

■特集/FEATURE■

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

量子化学的手法による燃焼素反応研究の進展

Progress in Elementary Reaction Kinetics of Combustion by Quantum Chemical Methods

村上 能規*

MURAKAMI, Yoshinori*

長岡工業高等専門学校物質工学科 〒940-8532 長岡市西片貝町 888
Nagaoka National College of Technology, 888 Nishi-katagai, Nagaoka, 940-8532, Japan

Abstract : Several applications of the quantum chemical analysis to the combustion processes were presented. In the present feature article quantum chemical analysis on the product branching ratios for the reaction of sulfur dioxide with H atoms, on the reaction pathways for the reaction of sulfur dioxide with S atoms, on the possible roles of the new spin-allowed reaction for the prompt NO formation, on the high-temperature reaction products for the decomposition and oxidation of the aromatic hydrocarbons, and also on the reasons for the different reactivities between o-, m- and p-xylenes with molecular oxygen, were presented to demonstrate the important roles of these computational techniques for the analysis of the elementary reaction kinetics of combustion.

Key Words : Quantum Chemistry, Sulfur, Prompt NO, Aromatic hydrocarbons

1. はじめに

計算機の高速化と量子化学に関する理論の進展により、分子構造や反応を簡便かつ正確に予測できるようになり、結果として有機合成反応や触媒表面の反応、さらには生体内で起こる酵素反応の予測等と量子化学計算の応用分野が急速に拡大している[1]。一方、燃焼中に起こる化学反応の予測にもこのような量子化学計算を用いることができ、実験では測定不可能な燃焼反応速度や燃焼反応経路の予測法としてその信頼性が確認され、燃焼反応を量子化学計算で予測する研究者の数も増大している。しかし、このように得られた量子化学計算の予測結果を燃焼現象の反応シミュレーションへ適用となると限定的というのが現実である。この理由としては、量子化学計算による燃焼反応予測を行う研究者と実用燃焼器の実験結果から燃焼反応のモデルを構築する研究者との連携が希薄であるという理由だけでなく、量子化学計算が単一反応の精緻な予測を得意とするのに対して、実際の燃焼反応は複数の燃焼反応が複雑に相互作用しながら時間発展する性質を持つことがあげられる。つまり、量子化学で得られた単一の素過程の量子化学計算だけでは燃焼現象を記述できず、燃焼の反応モデル構築には複数の反応の量子化学計算を行う必要があるということ

である。量子化学計算による反応予測はまだ自動化された部分は少なく、手作業で予想される反応経路を“探索”する作業が依然として数多くあり、複数の反応を量子化学で予測することは非常に労力、時間がかかる現実がある。ここでは、自身が行った燃焼反応を含め、具体的な燃焼の量子化学計算の結果を示すことで、量子化学計算による燃焼反応の予測の可能性を紹介できればと思う。

2. 量子化学計算による燃焼反応素過程のエネルギーダイアグラム作成

実際の量子化学計算の燃焼反応への適用例を紹介する前に、量子化学計算の結果の表現手法について考える。燃焼反応というのは熱(言い換えると、分子間の衝突エネルギー)をエネルギー源として、ある分子構造を持つ化学種が別の化学種に変化(反応)する過程であるので、燃焼反応を量子化学計算で予測するというのは分子構造を変化させることで起こるエネルギー変化を予測・計算し、どのような分子構造変化が熱的に起こりうるかを調べるのが基本となる。実際に、量子化学計算で燃焼反応経路を予測するためには、あらゆる分子構造におけるエネルギーを考える必要はなく、燃焼反応を考える上で必要な各分子構造における全エネルギーを記述すればよい。そこで、横軸を反応座標にして、縦軸をエネルギー(単位は kJ/mol か kcal/mol が

* Corresponding author. E-mail: murakami@nagaoka-ct.ac.jp

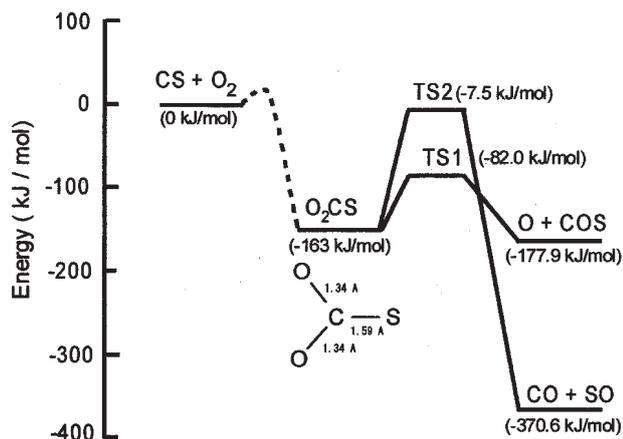
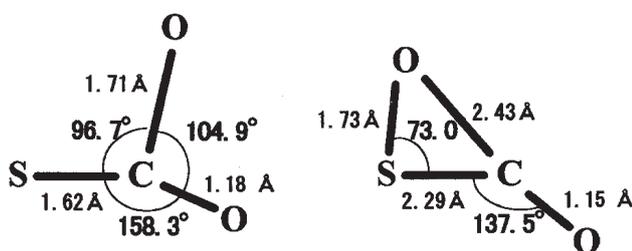


図1 CS ラジカルと酸素分子の反応のエネルギーダイアグラム (MP2/6-31G(d) における計算結果) [2]



TS1 ($3A'$)

TS2 ($3A'$)

図2 CS ラジカルと酸素分子の反応における各遷移状態の構造 (MP2/6-31G(d) における計算結果) [2]

一般的)にして反応過程におけるエネルギー変化を簡略化して記述したものをエネルギーダイアグラムと呼ぶ。図1はCS + O₂の反応のエネルギーダイアグラムである[2]。CS + O₂の反応は二硫化炭素の燃焼の初期反応であり、二硫化炭素の燃焼の反応生成物を決定する重要な反応である。計算はMP2/6-31G(d)という手法で計算したもので、MP2というのが計算手法、6-31G(d)というのが基底関数と呼ばれる電子軌道を記述するための近似関数である。CSというラジカルがO₂と反応してO₂CSという中間体を經由した後、TS1とTS2という2つの鞍点を經由してO + COSおよびCO + SOの2種類の反応経路を持つということを図1は示している。TS1, TS2を遷移状態(Transition State)といい、反応の起こりやすさを支配する重要な構造である。遷移状態の構造においては反応座標方向以外の分子構造の変化に対してはエネルギーが増大し、反応座標方向の構造変化のみエネルギーが減少する。反応始原系より遷移状態の分子構造にいたるエネルギー変化を反応障壁とよび、そのエネルギーの高い場合は反応が進行するために多くの熱エネルギーを要するため反応確率は低く、逆に、反応障壁が低い場合は小さな熱エネルギーで反応障壁を乗り越えられるので反応は起こりやすい。図2に各遷移状態の構造を示す

が、TS1がO₂CSからO原子とCOSを生成する遷移状態に、TS2がO₂CSからSOとCOを生成する遷移状態に対応していることがその構造から類推できると思う。図1のエネルギーダイアグラムにおいてCS + O₂の反応熱だけを見ると、CO + SOの方が約370 kJ/molの発熱で、O + COSの177 kJ/molの発熱反応より大きく、進行しやすいと思われるかもしれない。しかし、TS1, TS2の遷移状態のエネルギー値をみるとO + COSを生成するTS1の反応障壁の方が-82 kJ/molと低く、進行しやすいことがわかる(厳密には、反応速度の理論であるRRKM理論による解析が必要である)。つまり、反応の経路を左右する因子は、反応の生成物のエネルギー(いわゆる反応熱)ではなく、遷移状態のエネルギーであることを理解することが大切である。

3. 二酸化硫黄の反応

先の節において、量子化学計算を用いてエネルギーダイアグラムを作成することが、燃焼反応予測の第一歩であることを述べた。CSラジカルは酸素分子と反応して硫化カルボニル(COS)または一酸化硫黄(SO)を生成することを示したが、これら化学種もさらに燃焼して二酸化硫黄(SO₂)になる。炭素燃料の場合は二酸化炭素になってしまうと燃焼の化学反応には関与しないのに対して、燃料過多条件の火災中に二酸化硫黄を加えると一酸化硫黄(SO)や硫化水素(H₂S)に還元されること[3]や二酸化硫黄の火災への添加で着火が抑制される[4]ことなどから、二酸化硫黄が燃焼反応に関与するのではないかということが以前から示唆されていた。なかでも、H原子とSO₂の反応は着火抑制機構として以前から含硫黄燃料の燃焼反応モデルに用いられおり、実験的にもH原子がSO₂と反応することは衝撃波背後でのH原子の共鳴吸収分光の時間変化より確認されていた[5]。しかし、H原子とSO₂が高温下でどのような反応経路を経て、どのような生成物を生成するかについては実験的な検証がなかった。Goumriら[6]、Blitzら[7]はこのように注目されているH + SO₂の反応経路を調べるため量子化学計算を行い、H原子とSO₂の反応にはHOSO, HSO₂, SO + OHの3つの経路があることを示した。図3はそのH + SO₂の反応のエネルギーダイアグラムである[7]。エネルギーダイアグラムからHSO₂がTS1という遷移状態を経て生成したあと、遷移状態TS3を經由してHOSOを生成すること、HOSOはH + SO₂からTS2の遷移状態を經由して直接生成が可能であること、そして、HOとSOへの解離反応はHOSOから反応障壁なしで進行することなどが理解できる。さらにどの温度、圧力領域でどの反応が主要であるかについても、これらの量子化学計算の結果と反応速度理論であるRRKM理論と分子内のエネルギー移動過程のMaster方程式を併用することにより計算できる(詳細は前の2つの解説を参考にして欲しい)。Pillingらの計算によると1気圧下において350 KではHOSOが、1000 K以上ではOH + SOが主な生成物になると言う結論が得られている

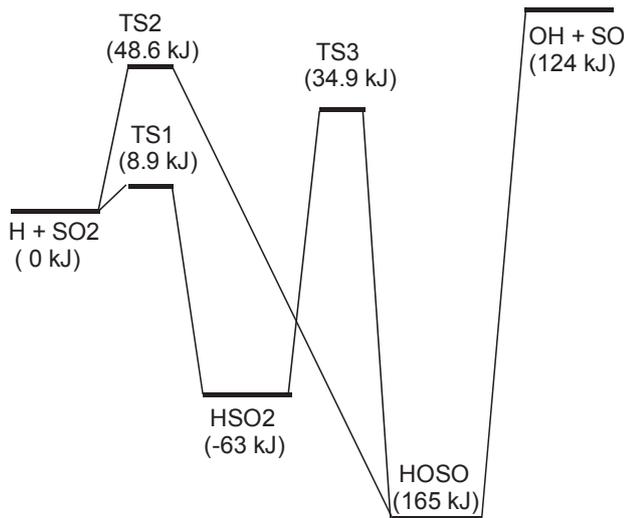


図3 H+SO₂の反応のエネルギーダイアグラム[7]

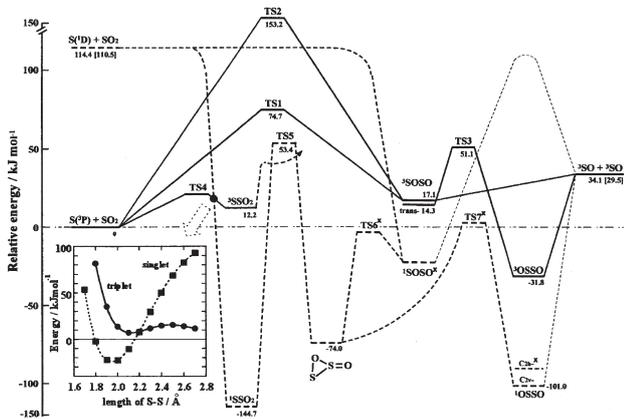


図4 S原子と二酸化硫黄の反応のエネルギーダイアグラム (G2M(CC1)//B3LYP/aug-cc-pVTZ+1) における計算結果 [9]

[8]. H原子とSO₂の反応からOHラジカルとSOが生成する経路が高温でしか進行しないというPillingらの計算結果も図3のエネルギーダイアグラムにおいてOH+SOの全エネルギーがH+SO₂の全エネルギーに対して約125 kJ/mol吸熱であることから、定性的には理解できる。

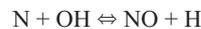
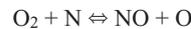
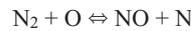
では、他にどのような反応がSO₂からSO, H₂S生成に重要な燃焼反応として考えられるのであろうか?そこで、我々は燃料過多の条件の火炎で重要な反応のひとつであるS原子と二酸化硫黄(SO₂)の高温反応についてその反応経路の探索を行った[9]。これまでと同様、量子化学計算によりエネルギーダイアグラムを作成し、生成物への反応経路を検討した。図4にその結果を示す。図4に示すように、S+SO₂の反応においては、3重項の反応面(実線)からTS4を経由したあと、1重項の反応面(点線)へ移り変わり¹SSO₂を生成し、最終的にSOを生成する経路とTS1という遷移状態から直接SOを2個生成する2つの経路がある。このように、量子化学計算で求めたエネルギーダイアグラムを作成することでSO₂とS原子の反応からSOが生

成する事実を視覚的に示すことができる。さらに、遷移状態理論による反応速度定数の計算値と実験により求めたSO₂とS原子の速度定数の比較より、実際に1重項および3重項の各反応面でのSOの生成がどの程度の寄与で進行しているかの議論も可能となる。

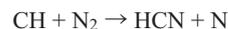
ここで、SO₂とS原子の反応を考えるうえで、1重項、3重項の反応面を考える必要があった。これは硫黄原子が2つの不対電子を持ち、それらのスピンの向きが平行(↑↑)、反平行(↑↓)と異なる配向を持つことによりそれぞれ3重項、1重項の反応面を考える必要が出てきたわけである。実は、このような電子スピン状態の違いが燃焼反応経路に大きく影響するケースは珍しいわけではない。次に、このような電子スピンが燃焼反応に影響する有名な事例である窒素酸化物(NO_x)の生成機構の例について述べる。

4. 窒素酸化物(NO_x)生成反応

燃焼におけるNO_xの生成を抑制することは実用上、非常に重要となってきた。抑制するためには、どのような機構で窒素酸化物が生成するかを理解するのが大切となる。窒素酸化物の生成メカニズムには、空気中の窒素と酸素原子が火炎の高温領域で反応して開始されるサーマルNO_x(Zeldovich機構)



と火炎中の燃料過多の領域で空気中の窒素が燃焼で生成するCHラジカルと反応して窒素酸化物を生成するprompt NO_x機構(Fenimore機構)



そして、燃料中の窒素分が原因で窒素酸化物を生成するfuel NO_x機構の3種類があることが知られていた。実は、この中のprompt NO_x(Fenimore機構)による窒素酸化物生成機構については電子スピンに関する問題から長く燃焼化学研究者の間で議論の対象となってきた。図5にCHラジカルと窒素分子(N₂)の反応の速度定数のアレニウスプロットを示す。この反応は約1000 Kまで速度定数は温度上昇とともに減少し、それより高温域においては温度上昇とともにその速度定数も上昇するようにみえる[10]。このような一見奇妙な反応速度の挙動はCHラジカルと窒素分子(N₂)が衝突して内部エネルギーを持ったHCNNが形成していることを裏付けており、HCNNのN-Nの結合を切断することにより、HCNとN原子を生成する機構を支持していると考えられてきた。その後、そのような反応機構に基づき実験で得られた反応速度の理論計算による予測が行われた。しかし、この反応は2重項のCHラジカルと1重

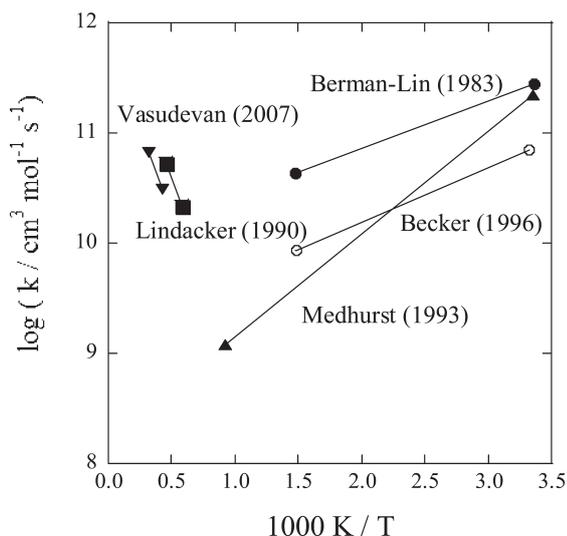
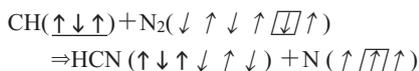


図5 CH ラジカルと N₂ 分子の反応速度の温度依存性の実験データのまとめ[10]

項の窒素分子から, 1 重項の HCN 分子と 4 重項の窒素原子を生成するという反応である.



ここで, 矢印はスピンの向きを表し, 2p 軌道のスピンのみを表記した. また, 反応過程でスピンの向きを変えたものを四角で囲ってある. つまり, この反応は反応途中でスピンの向きを変えないといけない「スピン禁制反応」であり, そのため反応確率はきわめて低くなる. その後の量子化学計算と反応速度理論に基づく, 反応速度の予測計算を行ったが実験で得られた速度定数より 2 桁も小さい速度定数しか再現できなかった[11]. ところが, 近年, 長年の prompt NO_x の生成速度の矛盾を解く新しい機構が Moskaleva らにより提案された[12,13]. 以下がその反応機構である.

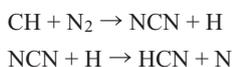


図6に彼らの提案した CH + N₂ 反応に関する量子化学計算で得られたエネルギーダイアグラムを示す. CH ラジカルと N₂ 分子が反応すると INT1, INT2, INT3 の3つの反応中間体を経由した後, NCN と H 原子が生成する様子が図6から分かる. 従来の HCN と N 原子の生成機構は INT2 の中間体から実線と点線が交差するところで 2 重項から 4 重項の反応面に乗り移り, HCN と N 原子が生成するように描かれてある. NCN が生成する機構ではこのような反応面の乗り移りは考える必要はなく, スピン許容反応で実験事実と矛盾しない. このような提案後, 火炎中の NCN ラジカルの分光測定[14,15]やこのような反応機構に基づいた

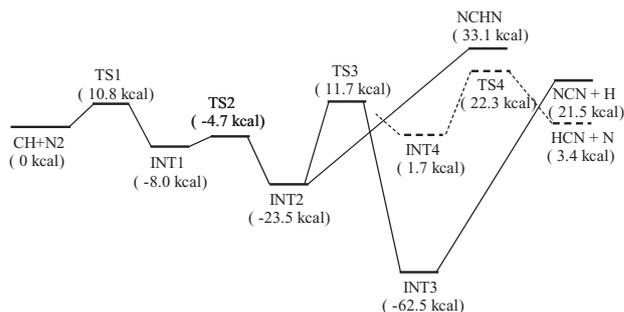
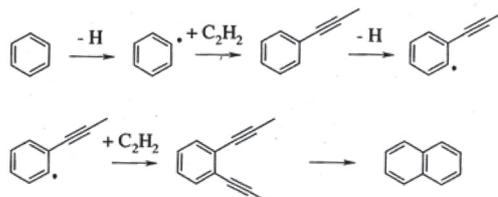


図6 CH ラジカルと N₂ 分子の反応のエネルギーダイアグラム (G2M(RCC)/B3LYP/6-311G(d,p)) における計算結果 [12]

prompt-NO 生成の反応モデルが作成されている[16]. 量子化学計算が燃焼モデルに影響を与えた一例ともいえる. 現在も検討中の反応機構であるが, 詳しくは参考文献を参照されたい.

5. 多環芳香族化合物への成長過程

燃焼反応への量子化学計算の応用といえば, すず生成反応というくらい, すず生成過程を量子化学計算の手法で追跡した研究例は多い. すず生成反応とは, 直鎖型炭化水素から芳香族化合物, そして, さらに大きな多環芳香族化合物へと成長する過程のことである. これは芳香族化合物を生成する反応および芳香族化合物の反応自身が実験的に非常に追跡しにくい系であることや直鎖型炭化水素が環状になり, 芳香族化合物を生成・成長させる反応が研究者にとって非常に興味深い研究対象であることも理由であると考えられる. このような現在, 盛んに量子化学計算による研究対象となっている直鎖型炭化水素から芳香族炭化水素の生成機構の検討は Melius らによる BAC-MP2 法, BAC-MP4 法による研究によるところが大きい. BAC-MP2 法, BAC-MP4 法とは非経験的分子軌道法の結果に結合加成則を加味した計算手法である. 彼らはこの計算手法により, プロパギル (C₃H₃) ラジカルの再結合によるベンゼンの生成[17], シクロペンタジエニル (C₅H₅) ラジカルの再結合によるナフタレンの生成[18]の可能性を初めて示唆した. それまでは直鎖型炭化水素から芳香環を形成する反応としてアセチレンを中心とする水素引きアセチレン付加機構[19]



が考えられてきた. しかし, Melius らはプロパギルラジカル, シクロペンタジエニルラジカルが共鳴安定化により反応性が低下し, その結果として火炎中に比較的高濃度に存在, すずの生成の前駆体となると考えたわけである. 図7

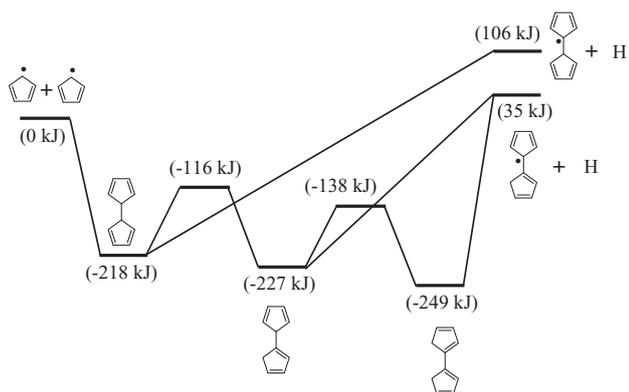


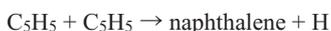
図 7 BAC-MP2 法による C_5H_5 ラジカルの再結合によるナフタレンの生成反応[18]

に Melius らの計算したシクロペンタジエニル (C_5H_5) ラジカルの再結合によるナフタレン生成までの反応経路のエネルギーダイアグラムを示す。

図 7 に示すように、シクロペンタジエニル (C_5H_5) ラジカル同士が反応してナフタレンが生成するまでに数多くの構造異性体を経由してナフタレンが生成することが分かる。本当に燃焼によりシクロペンタジエニルラジカルからナフタレンが生成するかを確認するために、我々は $C_6H_5OCF_3$ を衝撃波加熱して、



の反応でシクロペンタジエニルラジカルを生成させ、



で生成する H 原子の生成を原子共鳴吸収分光法で追跡した [20]。しかし、 C_5H_5 の再結合でナフタレンが生成したことを直接観測したわけではなく、間接的な証明にとどまっているのが現状である。この反応以外にも、芳香族の関与する反応の量子化学計算が数多く行われているが、量子化学計算の結果に対する実験の裏付けがなされていないケースがほとんどである。

逆に、既に実験結果が存在し、その実験結果に基づき燃焼反応のモデルが存在していたが、量子化学計算の結果により、従来の反応モデルを再考しなければならなくなったケースもある。よい例がベンゼンの熱分解、酸化反応に関する量子化学計算の結果である。ベンゼンを single-pulse 衝

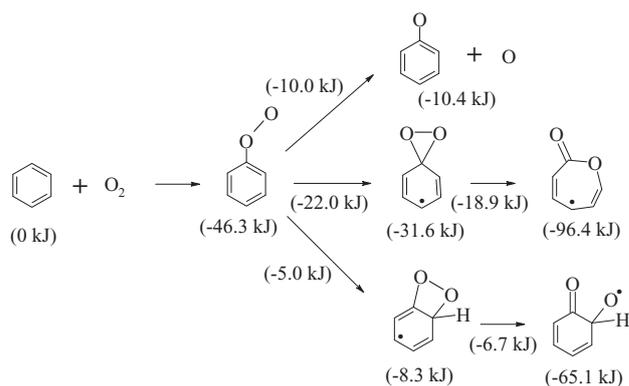
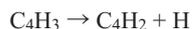
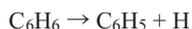


図 8 フェニル (C_6H_5) ラジカルと酸素分子の反応経路。括弧内の数字は G2M 法で計算した遷移状態および生成物のエネルギー。TS は各経路の遷移状態[24]

撃波管で加熱し、その生成物を分析するとアセチレンが大量に生成することが知られていた。Laskin らもそのような結果から、ベンゼンの熱分解機構として



なる機構を提案していた[21]。ところが、Madden ら[22]の G2M 法による量子化学計算によるとベンゼンの水素引き抜きで生成したフェニル (C_6H_5) ラジカルの熱分解反応生成物として、 C_2H_2 と C_4H_3 だけでなく、H 原子と $o\text{-}C_6H_4$ (benzyne) が生成する経路を考慮しなければならないことが明らかとなり、従来の機構の再考が必要となっている。フェニル (C_6H_5) ラジカルの酸化反応についても、衝撃波管を用いた実験において衝撃波背後に O 原子および H 原子が観測されることから、フェニルラジカルと酸素分子の反応は



の 2 つの経路が主要な反応経路と考えられてきた[23]。これに対して、Tokmakov らは G2M 法により量子化学計算を行い、図 8 に示すようにフェニルラジカルの酸化反応経路が従来の提案された反応機構と異なることを示した[24]。フェニル (C_6H_5) ラジカルが多環芳香族化合物、すす成長の前駆体との Shukla らの実験報告[25]もあり、フェニルラジカルの酸化、分解反応の研究は重要である。本節で紹介したように、芳香族の燃焼化学は計算と実験が対応しない点も多く、燃焼モデルに繰り込むには更に検討する余地があると思われる。

6. アルキルベンゼンの低温酸化反応

最後に、我々が最近、研究対象としているアルキルベン

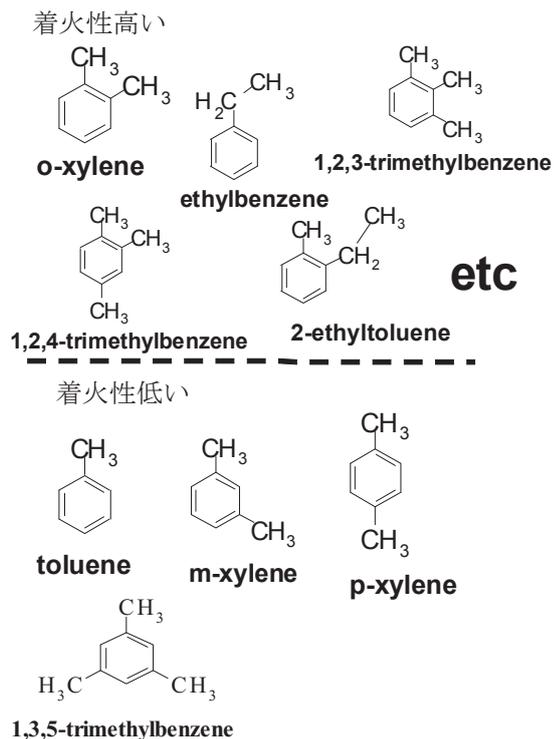
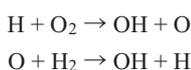
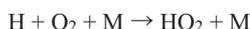


図9 急速圧縮機の実験によるアルキルベンゼンの着火性の分類結果[27]

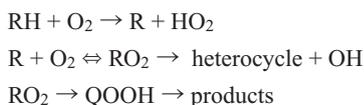
ゼンの低温酸化について紹介する。燃焼の反応機構の研究における実用的な目標には大きく分けて2つある。ひとつは、窒素酸化物やすす等の燃焼により生成する化学物質(どちらかという、有害な物質)の取率の予測であり、もうひとつは燃料の着火特性の予測である。着火については酸素、水素混合気の第二爆発限界が



の連鎖分岐過程と



の連鎖停止反応の競合で再現できることや炭化水素類における冷炎形成が炭化水素 (RH と書く) と酸素分子の一連の反応群



により決定される等、着火と反応機構の関係に関する研究の歴史は長く、現在も多くの研究者がしのぎを削っている分野である[26]。前述の SO_2 による燃焼抑制機構も SO_2 による H 原子の消費による $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ の連鎖分岐過

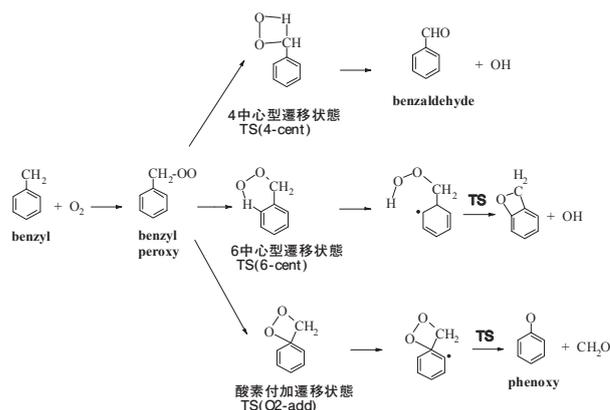
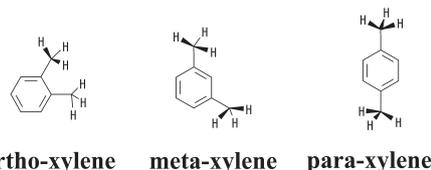


図10 ベンジルラジカルと酸素分子の反応経路の概略図[28]

程の抑制が原因と考えられてきたことは前節で述べた。ところで、ベンゼンおよびアルキルベンゼンの着火に関しては直鎖型炭化水素に比べ、着火性は低いとされ、この理由としてこれら芳香族化合物が共鳴安定化構造を持ち、酸素分子との反応性が低いことが原因であると考えられてきた。ところが、近年、Roubaud らの急速圧縮機を用いたアルキルベンゼンの着火遅れの実験結果[27]によると、アルキルベンゼンの着火は着火性の高いグループと着火性の低いグループの2つに分類できることがわかってきた。図9に着火性の高いグループおよび着火性の低いグループに属するアルキルベンゼンの分類を示す。図9に示すように、キシレンにおいては3つの構造異性体であるオルトキシレン、メタキシレン、パラキシレンがあり、



オルトキシレンが着火性がよいグループ、メタキシレンおよびパラキシレンは着火性の低いグループに属していることがわかる。この理由を確かめるため、分子の全エネルギーを精度よく決定できる CBS-QB3 法を用いて、オルト位、メタ位、パラ位それぞれについて、以下のベンジルラジカルと酸素分子の低温酸化反応経路(図10)と同様、ザイリルラジカル (IUPAC 名では 2-methyl benzyl ラジカル) と酸素分子の経路の遷移状態、生成物のエネルギーを計算し、反応熱を比べたのが表1である。

表1に示すように、3つの構造異性体と酸素分子の反応熱はベンジルラジカルと酸素分子の反応熱の違いは 3 kcal/mol 以内とほぼ同じ値となっている。つまり、反応熱の違いが着火性の違いの原因でないと結論できる。そこで、オルト位のみが着火しやすい理由を考えるため、オルト位特有の反応経路の探索を行い、その遷移状態を決定した。図11に得られた遷移状態の構造を示す。図11に示すよう

表1 オルト, メタ, パラーザイルラジカルと酸素分子の反応の遷移状態のエネルギー及び反応熱 (kcal/mol) [29]

Reactions	o-xylyl	m-xylyl	p-xylyl	benzyl
$RCH^2 + O_2$	0.0	0.0	0.0	0.0
RCH^2OO	-22.4	-22.5	-22.3	-22.2
$RCH^2O + O$	39.9	39.1	41.7	39.9
TS1 (O2-add)	6.2	7.8	7.4	8.3
RCH^2O_2 (adduct)	2.1	3.4	3.0	3.9
TS2 (6-center)	9.3	9.4	9.4	10.1
$R'CH^2OOH$ (6-center)	5.8	6.5	6.2	6.8
TS3 (4-center)	16.7	16.1	16.2	16.4
$RCHO + OH$ (4-center)	-49.6	-51.7	-51.5	-51.3

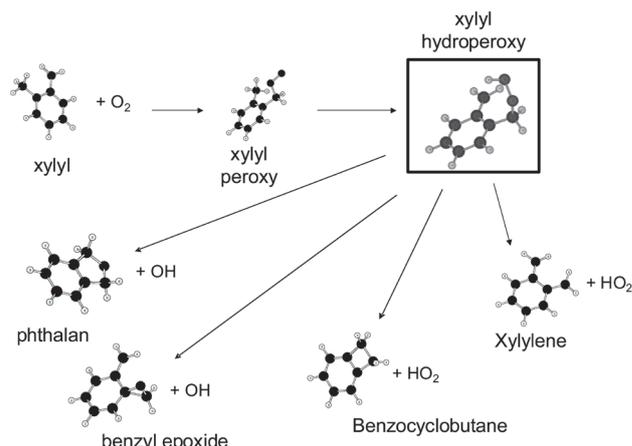


図12 オルザイルラジカルと酸素分子の側鎖内水素異性化反応の後続過程[29]

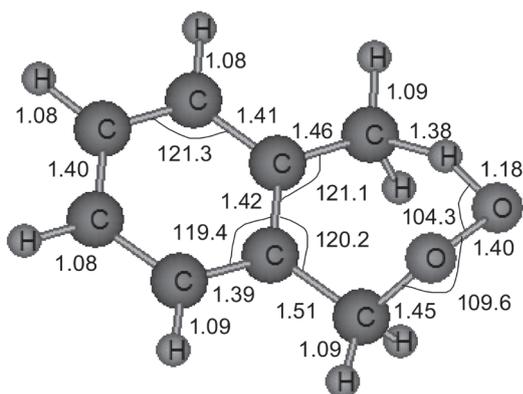


図11 オルトザイルラジカルと酸素分子の側鎖内水素異性化反応の遷移状態の構造 (計算レベル *B3LYP/6-311G(2d,d,p)) [29]

に、オルト位のみで側鎖内水素異性化の遷移状態が存在し、CBS-QB3 計算で求めたこの経路の反応障壁も低く、この側鎖内水素異性化が優先的に進行することが明らかとなった。このような水素異性化の経路はオルト位のみであり、水素異性化が進行すると、HO₂のみならず OH ラジカルを生成する経路があることも量子化学計算により明らかとなっている (図12) [29]。このように、量子化学計算により各異性体の反応経路を探索することで定性的ではあるが、オルト位のみが着火しやすい理由が説明できたわけである。以上の結論を考慮して、図9に示した着火性の違いに基づくアルキルベンゼンの分類を改めて見ると、着火性のよいグループは分子内水素異性化が起こりやすい構造をしていることが分かる。現在、さらに、他のアルキルベンゼンの低温酸化反応素過程についても検討を加えている。このように、本研究は量子化学計算が着火予測にも有効に利用できることを示唆した結果となった。

7. おわりに

ここでは燃焼反応のモデリングの発展における量子化学計算の役割を具体的な燃焼反応を例に挙げて説明してきた。燃焼反応を量子化学計算で予測する第一歩は燃焼反応に伴う分子構造の変化に対応するエネルギー変化をエネルギーダイアグラムとして記述することであることが理解していただければ幸いである。安定構造や遷移状態の構造の探索およびエネルギー計算法に関しては構造探索の自動化も進んでおり、実験研究者の量子化学計算の利用もその数々が低くなっている。ここでは説明を省略したが、エネルギーダイアグラムとそれに関連する分子構造の情報から、燃焼反応の速度定数を算出するプログラムも開発されている。このように、自分で燃焼反応モデルを量子化学計算で構築、再確認する作業が容易になってきたことは燃焼化学の研究者のみならず、燃焼現象をモデリングするすべての研究者にとって朗報であろう。

量子化学計算が有用な手段といわれるのは、実験では見えない反応を計算機上で可視化し、それに基づき最適な反応を設計できることである。一方、燃焼のモデリングでは現在、実験結果が前提であり、量子化学計算単独でのモデリングとまではいっていない。燃焼現象が一筋縄ではいかない非常に複雑な過程である事を意味するとは思いますが、個々の重要な燃焼反応の詳細な検討に量子化学計算の手法が大きな役割を果たしていることは紹介したとおりである。近年の計算化学の急速な進歩を見ていると量子化学計算単独で「燃焼反応予測」そして、燃焼反応予測に基づく「新燃料設計」ができる時代の到来がくるのもそう遠くないと思わせる。数多くの日本の燃焼研究者がこのような量子化学計算による燃焼反応予測、新燃料設計の分野に参画し、結果として日本のこの分野の研究が世界をリードするようになれば素晴らしいことだと思う。

謝辞

二酸化硫黄の燃焼反応に関しては元豊橋技術科学大学副学長 松為宏幸教授および富山大学工学部 手崎衆教授, 産業総合研究所 土屋健太郎博士との共同研究, キシレンの着火の反応機構に関しては本田技術研究所 橋本公太郎博士, 豊橋技術科学大学 小口達夫准教授との共同研究として行われたものである。また, 本研究成果の一部は佐々木環境技術振興財団および 21 世紀 COE プログラムの一環として行われたものである。ここに, 感謝します。

References

1. K. Morokuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (2007) 2247-2261.
2. Y. Murakami, M. Kosugi, K. Susa, T. Kobayashi, N. Fujii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74 (2001) 1233-1240.
3. M.R. Zachariah, O.M. Smith, *Combust. Flame*. 69 (1987) 125-139.
4. M.U. Alzueta, R. Bilbao, P. Glaborg, *Combust. Flame*. 127 (2001) 2234-2251.
5. Y. Murakami, S. Onishi, N. Fujii, *J. Phys. Chem. A*. 108 (2004) 8141-8144.
6. A. Goumri, J.D. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith, P. Marshall, *J. Phys. Chem. A*. 103 (1999) 11328-11335.
7. M. Blitz, K.J. Huges, M.J. Pilling, S.H. Robertson, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 2996-3009.
8. K.J. Huges, M.A. Blitz, M.J. Pilling, S.H. Robertson, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 2431-2437.
9. Y. Murakami, S. Onishi, T. Kobayashi, N. Fujii, N. Isshiki, K. Tsuchiya, A. Tezaki, H. Matsui, *J. Phys. Chem. A*. 107 (2003) 10996-11000; N. Isshiki, Y. Murakami, K. Tsuchiya, A. Tezaki, H. Matsui, *J. Phys. Chem. A*. 107 (2003) 2464-2469.
10. A.M. Dean, J. W. Bozzeli, "Combustion Chemistry in Nitrogen", Chapter 2, *Gas-Phase Combustion Chemistry (Gardiner W. C. Jr. Ed.)*, New York, Springer, 1999.
11. Q. Cui, K. Morokuma, J.M. Bowman, S.J. Klipperstein, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9469-9482.
12. L.V. Moskaleva, M.C. Lin, *Proc. Comb. Symp.* 28 (2000) 2393-2401.
13. L.V. Moskaleva, W.S. Xia, M.C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 269-277.
14. G.P. Smith, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 541-548.
15. N. Lamoureux, X. Mercier, C. Western, J.F. Pauwels, P. Desgroux, *Proc. Comb. Inst.* 32 (2009) 937-944.
16. A. El bakali, L. Piller, P. Degroux, B. Lefort, L. Gasnot, J.F. Pauwel, I. Da Costa, *Fuel*. 85 (2006) 896-909.
17. J.A. Miller, C.F. Merius, *Combust. Flame* 105 (1996) 451-461.
18. C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pitz, S.M. Senkan, *Proc. Combust. Symp.* 26 (1996) 685-692.
19. M. Frenklach, *Proc. Combust. Symp.* 26 (1996) 2285-2293.
20. Y. Murakami, T. Saejung, C. Ohashi, N. Fujii, *Chem. Lett.* 32 (2003) 1112-1113.
21. A. Laskin, A. Lifshitz, *Proc. Combust. Symp.* 26 (1996) 669-675.
22. L.K. Madden, L.V. Moskaleva, S. Kristyan, M.C. Lin, *J. Phys. Chem. A*. 101 (1997) 6790-6797.
23. P. Frank, J. Herzler, Th. Just, C. Wahl, *Proc. Combust. Symp.* 25 (1994) 833-840.
24. I.V. Tokmakov, G. Kim, V. Kislov, A.M. Mebel, M.C. Lin., *J. Phys. Chem. A*. 109 (2005) 6114-6127.
25. B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 2362-2369.
26. C.K. Westbrook, W.J. Pitz, H.J. Curran, P. Gaffuri, "Chemical Kinetic Modelling of Hydrocarbon Ignition", p.279-290, *Gas Phase Chemical Reaction Systems, (Wolfrum, J., Volpp, H.R., Rannacher, R., Warnats, J. Ed)*, Berlin, Springer, 1996.
27. A. Roubaud, R. Minetti, L.R. Sochet, *Combust. Flame*. 121 (2000) 535-541.
28. Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 13200-13208.
29. Y. Murakami et al., *J. Phys. Chem. A. submitted* (2009)