

■特集／FEATURE■

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

量子化学計算から燃焼反応機構への道標—理論化学的手法の現状と将来—

A Guide to Chemical Kinetic Model Construction from Quantum Chemistry Calculation for Combustion Modeling: Present and Future Work on the Theoretical Method

小口 達夫*

OGUCHI, Tatsuo*

豊橋技術科学大学エコロジー工学系 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibirigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

Abstract : Typical method of theoretical calculations for the rate constants of elementary reactions in combustion is summarized. Higher level quantum chemistry calculations were frequently applied to obtain potential energy of reactions, which was probably good agreement with experimental results. Theoretical chemical kinetics has been developed on the rate theories such as transition state theory and unimolecular reaction theory with the quasi-equilibrium conditions. Molecular properties such as rotational constants and vibrational frequencies of normal modes are also needed because all rate theories depend on the molecular statistical thermodynamics, so that those properties are also obtained from quantum chemistry calculations. Essentially, accuracy of the prediction for the rate constants from theoretical calculations strongly depends on the accuracy of potential energies of the reactions and the exactness of the statistical view for the individual reaction mechanism. Some of the practical applications of the calculations are shown.

Key Words : Combustion modeling, Reaction rate constants, Quantum chemical calculation

1. 燃焼の化学反応を理解するために

燃焼モデリングを行うには、どのような形で、化学反応を考慮することが必須である。なぜなら、燃焼という現象、すなわち物質が燃えるということの本質は、化学反応に由来しているからである。では我々は燃焼中の化学反応をどの程度理解しているか、ということを突き詰めていくと、それはとりもなおさず、化学反応そのものをどの程度理解しているかという問題に行き着く。

化学反応の理解の程度とは、モデリングに必要な観点で言うならば、ある分子集団がある条件の下で与えられたときに、その分子集団が全体としてどのような経路を辿りどのような分子集団に組み変わるかということを、どの程度定量的に“予見”できるか、ということになるであろう。現象論として出発した化学反応速度論の研究は、反応物や生成物の量の変化とその速さを測定する実験的研究が中心となってきたが、そのマクロな観点での定量化を担保する物理量は、反応速度定数である。現象論の時代から、与えられた分子集団や反応条件が同じである限り反応速度定数

は“普遍的”な量ではあったが、その理論的取り扱いに関しては、福井[1]によれば「化学反応は理論物理学者たちからは見捨てられた分野」であり、「それ以来、化学的反応の量子力学的解釈は、ほかならぬむしろ理論化学者の研究対象となって」、化学反応の詳細なメカニズムである反応素過程が明らかにされるにつれ、反応に関わる分子そのものの量子力学的な背景に起因した性質が、その定量化を決定づけていることが明らかとなった。それは反応、すなわち分子間で原子の組み替えが起きる際に反応分子系のポテンシャルエネルギーが大きく変化し、系を構成する原子一つ一つの運動はそのポテンシャルエネルギー面 (PES) に束縛されている、というミクロな描像である。

図 1 に、 $AB+C \rightarrow A+BC$ という共線上で起こる 2 分子反応の PES を模式的に示す。AB と BC のそれぞれの原子間距離 R に対して系全体のポテンシャルエネルギーが面として描かれ、系の運動の様子はこの PES 上の古典力学的な質点の運動、あるいは、量子力学的な波束の運動に置き換えて理解することができる。このような描像は原理的な意味で完全に定量的であり、理論化学者の興味の一部はそのような PES をいかに精確に描くかという問題に注がれ、化学反応の実験的研究者は、交差分子線などの手法による反応

* Corresponding author. E-mail: oguchi@eco.tut.ac.jp

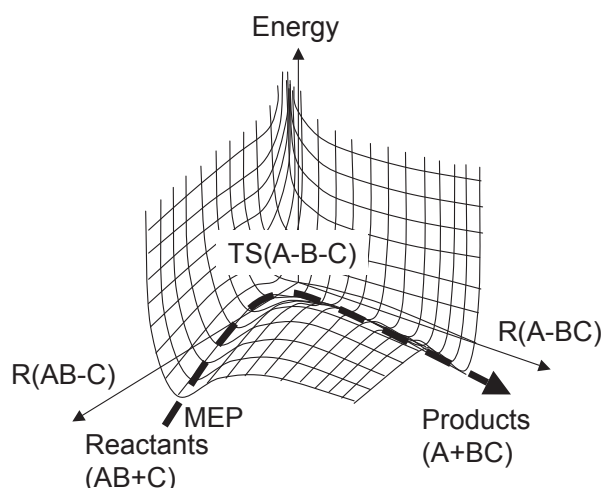


図1 AB+C→A+BC 共線反応系のポテンシャル面と反応経路

の動力学的研究[2]に注力していくこととなった。

その一方で化学反応の研究者は、これまでに反応素過程に関する反応速度定数の膨大な測定値をデータベース[3]として蓄積してきた。そして、Arrhenius 型の表式 ($k = A \exp(-E_a/RT)$) [4]や Evans-Polanyi 則 ($E_a = \alpha \Delta H$) [5]に代表される、化学的直観と熱力学的な考察に基づいた経験則の取り扱いを中心としてこれら測定値を整理し、それを内挿や外挿することで“予見”にも利用してきた。しかしこの方法では、実験的に観測困難な分子や反応条件下での反応を正確に予見することは難しい。また、非常に複雑な分岐反応機構をもつ反応素過程の場合は、反応速度の測定のみで理解しうることには限界もある。未知の反応に対する幅広い対応のためには、実験に頼らず、理論によって正確に反応速度定数を予見する手法の確立が必要である。

2. 反応速度定数の動力学的予見性

反応速度定数は前述のような動力学的描像のもとで定量的な予見が可能であるにも関わらず、その正確な値を得ることは甚だ難しい。その理由の1つは、理論化学が予見する PES は今日にいたるまで完全なものではなく、実用的な精度として最低限必要な ± 10 kJ/mol 程度の精度でさえ、十分に満足はできないからである。

化学反応論的な意味で、定量性に堪える正確な PES を得ることが難しい理由は主に2つある。1つ目は、理論化学者が中心となって開発してきた分子軌道法を代表とする量子化学計算の手法の多くは、基本的にはエネルギー的に安定な原子配置状態 (平衡構造) 近傍にある分子を対象としているため、それらの手法では原子がダイナミックに組み変わるような状況を精度良く予見することがもともと困難なことである。また、反応によっては電子励起状態が関与することもあるが、励起状態を正確に扱うことも、通常の量子化学計算手法では難しい。反応経路上の PES や電子励起

状態を精度良く予見する手法も開発されているが、その取り扱いには分子構造や化学結合に関する深い知識が必要であり、計算量も原子の数や計算精度に対して指数関数的に増大するため、一部の専門的研究者以外にはほとんど用いられていないのが現状である。そして2つ目は、仮に高精度な計算を行ったとしても、広大な PES をカバーするには多数の原子配置に対する同種の計算を行わなくてはならないことである。そのうえ、離散的に計算された PES 上の各点を滑らかにつなぐ解析的な関数が得られなければ、PES 上の運動を高速に計算することはさらに困難となる。計算量の問題は超並列型計算機による並列的な計算、あるいは“on the fly”と呼ばれるポテンシャルを逐一計算する手法等によって解決できる部分もあるだろう。しかし、特に前者の理論的な問題の根本的な解決は容易ではない。

では、その PES がいつの日か正確に描けたら、動力学計算によって反応速度定数が正確に予見できるのか?と問われれば、現実的にはやはり否と言わねばならない。なぜなら、ほとんどの反応系は多数の原子を含んだ多自由度の系であり、その原子の運動の様子を正確な PES 上の質点の運動に置き換えたところで、その運動がどうなるかは決して自明ではないからである。もちろん、そのような動力学的アプローチにより化学反応を理解し、厳密な計算からマクロな現象としての反応速度定数を算出する方向性[6]もある。しかし、それにはさらに膨大な計算量を必要とするため、電子計算機が非常に発達した現代でも、多数ある反応素過程のうちのごく一部の簡単な系を除き適用は困難である。

なお、理論化学が予想する PES とそれを用いた動力学的計算には、量子力学的な取り扱い上の重要な仮定が含まれている。それは Born-Oppenheimer 近似と呼ばれる、分子内の電子の運動 (波動関数) と原子核の運動 (波動関数) とは分離できるという仮定である。この近似の下に、電子に比べて格段に遅い核の運動は停めて、その静電場のなかで電子の定常状態波動関数を近似的に得るのが、理論化学における量子化学計算の骨子である。よって、量子化学計算で得られたいかなる PES もその面に沿った原子 (核) の運動に対しては不変である。通常分子反応であればこの仮定は十分良い近似として広く受け入れられている。

3. 遷移状態理論

動力学的アプローチによる反応速度定数の予見は、それが原理的にもっとも正確さを与えることが期待されるにも関わらず、現実の多原子分子反応系への適用は事実上不可能である。しかし、反応速度定数を実用上十分な精度で予見するには、やはり分子のミクロな描像を基本とする以外にはない。幸い、燃焼中で起きる化学反応のほとんどは、分子の反応動力学を直接扱わずとも、分子が熱平衡に近い状況下での統計力学的な取り扱いが良い近似となる。いわゆる遷移状態理論 (Transition State Theory, TST) を基礎とし

た、統計論的アプローチである。

TST についての詳しい解説や導出は数多くの成書[7]に述べられているので、ここではその骨子のみを述べる。TST では、PES 上の分子の平衡構造に相当する点 (反応分子系) と、反応の進行によって通過しなければならない最低のエネルギー点を辿った経路、すなわち Minimum Energy Path (MEP) にのみ注目する。特に、遷移状態 (TS) と呼ばれる PES 上の鞍点 (あるいは峠) に相当する点の近傍にいる分子のような状態の性質を重視し、これを活性錯合体と呼ぶ。図 1 を例にとれば、反応分子系 ($AB+C$) と活性錯合体 ($A-B-C$) の間の MEP 近傍を反応系が行き来しながら、その一部が峠を越えて生成分子系 ($A+BC$) へと PES を下っていく、という描像のもとで、反応分子系と活性錯合体の分子統計熱力学的な性質に基づいて、平衡論に準じた考察から反応速度定数を得るのである。この場合、“活性”錯合体なのに平衡論で議論するとはどういうことか理解しにくいかもしれないが、活性なのはあくまでも反応分子系に対してであって、活性錯合体の性質そのものは普通の分子のごとく熱平衡的な状態分布 (統計分布) に従うことを仮定する、ということと理解して頂きたい。

活性錯合体が普通の分子と異なる点は、反応の進行に関する運動として 1 つだけ特別な自由度を持つ、ということである。これは MEP に沿った上に凸の調和振動子ポテンシャルに束縛された運動に近似され、虚の固有振動数という形で表現される。TS は、そのような虚の固有振動が他の固有振動全てに対して直交する MEP 上の構造として厳密に定義される。

TST による速度定数 k_{TST} の基本的表式では、反応分子の分子分配関数 Q_{AB} , Q_C および遷移状態の分子分配関数 Q_{TS} , そして反応分子と遷移状態のエネルギー差 (反応障壁) E_0 を用いて

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{Q_{AB} Q_C} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right)$$

と表される。

TST は、広大な PES 上のわずか 2 点にのみ注目するという大胆な近似にも関わらず、反応素過程の進行をよく説明しある程度の定量性もある理論である。しかし、実験で得られた測定値との比較によれば、当初の遷移状態理論は素朴すぎ、実用上満足できる程度の定量性はないことが明らかとなり、その後改良が行われてきた。それらは大きく分けると、TST の 2 つの問題点の解決に集約される。

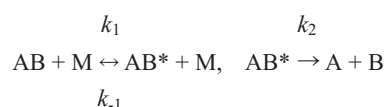
その 1 つは、TS という特異な点のみを重視すること起因する近似の悪さに対する改良であり、もう 1 つは、分子の運動が本質的に量子力学的なものであるにも関わらず、PES 上の運動を古典力学的な描像で取り扱う近似の悪さに対する改良である。前者は変分型遷移状態理論 (Variational TST, VTST) およびその派生型として知られており、MEP に沿って活性錯合体が運動する際にその構造などが大きく

変わるような場合や実際の反応が MEP に沿わないような場合が多数ある場合、あるいは明確な鞍点 (反応障壁) がない場合 (解離反応 $AB \rightarrow A+B$ 等) などでは、特に重要な取り扱い手法である。後者は主に遷移状態近傍でのトンネル効果を補正項として取り込むことが行われている。トンネル効果に関しては、低温条件下で水素原子が関わる反応では特に重要であるが、我々が興味のある燃焼中のような高温においても重要となる場合がある。

このようにして、動力学的なアプローチの代わりに統計論的なアプローチを用いることで、むしろ化学反応の本質に迫り、比較的簡単な計算で定量性のある反応速度定数を予見することが可能となった。しかし統計論的アプローチといえども、その精度は理論化学が予見する PES や分子構造の精確さに強く依存していることに変わりはない。なぜなら、平衡点や TS という PES 上の特異点の精確さは TST の中でも最重要であり、特に、TS という実験では事実上観測不可能な状態の精確さは、実験による直接的な検証ができないからである。しかし、動力学的アプローチのような膨大な計算は必要ない。注目している 2 点とその近傍の精確さにさえ注力すれば、TST の近似の範囲内で最大限精確な反応速度定数を予見可能であり、それは多くの場合、実用上十分な精度を持つ。

4. 単分子反応理論

TST で取り扱った、 $AB+C \rightarrow A+BC$ のような典型的な 2 分子反応とは異なり、単分子反応の反応速度定数は一般に図 2 に示すような形で雰囲気圧力 (全圧 p) に依存する。この現象を説明する反応機構として、次に示すような反応分子 (AB) と第 3 体 (M) との衝突活性化 (および失活) 機構が考えられた。



この機構は、現在では Lindemann 機構として知られている。

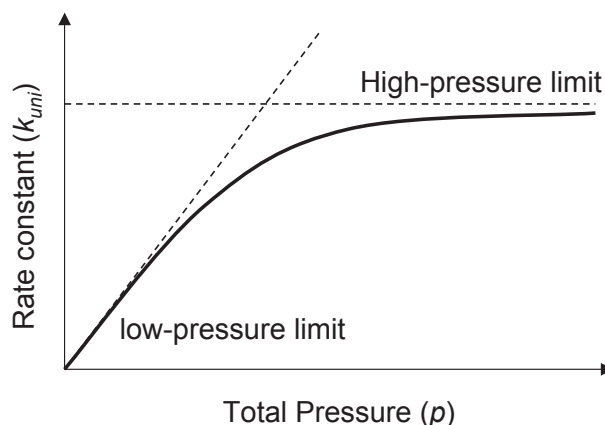


図 2 単分子反応速度定数の典型的な圧力依存性

この機構に基づいて反応速度式を立て、活性分子 AB^* に定常状態近似 ($d[AB^*]/dt \approx 0$) を適用すると

$$\frac{d[AB]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]} [AB] = k_{uni} [AB]$$

となるので、反応分子 AB に対する見かけの反応速度定数 k_{uni} は、

$$[M] \rightarrow 0 \text{ では } k_{uni} = k_1 [M]$$

$$[M] \rightarrow \infty \text{ では } k_{uni} = k_1 k_2 / k_{-1}$$

に漸近することが示される。第 3 体 M は雰囲気全体を構成する分子と考えればよいので、 $[M]$ は p と比例関係にあるとみなしてよい。よって、 k_{uni} が図 2 のような形で全圧 p に依存することが説明される。一般に、低圧側の 2 次の速度定数 k_0 は低圧極限速度定数、高圧側の 1 次の速度定数 k_∞ は高圧極限速度定数と呼ばれる。

このように Lindemann 機構は単分子反応速度定数の圧力依存性を定性的に説明することには成功したものの、定量性は不十分であったため、これを改良する取り組みが行われた。最終的には、反応分子のミクロな物理的性質を衝突活性化機構の中に顕わに取り込むことで、定量的にもある程度満足できる取り扱いが可能になった。今では多くの成書 [7] のなかで、一連の研究に関わった研究者、Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus の頭文字を並べ RRKM 理論として記述され広く知られているその理論は、遷移状態理論と本質的に同一の枠組みの、いわば、活性分子のミクロな描像に対する遷移状態理論である。実際、衝突活性化が無限の速度で起こる高圧極限では、RRKM 理論の結果と TST の結果は完全に一致する。すなわち、RRKM 理論もまた反応速度定数を統計論的アプローチで予見する理論であり、その予見の精確さには反応分子や遷移状態に関する情報の精確さが本質的に重要である。

単分子反応理論の善し悪しは、低圧から漸下圧 (fall-off pressure) 域と呼ばれる圧力に強く依存する領域の定量性がすべてである。もし、先に述べた TST の枠組みに問題が無ければ、圧力依存領域の定量性は第 3 体との衝突活性化の機構をいかに精確に描けるかに掛かっている。ところが、分子どうしの衝突による活性化 (あるいは失活) というプロセスはまさに動力学的な分子間エネルギー移動の問題であり、分子内部の動力学をいかに統計論的に扱おうとも、何らかの“処方箋”が必要不可欠となる。現在は、この活性化プロセスに対して“もっともらしい”エネルギー移動モデルに基づいたエネルギー移動速度定数を仮定するのが普通である。比較的よく用いられるのは、計算上の取り扱いが簡単であり、物理的な意味が明確な exponential-down モデル [8] である。これは、一回の衝突での平均的なエネルギー失活量 ($\langle \Delta E_{down} \rangle$) を経験的パラメータとして、活性化の速度定数が衝突によるエネルギー移動量に対して指数関数的に依存するような形で取り込むものである。その他いくつ

かのモデル関数が試されているが、結果的には、それぞれに適切なパラメータを選べば圧力依存性の定量性にはほとんど影響がないことが解っている。

このようにして得られたミクロな反応速度定数および活性化 (失活) 速度定数を用いて、活性化された反応分子のエネルギー準位ごとの反応速度式を並べると、一組の連立微分方程式が得られる。このような組は一般にマスター方程式と呼ばれる。反応分子の初期エネルギー準位分布を与えればこのマスター方程式を数値的に積分することができるが、我々が最終的に必要としているものは、このマスター方程式に従う反応分子の総括反応速度定数、すなわち単分子反応速度定数であり、個々のエネルギー準位ごとの反応分子の成り行きではない。また、反応分子のエネルギー準位分布そのものは常に一定 (定常状態・ただし必ずしも熱平衡を意味しない) という仮定の下では、マスター方程式を満たす係数行列の最大固有値が求める速度定数となる。

以上のように、一部に経験的パラメータを含むものの、RRKM 理論に基づいた単分子反応理論から、ある程度定量性のある単分子反応速度定数が予見される。

5. 分子統計熱力学

TST や RRKM 理論により、燃焼反応で起こりうるほぼ全ての反応素過程の速度定数を予見する準備は整ったが、いずれも統計論的アプローチであることは既に説明した。従っていずれにせよ、反応分子や遷移状態といったものの統計力学的な挙動を知る必要がある。言い換えると、分子がもつ内部自由度に対してエネルギーがいかに分配されるかを知る必要があり、具体的に言えば、分子統計熱力学 [9] に従って分子分配関数を計算するということになる。

分子統計熱力学では、分子の内部自由度である核の運動は調和的な固有振動 (調和振動子) の和に分解でき、また、それらと外部回転・並進の自由度とは独立的である、という取り扱いをするのが普通である。いわゆる剛体回転子-調和振動子 (Rigid Rotor-Harmonic Oscillator, RRHO) 近似である。原子を剛球と見立て、2 原子分子が剛体回転子と調和振動子であるようイメージしたものを図 3 に示す。この取り扱いにより、分子分配関数をそれぞれの運動自由度に対して独立に計算することができ、また分配関数の形は非常にシンプルなものとなる。結局、分子分配関数を計算するために必要なことは、1) 分配関数を計算したい分子の平衡構造を求め (構造最適化)、そこから得られる回転定数に基づいて回転の分配関数を計算し、2) さらにその平衡構造における振動解析を行い、得られた調和固有振動の振動数から振動の分配関数を計算すること、である。遷移状態に対しても振動の一つが虚の振動数として得られるだけで、他の扱いは平衡構造と全く同様である。

RRKM 理論の場合はミクロな遷移状態理論であるから、分配関数そのものではなく、あるエネルギー準位での反応分子の状態密度と、その準位に対応する TS の状態和を計

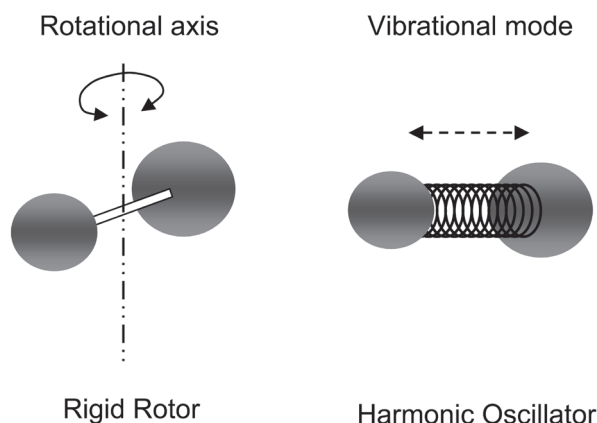


図3 剛体回転子と調和振動子のイメージ

算することになるが、RRHO 近似に基づく限り必要な分子パラメータは前述と同様である。

統計論的アプローチでは、分子内の核の運動の自由度をどのように扱うかで、その分子の統計力学的な性質を事実上決定することになる[8]。そのため、 CH_3 基のように大振幅振動と扱うか内部回転と扱うか微妙な内部運動状態の取り扱い方により結果が大きく異なってくる場合がある。また内部回転でも自由回転として扱うか束縛回転として扱うかの選択があり、温度域によっても近似の善し悪しがあり得る。その他、反応過程での回転量子数の保存性や束縛回転でのトンネル効果といった量子力学的な効果の取り扱いや、RRHO 近似が破綻する場合の問題もあるが、ここでは議論を割愛する。

用いる分子パラメータの精度については、量子化学計算が予測する分子の平衡構造や振動解析の精度に依存する。しかし PES の計算とは異なり、それほど高精度の計算手法を用いなくても十分に実用的な値を得ることができる。ただし遷移状態のパラメータに関しては、予測された遷移状態の構造に強く依存する上、遷移状態近傍の PES の近似の善し悪しにもよるため、その妥当性に関する慎重な検討が必要である。

6. 詳細釣り合いの原理

TST や単分子反応理論によって得られる反応速度定数は、ある分子反応系から特定の TS を通って反応が進行することを前提としているため、結果的に、その生成系に関しても特定の生成分子が想定されていることになる。その場合、反応系と生成系間の正逆速度定数 k_f , k_b には、途中の経路や他の経路の存在に関係無く、また実際にその系が平衡状態にあるかどうかに関わらず、常に速度論的な平衡関係、 $K = k_f/k_b$ が成立する。これを詳細釣り合いの原理と言う。これは、マクロな反応系における経験則である「質量作用の法則」[10]の、ミクロな描像への適用である。TST は統計論をベースにしているので、統計力学的に導出され

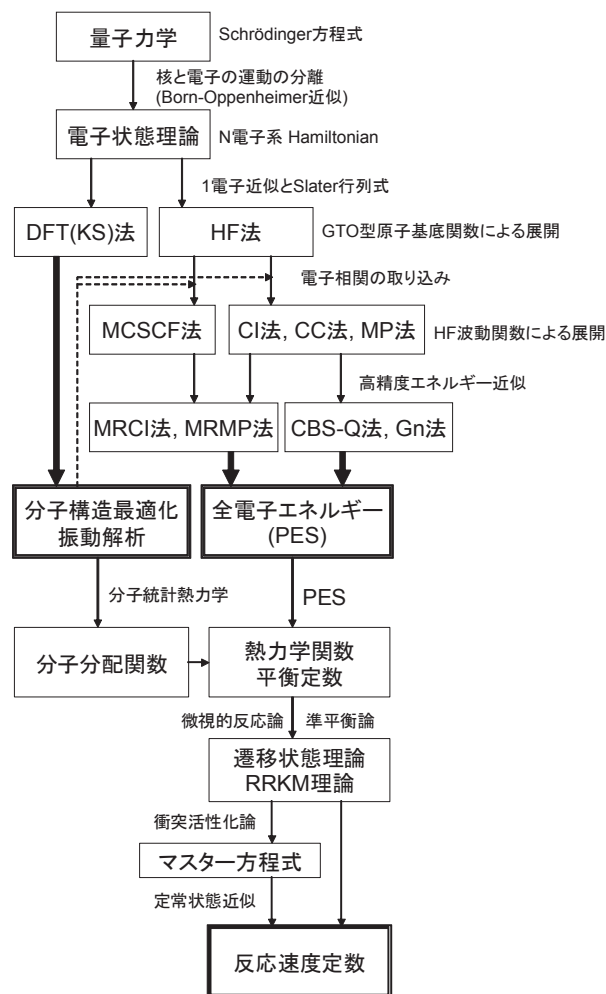


図4 反応速度定数の計算スキーム

る平衡定数 K の表式を用いれば、上記の関係が厳密に成り立つことはすぐに証明される。言い換えれば、平衡統計力学の範囲では、詳細釣り合いの関係は常に成り立つ。

実際に起きている反応で常にこのような関係が成立するかどうかは議論の余地がある。なぜなら、統計論的扱い(等先験確率の原理と微視的可逆性)が保証されない物理過程では、この関係は必ずしも自明な関係ではないからである。また、複合反応の平衡状態では、詳細釣り合いの関係は十分条件に過ぎない[11]。しかし一般には、詳細釣り合いの原理は非常によい近似として扱われており、正反応の速度定数から逆反応の速度定数を算出するためにしばしば用いられる。

7. 実際の計算スキーム

以上のような理論的枠組みに基づき、任意の反応系に関して第一原理から反応速度定数を得ることができることが解った。このような手法による速度定数導出の流れと各段階における理論的な取扱法や近似を図4に示す。どのレベルの近似も、何らかの方法により実際の観測や実験的測

定との対応付けがあつて成立しているという意味では“経験的”なものであるが、計算結果と実験値とが対応するよう純粋に調節可能なパラメータとして含まれているものは、1) 分子の固有振動数の大きさに関する経験的補正 (スケールリング), 2) 単分子反応理論におけるマスター方程式中の衝突によるエネルギー移動速度定数, の 2 者のみである。他にも、前半の量子化学計算の枠組みの中では、高レベルの第一原理計算の結果に合うようフィッティング・パラメータを導入して調節された関数表式 (DFT 法におけるハイブリッド計算法, 高精度エネルギー計算法, GTO 型原子基底関数など) が含まれるが、実験値に対するカーブ・フィッティングとは意味が異なり、これらは広い意味での第一原理によって成り立っているものと考えることができよう。

実際の計算では、各段階の計算において適切なレベルの近似法を選択する必要がある。計算時間の都合からはなるべく簡単な近似を選択したいが、そうすればアウトプットの質も当然落ちる。扱う反応系を適切に記述できない近似法では、いくら速く計算が終わっても意味がないのである。残念なことに、現時点では「こうすれば必ずうまく行く」ということが保証された選択法を示すことはできないが、最低ラインとして、次のような近似レベルをまず試すのが良いだろう。

1) 量子化学計算

分子構造を最適化するには DFT 法が便利である。炭化水素やそれに関連した分子なら、HF 法と DFT 法を混合した方法 (hybrid 法) である B3LYP 法もしくは MPW1K を基本とすればよいだろう。原子基底関数は最低でも 6-31G(d) レベル, 可能なら 6-311G(d,p) から AUG-cc-pVTZ, あるいはそれ以上のレベルの関数を使いたい。振動解析は、最適化に使った方法と同じ方法で最適化された構造に対して行う。遷移状態の構造も同様である。なお習慣として、計算に用いた方法と基底関数の組み合わせにより B3LYP/6-31G(d) などと計算のレベルを表記する。

DFT 法でも PES の計算は可能だが、高精度の結果を得るには不十分である。そこで、DFT 法で最適化された構造に対して、高レベルのエネルギー計算を行う。多参照理論 (MCSCF) をベースにした配置間相互作用 (MRCI) 法, Møller-Plesset 摂動 (MRMP) 法などが反応の PES の計算にも使える優れた理論だが、扱いが難しく、また計算時間も膨大になる場合が多い。そこでさしあたり、高精度近似エネルギー計算 (CBS-Q 法や G3 法など) を行うと良い結果を得られることが多い。これらの方法はあくまでも単参照理論をベースとしているため、核間距離が大きく離れた状態 (TS 近傍や解離ポテンシャル) の再現性は保証されないが、その割には比較的良い値を算出するようである。構造最適化計算に用いた計算レベルとエネルギー計算に用いたレベルが異なる場合、計算レベルの表記はたとえば CBS-Q//B3LYP/6-31G(d) などと表記する。

表 1 各種分子の CBS-QB3 実計算時間の例 (秒)

CPU Core*	C ₄ H ₁₀ O	C ₂ H ₃ O ₃	C ₈ H ₉ O ₂
1	1510	4650	58160
2	910	3130	-
4	650	2400	-
8	550	2100	27700

* Intel Xeon E5450 (3GHz) 2CPU 機による

有名な量子化学計算プログラムの一つである Gaussian03 [12]には、B3LYP 法を用いた構造最適化から高精度エネルギー計算までを一括して行うキーワード (CBS-QB3[13], G3B3) が備えられているので便利である。

例として、構造最適化後の分子に対して CBS-QB3 レベルの計算をした時の実計算時間を表 1 に示す。CPU Core 数を多くすれば実計算時間は短くなるが、CBS-QB3 計算で用いられている計算法のうち、計算時間の約 8 割を占める CCSD(T) 法による計算ステップの並列化効率が悪く 4Core 程度で並列効果が頭打ちになるため、全体の計算時間もそれに引きずられて頭打ちになっている。また、閉殻構造の C₄H₁₀O とラジカル構造の C₂H₃O₃ とでは、似たような分子サイズでも計算時間がかなり異なる。燃焼中で興味ある反応素過程の場合は基本的にラジカルが主な対象となるので、計算機の能力と実用的な計算規模との関係は特に重要であることがわかる。大規模計算ではメモリーに収まりきらない計算数値をハードディスクドライブへ待避させながら進むため、適正なメモリーサイズを選ぶことやディスクアクセスを高速化することも必要である。

量子化学計算プログラムには Gaussian シリーズ以外にも有償・無償の各種パッケージが存在しているので、計算したいレベルや分子の規模・実行環境に合わせて適宜選択すれば良い。量子化学計算の理論的な背景や実際の計算上のノウハウについての解説は、近年出版の成書[14]を参照されたい。

2) 反応理論計算

TST による反応速度定数の計算は、もともと単純な形であれば、電卓による手計算も不可能ではないほど簡単である。しかし、PES をみながら VTST 計算をする場合などはやはり計算機に頼ることになる。ポテンシャル計算を含め、ある程度自動的に計算を行ってくれる便利なプログラムパッケージとして、POLYRATE [15]が挙げられる。前述の Gaussian と組み合わせれば、指定した反応分子と遷移状態を用いた VTST 計算を構造最適化からトンネル補正までキーワード指定によりある程度自動的に行ってくれる。もちろん、各計算ステップをそれぞれ行って、手動でつないでいく伝統的な計算方法にも対応しており、その精力的な

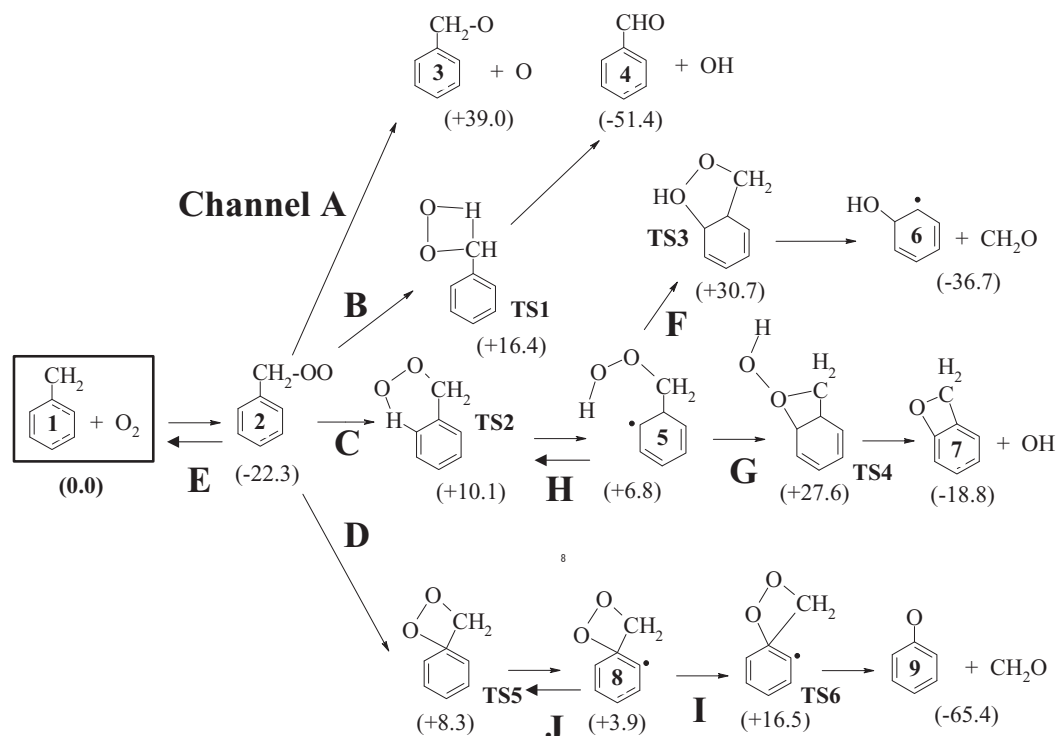


図5 ベンジルラジカルと酸素の素反応スキーム (カッコ内の数値は CBS-QB3 計算で得られた反応系に対する相対エネルギー変化, 単位: kcal/mol)

開発頻度や充実したマニュアルも含め、2 分子反応の TST 計算を行うにはいまのところもっとも信頼のおけるプログラムと考えられる。

単分子反応や複雑な PES を持つ反応 (一つの素過程の中に多経路・多停留点をもつ反応) の場合は、UNIMOL [16], VARIFLEX [17], MultiWell [18], などの単分子反応理論に対応したプログラムを使う。これらのプログラムは昔ながらのキャラクタ端末ベースのユーザーインターフェースであるが、ChemRate [19] という Windows のグラフィカルなインターフェース対応のプログラムもある。ただし ChemRate はマニュアルがさほど充実しておらず、また理論的取り扱いの詳細が不明な点が多数ある (プログラムのソースコードも公開されていない) ため専門的な研究用途には不向きであるが、反応理論計算の雰囲気を知りたい、という場合には便利かもしれない。いずれにせよ、これらのプログラムには RRKM 理論・衝突活性化理論をベースにした基本的な計算プログラムが含まれ、さらに高度な理論的取り扱いを含む計算が可能となっているものもあるので、用途に応じて使い分けたり、計算したい系の実情に合わせて追加のプログラムをコーディングしたりすることになる。

8. 計算例：ベンジルラジカルの酸化過程

芳香族炭化水素の酸化反応に関する基礎的な知見として

トルエンから生成するベンジルラジカル ($C_6H_5CH_2\cdot$) と酸素 (O_2) の反応素過程に関する反応速度定数を推定し反応機構を検討した例[20]により、実際の計算過程を説明する。

まず、この反応系につながっているあらゆる反応経路を推定する。図 5 に示すように、この反応の場合はベンジルラジカルのラジカル中心 ($CH_2\cdot$) と O_2 が結合しペルオキシ型のラジカル (図 5 中の 2, $C_6H_5CH_2OO\cdot$) を生成するステップが最初と考えられる。このラジカルはポテンシャル面の“井戸の底”(well) にあると推定されるので、ここを軸に他の反応経路を探索する。具体的には、MEP を通り別の構造 (図 5 中の 3~9) へ変化する途中の TS を探すのである。このとき、計算を始める前にあらかじめ反応経路が解っている訳ではないことに注意しておきたい。例えば図 5 の中で 9 を生成する経路は、様々な反応経路を推測するなかで結果として見いだされたものであり、はじめからこのような全体像を描いていた訳ではない。

推定されるすべての反応経路上の TS および安定構造が量子化学計算で求められると、図 6 のような反応エネルギーダイアグラムを描くことができる。これは本来多次元の PES 上にある点を抽出し、MEP を大幅に簡略化して 2 次元的に投影した姿とみることができる。線で結ばれた点どうしが同じ MEP 上にある点であり、交差している線は表現上の都合によるもので、物理的な意味は通常は無い。この反応系の場合、系全体として電子のスピン多重度は 2 であり、生成物は必ずラジカル (スピン多重度 2) と、スピ

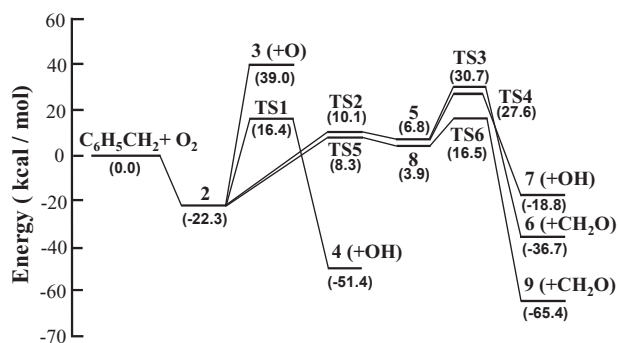


図6 ベンジルラジカル-酸素の反応エネルギーダイアグラム

ン多重度1またはスピン多重度3の分子(ピラジカル)の組み合わせとなることに留意する必要がある。なお、酸素(O₂)は安定分子だが、スピン多重度3をもつピラジカル構造である。

反応素過程の全ての経路が明らかになれば、次は反応速度定数の計算である。この図をペルオキシラジカル(2)の点からみると、ベンジル(1)-酸素に戻る経路と、TS1, TS2, TS5, 3(+O)へ反応が進む経路の競合過程であることがすぐに解る。実際には、3(+O)への経路はエネルギー的に非常に不利な経路となり、反応にはほとんど寄与せず、またTS2, TS5の経路もその後の高い反応障壁(TS3, TS4)に進行が阻まれると推測される。

実際に2からの単分子反応速度定数を前述のUNIMOLプログラムを用いて計算し、それぞれの経路の寄与を比率として表したのが図7である。この結果、燃焼中では主にベンズアルデヒド(4)とヒドロキシラジカル(OH)を生成する経路が寄与するが、フェノキシラジカル(9)+CH₂Oや環状化合物(7)+OHを生成する経路も条件によっては無視できないことが解る。

この計算では、ベンジル(1)-酸素の素反応速度定数(k_1)を、上で計算された2から1への逆反応(分解)速度定数(k_{-1})およびベンジル-酸素系と2との間の平衡定数(K)を用い、前述の詳細釣り合いの関係($K = k_1/k_{-1}$)から求めることができる。ただしこの場合、ベンジル(1)-酸素の反応で生じる余剰エネルギー(22.3 kcal/ml)によって進行する直接的な分解反応(化学活性化反応)は無視される。ベンジル-酸素反応系の場合は出口側の経路はすべて入口側より高い反応障壁を持つため、この取り扱いでもほぼ問題無い。しかしアルキルラジカル-酸素系[21]のように、化学活性化反応が顕著に起こる場合はこのような取り扱いでは不十分であり、 k_1 を直接的に求める必要がある。

以上の手順により一つの反応素過程が反応速度定数を含め推定されたが、この結果を直ちに信頼し反応モデルに組み込むのは早計である。量子化学計算のレベルや、反応速度定数計算に用いたメカニズムの近似レベルの変化に対する系統的な誤差を見積もり、最終的にはなんらかの実験的計測と比較し正当性を確認する作業(validation)が必要であ

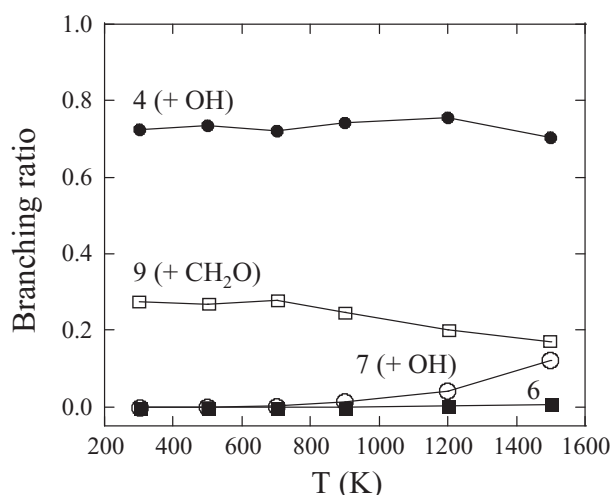


図7 各生成物への反応分岐率

ろう。しかし、このような計算によって反応スキームに現れれば、反応モデルを組み立てる上でも大きなヒントとなり、あらゆる条件に適応可能な“正しい”反応モデルを構築する上での礎となる筈である。我々は現在、石油を代替する新規燃料の利用技術開発に適用可能な、新しい反応モデルの構築に取り組んでいるところである。その一部は本特集の村上の記事[22]にも紹介されているのでご参照頂きたい。

9. 理論化学的手法の課題と将来

理論化学的手法による反応機構の解析と速度定数の推定法はかなりの成果を上げつつあるが、なお解決せねばならない問題がいくつかあるので以下にそれらを列挙する。

- 1) PESの精度: 単参照理論をベースとした高精度エネルギー法は扱いやすいが、遷移状態近傍を扱うのは本来の目的に合っていない。やはり、いずれは多参照理論をベースにした高精度計算法を適用していくべきであろうが、そのためには計算機の能力がさらに向上する必要があるだろう。
- 2) 遷移状態の探索方法: 現在は、一種の経験的知識を基に遷移状態の構造を推定し反応経路を模索しているが、反応分子の構造が複雑になればそのような手動での扱いはいずれ限界が訪れるであろう。遷移状態を自動的に探索するいくつかの方法が考案されており[23]、理論化学者の今後の健闘が期待される。
- 3) 反応理論のさらなる改良: 本質的に動力学的な過程を統計論で近似している以上、その枠組みを超えた近似は精度の向上に必須である。しかし、全面的に動力学的取り扱いをするのは現実的ではない。動力学的な効果を実用的な範囲で十分に取り込める、統計論的アプローチのさらなる発展が期待される。
- 4) 単分子反応論の再検討: 分子の衝突活性化の過程は、あ

る種の非平衡定常状態と考えられている。しかし、分子内の非平衡性 (モード特性) の影響や、衝突によるエネルギー移動過程の定量的な予見方法はいまだ曖昧である。統計論的アプローチの妥当性も含め、さらなる検討が必要である。

- 5) 表面反応の取り扱い：燃焼中の反応は大部分が気相中の反応だが、排ガス処理システム中の触媒反応など、燃焼研究分野においても、表面反応を定量的に予測可能になることが期待される。

このような問題点は早期に解決されることが望ましいが、それを待っていたのでは現実に必要な情報がいつまでも得られない。我々は、このような理論的問題点に留意しその解決を図りつつ、現実の系に対して実際に計算を行っていくことで、燃焼の化学反応をさらに正しく理解していかなければならない。そのことが結果として燃焼研究の発展と将来の燃焼技術につながれば望外の喜びである。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、長岡工業高等専門学校・村上能規准教授には貴重な助言を頂いた。また、表 1 のベンチマークに用いた計算機資源は (株) 本田技術研究所に支援を頂いたものである。ここに謝意を表す。

References and notes

1. 福井謙一, 小川劭・今野宏之訳, C.W. キルミスター編, シュレーディンガー〜人とその業績〜, 共立出版, 1989, p. 128.
2. R.D. Levine, 鈴木俊法・染田清彦訳, 分子反応動力学, シュプリンガー・ジャパン, 2009.
3. J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R. Burgess Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGivern, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, E. Chai, A.M. Tereza, C.-Y. Lin, T.C. Allison, W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, R.F. Hampson, and D.H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3, Data version 2008.12, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. Web address: <http://kinetics.nist.gov/>
4. 慶伊富長・小野嘉夫, 化学 One point (12)・活性化エネルギー, 共立出版, 1985.
5. M.G. Evans, M. Polanyi, 森川陽・慶伊富長訳, 日本化学会編, 化学の原典 6・化学反応論, 東京大学出版会, 1976, p. 89.
6. 中村宏樹, 朝倉化学大系 5・化学反応動力学, 朝倉書店, 2004.
7. 和書としては, a) J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, 佐藤伸訳, 化学動力学, 東京化学同人, 1995, b) 土屋荘次, はじめての化学反応論, 岩波書店, 2003, 等のほか, c) 山崎勝義, 化学反応速度理論の徹底的理解: 微視的可逆性から遷移状態理論まで, 漁火書店, 2007, Web address: <http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/> に詳細な解説がある.
8. R.G. Gilbert, S.C. Smith, Theory of Unimolecular and Recombination Reactions, Blackwell Scientific Publications, U.K., 1990.
9. 小島和夫・越智健二, 化学系のための統計熱力学, 培風館, 2003.
10. “Law of mass action”の訳として一般に用いられる表現だが, おそらくは誤訳である.
11. J.A. Miller, S.J. Klippenstein, S.H. Robertson, M.J. Pilling, N.J.B. Green, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 1128-1137.
12. Gaussian 03 Rev. E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004. Web address: <http://www.gaussian.com/>
13. CBS-QB3 キーワードによる計算では, CBS-Q エネルギーの計算中, オリジナルでは QCISD(T) レベルの計算をするところより高精度の計算である CCSD(T) レベルの計算で差し替えられている. J. A. Montgomery et al., *J. Chem. Phys.* 110(6) (1999) 2822-2827 を参照.
14. a) 日本化学会編, 実験化学講座第 5 版第 12 巻・計算化学, 丸善, 2004, b) 平尾公彦監修, 武次徹也編, すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル, 講談社サイエンティフィク, 2006.
15. J. Zheng, S. Zhang, B.J. Lynch, J.C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P.L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G.C. Lynch, K.A. Nguyen, C.F. Jackels, A. Fernandez Ramos, B.A. Ellingson, V.S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E.L. Coitiño, J. Pu, T.V. Albu, R. Steckler, B.C. Garrett, A.D. Isaacson, and D.G. Truhlar, POLYRATE-version 2008, University of Minnesota, Minneapolis, 2008. Web address: <http://comp.chem.umn.edu/polyrate/>

16. 元々は文献8の付録であったが, 現在は以下の web address で公開されている: <http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/unimol/index.shtml>
17. S. J. Klippenstein, VARIFLEX ver.1.0., 1999. Web address: <http://glassblowing.anl.gov/chem-dyn/VariFlex/>
18. MultiWell-2009.2 Software, designed and maintained by John R. Barker with contributors Nicholas F. Ortiz, Jack M. Preses, Lawrence L. Lohr, Andrea Maranzana, Philip J. Stimac, and Lam T. Nguyen; University of Michigan, Ann Arbor, MI; 2009. Web address: <http://aoss.engin.umich.edu/multiwell/>
19. V. Mokrushin, W. Tsang, ChemRate Ver.1.5.2, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, U.S.A., 2006. Web address: <http://www.mokrushin.com/ChemRate/chemrate.html>
20. Y. Murakami, T. Oguchi, K. Hashimoto, Y. Nosaka, *J. Phys. chem. A* 111(50) (2007) 13200-13208.
21. C. A. Taatjes, 日本燃焼学会誌 50(151) (2008) 29-38.
22. 村上能規, 日本燃焼学会誌 51(157) (2009) 192-199. (本特集の該当記事のページ番号)
23. 例えば, 大野らが開発した SHS法 (S. Maeda and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 177-186) による GRRM プログラムなどに期待がもてる.