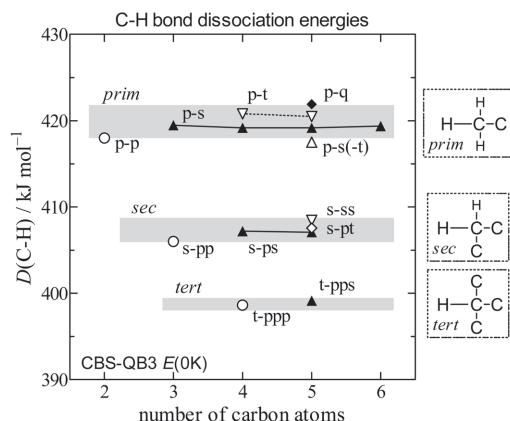


図3 炭化水素の C-H 結合解離エネルギー. prim, sec, tert はそれぞれ一級, 二級, 三級 C-H 結合を表す. p-s は二級炭素に結合した一級炭素の C-H 結合, s-pp は 2 つの一級炭素に結合した二級炭素の C-H 結合を表す. 他も同様である.

CFD (数値流体計算) などに利用できるサイズではない. しかし, 昨年の拙稿[12]にも記したが, 反応機構の持つ本質的な自由度が何万もあるわけではない. 自動生成に使われる経験則は, ざっと数十種類程度であり, 細かくパラメータを数値化したとしてもその数は数百~二, 三千程度に過ぎない. 上にも述べたように, 有機化合物の種類は極めて多いが, 類似性を考慮したときの個性の数は意外に少ない.

4. 理論化学による経験則の拡張

これまでに述べてきたように, 量子化学計算によってすべての炭化水素の燃焼反応機構の速度定数を決定することは事実上不可能であるし, 賢明でもない. ここでは, 量子化学計算に基づいて, 化学の経験則を拡張し活用していく方法を, いくつかの例を通して紹介する. 所詮, 経験則である以上, 必ず例外や誤差は存在するので注意が必要であることには変わりはないが, 量子化学計算によって経験則はより定量的な推定力を持ちうるようになってきている.

4.1. 熱化学的速度論

量子化学の計算手法が浸透する前から, 化合物やラジカルの熱力学関数を経験的に推定する手法はよく知られていた. さらにこれを, 定性的ないし半定量的ではあるが, 化学反応速度 (すなわち, 遷移状態の熱力学関数) に適用することも行われてきた. 最もよく知られているのは Benson の加性則[13]である. その精度は一般に $\pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 程度とされており, 量子化学計算に基づく高精度手法[14]に匹敵する. 炭化水素燃焼反応機構に用いられる熱力学データの多くは, 現在でも, 加性則に基づく手法[15]によって推算されたものである.

4.2. 結合解離エネルギー

図3は飽和炭化水素の C-H 結合を切断するのに必要なエ

表2 炭化水素からの水素引抜反応の速度定数[16]

site	reactant	A $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	n	E_a cal mol^{-1}
primary	H	7.34×10^5	2.77	8147
	OH	2.63×10^7	1.80	278
	O	8.55×10^3	3.05	3123
secondary	H	5.74×10^5	2.49	4124
	OH	9.00×10^5	2.00	-1133
	O	4.77×10^4	2.71	2106
tertiary	H	6.02×10^5	2.40	2583
	OH	1.70×10^6	1.90	-1451
	O	3.83×10^5	2.41	893

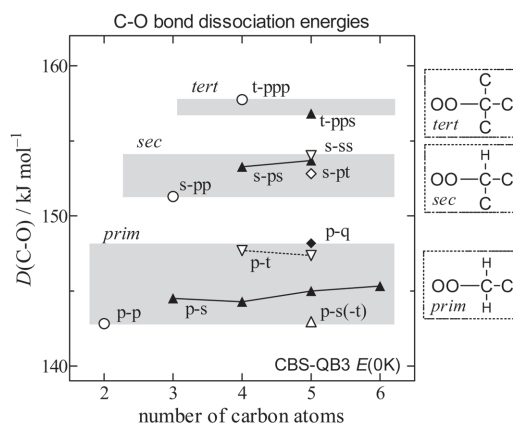


図4 ペルオキシラジカルの C-O 結合解離エネルギー. prim, sec, tert, p-s などの意味は図3と同様.

ネルギーを示している. 炭化水素 (RH) の酸化反応は, 水素原子を活性なラジカル (X) によって引き抜かれる反応 (7) により開始するが, その活性化エネルギーは結合解離エネルギーと強く相関することが知られている.



一般に炭素は結合している炭素数により, 一級 (primary) ・二級 (secondary) ・三級 (tertiary) に分類される. 図3からは C-H 結合エネルギーはこの級数により大きく異なるが, その他の結合の違いにはあまり影響を受けないことがわかる. 実験的にもよく知られた事実であるが, 図の量子化学計算もこれを強く支持している. このような傾向に基づいて, 水素引抜反応の速度定数は炭素の級数によって, 例えば表2 [16]のように整理されている.

次に, よく似た性質であるが, ペルオキシラジカルの C-O 結合解離エネルギーを図4に示す. ペルオキシラジカル (RO_2) は反応 (7) で生成したアルキルラジカル ($\text{R} \cdot$) と酸素 O_2 が結合する反応 (8) によって生成するラジカルであり, 炭化水素の低温酸化過程の重要な中間体である.



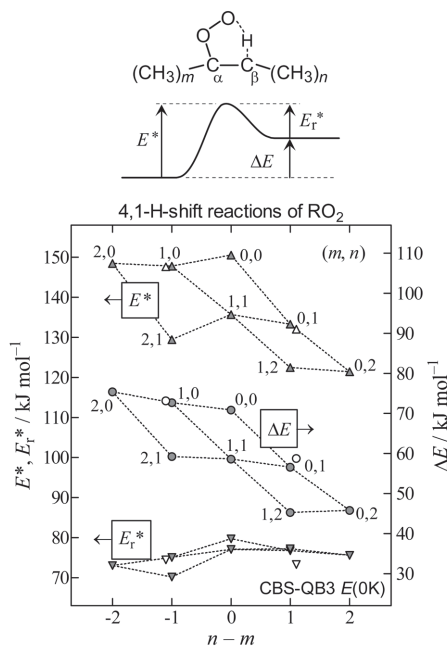


図5 ペルオキシラジカルの 4,1-水素移動反応のエネルギー差, ΔE , 障壁エネルギー, E^* , と逆反応の障壁エネルギー, E_r^* .

この結合解離エネルギーも炭素の級数によってほぼ決まっていることがわかる. C-H 結合に比較すると実験的な測定が困難であったために, 議論になっていた時代もあったが, 理論計算の力を借りて, 現在ではほとんど確立した知識になっている. 賢明な読者は, 級数による結合エネルギーの大小関係が C-H 結合の場合と逆転していることに気づくだろう. このような傾向は, 置換基効果によって定性的に説明される. 水素が結合している化合物を基準にして, 他に置き換えた場合の変化を置換基効果という. したがって, 級数が一つ増加することは, アルキル基による置換に対応する. 結合エネルギーの大小関係の逆転は, 以下のように説明される. すなわち, 電子供与性のアルキル基の置換は, アルキルラジカル ($R\cdot$) を安定化するが, 電子吸引性の $OO\cdot$ が付加したペルオキシラジカルをさらに安定化する.

4.3. 遷移状態の熱化学

このようなラジカルや分子の熱力学的性質だけでなく, 量子化学計算では遷移状態の熱力学的性質を得ることができる. 反応速度定数の測定から間接的に推定することしかできなかった情報が, 計算できるようになったことの意義は大きい. 図5に示すのは, ペルオキシラジカルの 4,1-水素移動反応 (9) のエネルギー差, ΔE , と障壁エネルギー, E^* , E_r^* , の置換基効果を示している.



ここでは, 引き抜かれる水素がある炭素 (β -位) へのア

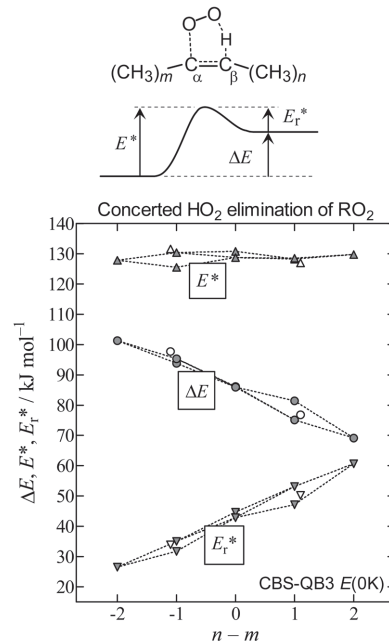
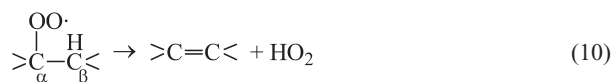


図6 ペルオキシラジカルの HO_2 協奏脱離反応のエネルギー差, ΔE , 障壁エネルギー, E^* , と逆反応の障壁エネルギー, E_r^* .

ルキル置換基 (多くはメチル基; $-CH_3$) の数を n , 酸素が位置する炭素 (α -位) への置換基数を m とし, $n-m$ に対してエネルギーをプロットしてある. この反応の生成物ラジカルは直接観測された例がなく, 経験的推定以上の熱力学的情報はなかった. また反応速度定数を直接測定することも難しいため, 障壁エネルギーに関してもほとんど実験的な情報は無い. エネルギーに関する情報が量子化学計算によって初めて得られた例である. この反応の障壁エネルギーと反応エネルギー差には明瞭な置換基効果がみられ, β -位へのアルキル置換 ($=\beta$ -位炭素の級数の増加) は反応エネルギー差と障壁を同程度, 低下することがわかる. 逆に酸素のある α -位への置換には明瞭な効果は見られない. 反応エネルギー差と障壁への効果が同程度であるので, 結果として, 逆反応の障壁に対しては置換基効果はほとんど消失する. ここでの置換基効果は, 基本的には図3に示した炭素級数による β -位の C-H 結合エネルギーの低下から説明することができる.

同じペルオキシラジカルの, 同じ β -位水素が関与する反応であるが, HO_2 ラジカルが協奏的に脱離する反応 (10) への置換基効果を図6に示す. 単純な一つの結合の切断と一つの結合の生成ではなく, この反応のように, 二つ以上の結合が同時に切断・生成する反応は協奏反応と呼ばれる.



遷移状態の構造は, 先ほどの 4,1-水素移動反応と似ているが, 置換基効果は大きく異なることがわかる. この反応では,

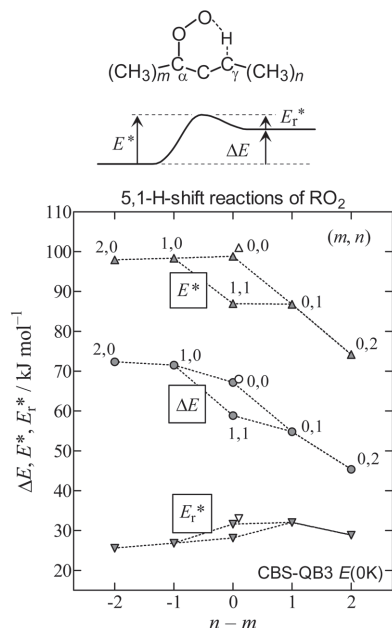
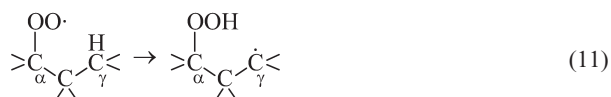


図7 ペルオキシラジカルの 5,1-水素移動反応のエネルギー差, ΔE , 障壁エネルギー, E^* , と逆反応の障壁エネルギー, E_r^* .

反応エネルギー差は β -位 (水素側) の置換と α -位 (酸素側) の置換が逆の作用をするため (図 3 の C-H 結合と図 4 の C-O 結合エネルギーに対応する) に横軸の $n-m$ とよい相関が見られる. 他方, 障壁高さには, ほとんど置換基効果が見られない. その結果, 逆反応の障壁は横軸の $n-m$ の増加とともに増大する. 障壁高さのこのような傾向は, 切断される C-H 結合と C-O 結合の解離エネルギーのみでは説明できない. しかし, 有機化学では, 同様な傾向を示す反応が知られている. O_2 をハロゲン原子 (X) で置き換えた逆反応を考えると, これは二重結合への HX 付加反応であるが, 同様の傾向が「マルコフニコフ則」として知られている.

最後に, ペルオキシラジカルの 5,1-水素移動反応 (11) に関して, 同様に置換基効果を見たものを図 7 に示す. ここでは γ -位のアルキル置換基数が n になる.



類似の反応であるため, 置換基効果は 4,1-水素移動反応 (図 5) とよく似た傾向を示すが, 遷移状態が 6 員環構造をとるため環歪が小さく, 障壁エネルギーは 50 kJ mol^{-1} 程度, 低くなる. 反応エンタルピーには大きな変化はない. 逆反応を見ると, 障壁のエネルギーは $\sim 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ と極めて低くなっている. このことは, 生成物のラジカルが容易に元のペルオキシラジカルに戻ることを意味している. しかし, この短寿命のラジカルは, 炭化水素燃焼における連鎖分岐反応 (ラジカルを増殖する反応; 前稿[12]参照) に至る反応として, なくてはならない存在である.

4.4. 反応機構の自動生成

本章で見てきた反応は, いずれも炭化水素の低温酸化過程において主要な役割を果たす反応である. 図 7 で示した 5,1-水素移動反応は, 連鎖分岐に至る反応として重要であり, 図 6 で示した HO_2 脱離反応は, 不活性なラジカルのみを再生するので連鎖反応を停止する. この二つの反応の競合は, 低温酸化における着火性を支配しており, ノッキングや予混合圧縮自着火燃焼などに関連が深い. これらの反応の速度定数を (少なくともこれら二つの速度定数の比を) 正確に見積もることは, 燃料の着火性の議論のために不可欠である. 系統的・規則的な反応機構の実装には, 反応機構の自動生成手法が必要である. 筆者の自動生成プログラム[17]はこのような応用を目指したものであり, 本稿で紹介した経験則を計算機コードに実装したものである. ただし, 現時点では, 圧力依存性の取り扱いなどにより, 適用範囲には注意が必要である. 今後の量子化学計算などの進展による改善が望まれる.

5. おわりに

第一原理—量子化学による燃焼化学の進展について, 私見をまじえながら述べさせて頂いた. 燃焼化学研究と今後の発展に関して, 多少なりとも, 関心を持って頂く機会となれば幸いである.

References

1. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-871; W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-1138.
2. R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471-2474.
3. D. Porezag, Th. Frauenheim, and Th. Köhler, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 12947-12957; G. Seifert, D. Porezag, and Th. Frauenheim, *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 185-192.
4. M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7260-7268; A. Kumar, M. Elstner, and S. Suhai, *Int. J. Quantum Chem.* 95 (2003) 44-59.
5. S. Irle, G. Zheng, M. Elstner, and K. Morokuma, *Nano Lett.* 3 (2003) 1657-1664.
6. Y. Ohta, Y. Okamoto, S. Irle, and K. Morokuma, *ACS Nano* 2 (2008) 1437-1444.
7. F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 1251-1263; M. Koshi and H. Matsui, *Mol. Simul.* 12 (1994) 227-239; A. Maiti, R. H. Gee, S. Bastea, and L. E. Fried, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 044510.
8. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller, *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Sandia Report, SAND89-8009B (1995).

9. G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, Jr., V. V. Lissianski, and Z. Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
10. 小口 達夫, 日本燃焼学会誌 51 (2009) 182-191.
11. 村上 能規, 日本燃焼学会誌 51 (2009) 192-199.
12. 三好 明, 日本燃焼学会誌 50 (2008) 325-330.
13. S. W. Benson, *Thermo chemical kinetics, 2nd Ed.*, Wiley Interscience, New York (1976).
14. A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650-7657; J. A. Montgomery, Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6532-6542.
15. E. R. Ritter and J. W. Bozzelli, *Int. J. Chem. Kinet.* 23 (1991) 767-778.
16. H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K Westbrook, *Comb. Flame* 129 (2002) 253-280.
17. 三好 明, 自動車技術会論文集 36 (2005) #20054742; Miyoshi, A., KUCRS software library, see: <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/>