

量子化学計算を用いた水素及び炭化水素燃焼反応の素反応探索

¹北大院・総化, ²北大院・理
○恒川佳諒¹, 前田理²

【序】

燃焼の反応機構の理解は, エンジンの燃焼効率改善や, 排気ガス中の環境汚染物質削減などにおいて, 非常に重要である. 燃焼反応は多くの素反応で構成されている. 例えば, 様々な温度や圧力における水素の燃焼反応を記述するには, 8つの化学種と20の素反応が必要になる^[1]. また, メタンの燃焼の場合には, 53の化学種と325の素反応が必要になる^[1]. 燃焼反応を記述する素反応の数は, 炭化水素の原子数が増加するにしたがって指数関数的に増加するため, 燃焼の反応機構はいまだに明らかになっていない点が多い. そこで, 理論計算を用いて自動的かつ網羅的に素反応を得る手法が必要とされている^[2].

【方法 (理論)】

水素の燃焼反応およびメタンの燃焼反応について, SC-AFIR 法^[3]を用いて探索を行った. 反応経路探索には GRRM 開発者版を用いた. 電子状態計算については, 水素の燃焼に対しては Gaussian09 を用い, 計算レベルは UB3LYP/D95V とした. メタンの燃焼に対しては DFTB+ を用いた. 探索によって得られたパスから, 結合組み換えに関与する原子や分子のみを抽出することで, 素反応を得た. ここで得られた素反応には, 配置や配座の異なる経路が含まれている. そこで, 生成物と反応物を SMILES 表記に変換し, 反応の同一判定を行った. これにより, 結合組み換えを起こす, ひとつの素反応を代表するパスを決めた.

このアルゴリズムを用いて, 探索で得られたすべての経路を解析することで, すべての素反応を抽出した. また, SC-AFIR 法で得られる反応経路地図を, 素反応のみからなる反応経路地図へ変換した. 変換された反応経路地図を用いると, 構造 (ノード) 間の差分を取ることによって, 素反応を知ることができる.

【結果・考察】

水素の燃焼反応 ($2\text{H}_2+2\text{O}_2$) に対する全探索の結果, 11,626 の反応経路と, 573 の安定構造が得られた. この結果から得られる反応経路地図のうち, 初期構造 (ノード 21) から1ステップで到達可能な領域のみを Fig 1. (a) に示した. 次に, 探索結果を本手法により素反応に分割することで, 425 の反応経路と, 68 の構造からなる反応経路地図を得た. この反応経路地図のうち, 初期構造 ($\text{H}_2.\text{H}_2.\text{O}_2.\text{O}_2$) から1ステップで到達可能な領域のみを Fig 1. (b) に示した. Fig 1.の(a)と(b)を比較すると, (b)の地図では素反応を容易に理解できることが分かる.

本手法による解析の結果, 348 の素反応が得られ, 化学種の数は15であった. これらの素反応には, 水素の燃焼反応としてすでに提唱されている20の素反応すべてが含まれている. よって, 本手法によって素反応を網羅的に探索できると考えられる.

【参考文献】

- [1] Stephen R. Turns, "An introduction to combustion", (McGraw-Hill, New York, 2012).
- [2] 小口達夫, 日本燃焼学会誌 **51**, 157, 182 (2009).
- [3] S. Maeda, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **35**, 166 (2014).

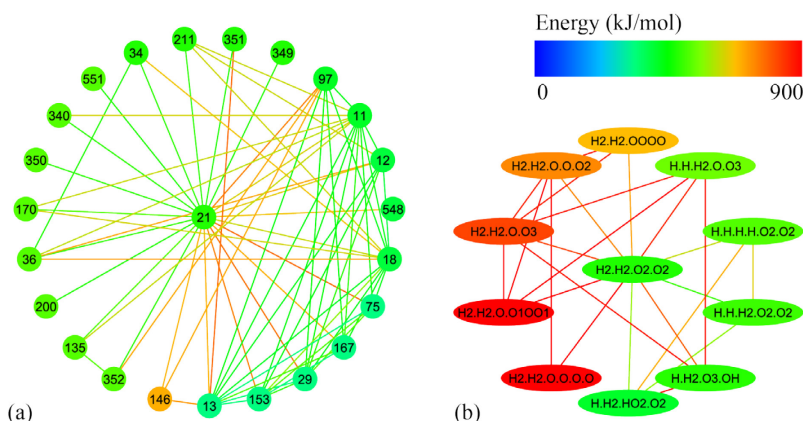


Fig. 1. $2\text{H}_2+2\text{O}_2$ の反応経路地図の比較 (初期構造から1ステップ目までの構造)
(a) 従来の地図 (b) 本手法により素反応単位で SMILES 表記へ変換した地図