

令和三年度 修士論文

# メチルフランの低温酸化反応機構に関する研究

Investigation on the low-temperature oxidation reaction mechanism of  
methylfuran

指導教官：三好 明 教授

広島大学大学院先進理工系科学研究科  
先進理工系科学専攻 機械工学プログラム  
燃焼工学研究室

M204876

山中 凜平

Rimpei Yamanaka

# 目次

<b>1. 緒論</b>	<b>1</b>
1.1 研究背景	1
a)地球温暖化問題	1
b)化石燃料枯渇問題	2
c)ガソリンエンジンとノッキング現象	3
1.2 ガソリン機関	3
a) 動作原理	3
b)熱効率	4
1.3 ノッキング現象	5
a) ガソリンの低温酸化反応	5
b)自着火によるノッキング現象	6
c)自着火のメカニズム	6
d)ノック抑制	8
d)オクタン価	9
e)アンチノック剤	10
1.4 既存のバイオ燃料と 2-メチルフラン	10
a)バイオ燃料	10
b)2-メチルフランの特徴	11
1.5 既往の研究	13
1.6 研究目的	15
<b>2. 計算理論</b>	<b>17</b>
2.1 量子化学計算	17
a) Schrödinger 方程式	17
b)分子系における Hamiltonian 演算子	18
2.2 分子軌道法	18
a)Born-Oppenheimer 近似	18
b)一電子近似	19
c)平均場近似	19
d)Slater 行列式	20
e)Hartree-Fock 方程式	20
f)スピン軌道と空間軌道	22
g)基底関数	23
h)Roothaan-Hall 方程式	23

i) 実際の数値計算への適応	24
2.3 密度汎関数法	25
a) Hohenberg-Kohn 定理	25
Kohn-Sham 近似	25
c) B3LYP 汎関数	26
d) Kohn-Sham 方程式	27
2.4 分配関数	28
a) 並進分配関数	29
b) 回転分配関数	29
c) 振動分配関数	29
d) 電子分配関数	29
2.5 平衡定数	30
2.6 反応速度論	30
a) 反応速度	30
b) 衝突理論	30
c) 遷移状態理論	31
d) 変分型遷移状態理論	33
2.7 定常状態近似	34
2.8 0次元モデル計算	35
a) Closed Homogeneous	35
b) 感度解析と感度係数	37
<b>3. 計算方法</b>	<b>38</b>
3.1 対象物	38
3.2 燃焼反応経路	38
3.3 量子化学計算	38
3.4 反応速度定数	39
3.3 着火遅れ期間	39
<b>4. 結果</b>	<b>40</b>
<hr/>	
<b>S</b>	
4.1 熱分解反応	40
4.2 酸素との再結合反応	43
a) 再結合反応	43
4.2.1 FurylCH <sub>2</sub> OO	44
a) FurylCH <sub>2</sub> OO 後続反応	44
b) 分子内付加反応	45

c)分子内水素引抜反応	47
d)反応速度定数	48
4.2.2 FurylCH <sub>2</sub> OO	49
a)FurylCH <sub>2</sub> OO 後続反応	49
b)分子内付加反応	49
c)分子内水素引抜反応	51
d)反応速度定数	53
4.3 詳細反応機構の修正と評価	55
a)詳細反応機構の修正	55
b)着火遅れ期間による詳細反応機構の評価	56
c)感度解析による考察	58
<b>5. 結論</b>	<b>61</b>
<b>6. 謝辞</b>	<b>62</b>
<b>7. 参考文献</b>	<b>63</b>
<b>8 補遺</b>	<b>65</b>

# 1 緒論

## 1.1 研究背景

### a) 地球温暖化問題

18世紀半ばより起こった産業革命以降、石炭や石油をはじめとした化石燃料を燃焼させることによって人類はその文明を築き上げてきた。しかし、それらの燃焼利用により地球温暖化が進むといった問題は現代社会において最も解決が急がれる問題の一つである。Fig.1.1 は世界の1991年から2020年までの平均気温からの偏差を1890年から示したものである。グラフから明らかなように、顕著に平均気温が上昇しており、地球温暖化が進行していることがわかる。これは化石燃料を燃焼させた際に発生するCO<sub>2</sub>を代表とした温室効果ガスによるものと考えられている。Fig.1.2 は地球全体のCO<sub>2</sub>の濃度の推移を示したものである。これらからわかるように、温室効果ガスの排出量は地球温暖化と明らかに相関関係にあることがわかる。以上より、地球温暖化防止の観点から、化石燃料の燃焼利用を抑えることによる温室効果ガスの削減が必要であることは明白である。

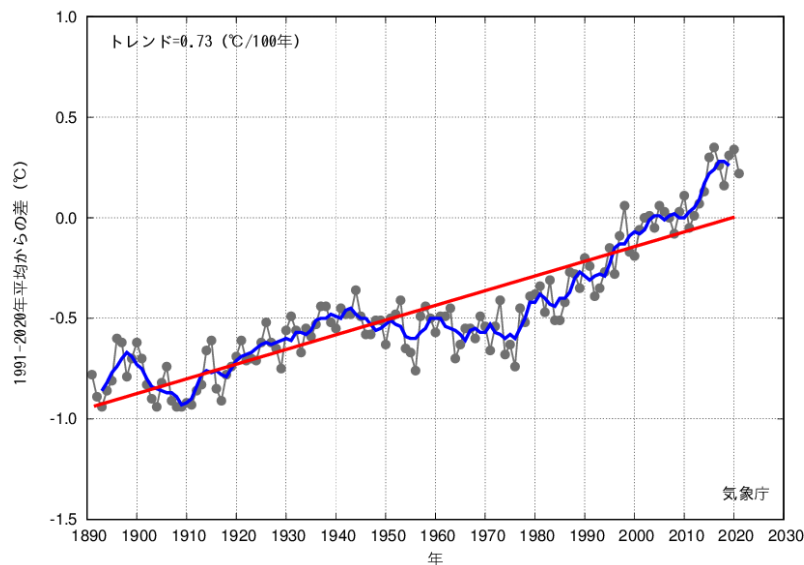
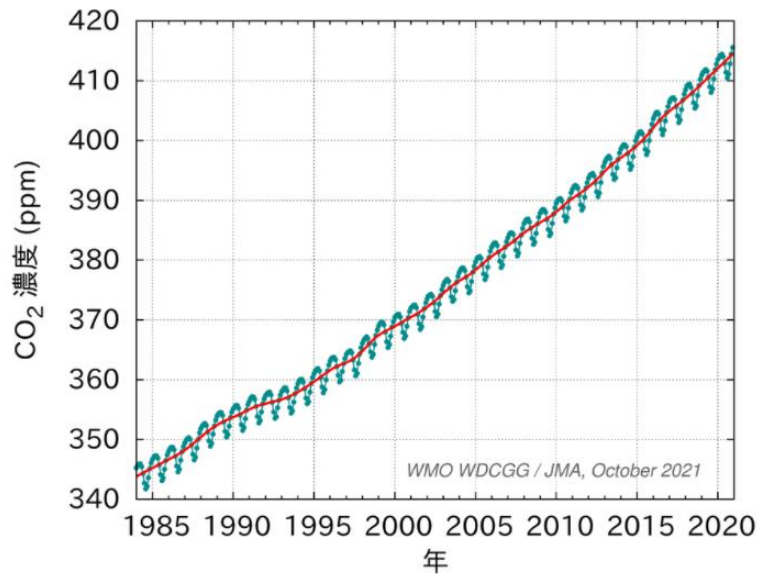


Fig.1.1 世界の平均気温の基準値からの偏差 a)



青色は月平均濃度。赤色は季節変動を除去した濃度。  
Fig.1.2 CO<sub>2</sub> 濃度の推移<sup>a)</sup>

## b) 化石燃料枯渇問題

化石燃料の利用は地球温暖化問題に追加して枯渇問題も避けては通れないものとして取り上げられる。資源は有限であり、確認資源埋蔵量を考えると石炭で 132 年分、石油や天然ガスに至っては後 50 年分しか残されていない。しかしながらそれとは相反的に世界のエネルギー需要は高まる一方である。Fig.1.3 は 2035 年までのエネルギー需要の予測をしたものである。再生可能エネルギーの需要量が増える一方、石油をはじめとする化石燃料も緩やかではあるものの需要は増加する見込みであることが示されている。これらの問題を解決するためにも化石燃料の消費量を減らし、再生可能エネルギーへの転換が求められることは言うまでもない。

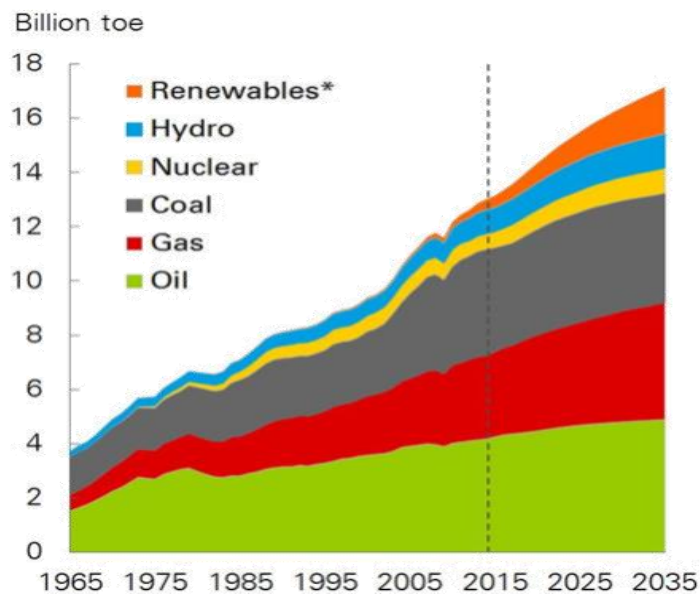


Fig.1.3 世界のエネルギー需要の予測<sup>b)</sup>

### c) ガソリンエンジンとノッキング現象

現代社会において自動車は重要な移動手段であり輸送機関である。1769年に誕生して以降、自動車は様々な進化を遂げながら発展してきた。現在自動車の心臓として使われているガソリンエンジンは1886年に開発され、現代までその機構は受け継がれている。自動車はレールを利用する電車と異なり、出発点から目的地まで直接移動できるという利点を持ち、これにより現代では人の移動手段のほか、モノの移動手段としても多く利用されている。

しかしながら上記の問題解決のためにガソリンエンジンをはじめとする内燃機関においては、熱効率の向上が求められているほか、石油の代替となる次世代燃料の使用も検討されている。

内燃機関の熱効率の向上を考えると希薄燃焼と高圧縮比化が非常に有効である。希薄燃焼はその名の通り空燃比を上げることで燃料の使用量を減らし、効率を向上させるものである。直噴エンジンによる成層燃焼やHCCIエンジンが開発されているが、課題が多いため広く用いられていない。また、高圧縮比化も有効であるが、ノッキングと呼ばれる現象が起これ、これによりエンジン筒内が損傷するなどといった問題がある。

## 1.2 ガソリン機関

現在自動車で多く用いられている内燃機関はガソリンエンジンであり、吸気、圧縮、燃焼、排気という4つの行程を1サイクルとする4ストローク機関である。この他にも吸気と圧縮、燃焼と排気と2つの行程を1サイクルとする2ストローク機関もある。これはエンジン2回転あたりに燃焼行程が1回ある4ストローク機関に比べ、1回転あたりに燃焼行程が1回あり、排気量に対する出力が大きいのが特徴であるが、そのため燃費が悪く、現在は主流ではない。

### a) 動作原理

4ストローク機関の動作原理についてFig1.4にその様子を示すとともに説明する。前述のとおり、4つの行程を1サイクルとして動作する。

- (1) 吸気過程:キャブレターやインジェクションにより空気と燃料が混合される。この混合気をエンジン筒内に導く。この時ピストンは上死点から下死点へ移動する。
- (2) 圧縮行程:ピストンが下死点から上死点まで移動し、混合気が圧縮される。
- (3) 燃焼行程:点火プラグにより混合気が点火され、燃焼する。これにより混合気が高温、膨張し、ピストンが押し下げられる。
- (4) 排気行程:慣性によりピストンが再び上死点まで上昇する。これにより燃焼ガスがエンジン筒外へ押し出される。

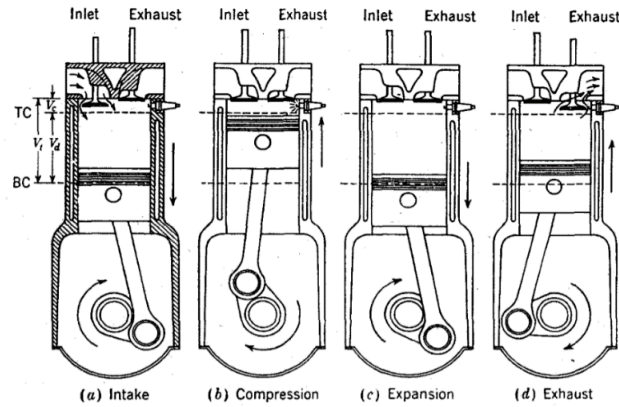


Fig.1.4 4stroke Spark Ignition Engine

(出典：Internal Combustion Engine Fundamentals)

## b) 熱効率

このガソリンエンジンの理論サイクルとしてオットーサイクルが用いられる。これは4ストローク機関を開発したニコラウス・アウグスト・オットーにちなんで名付けられた可逆サイクルであり、火花点火機関の実際のサイクルを理想気体の可逆サイクルに置き換えることができる。オットーサイクルは4つの行程で示される。Fig1.5 にオットーサイクルのP-V線図を示すとともにそれぞれの行程と対応する4ストローク機関の行程を説明する。

- (1) 断熱圧縮過程(1-2):圧縮過程に対応する.等エントロピー過程である。
- (2) 定積加熱過程(2-3):点火・燃焼過程に対応するが,この間の混合気の膨張を無視する。
- (3) 断熱膨張過程:膨張過程に対応する.等エントロピー変化である。
- (4) 定積冷却過程:吸気・排気行程に対応するがこの間の体積変化を無視する。

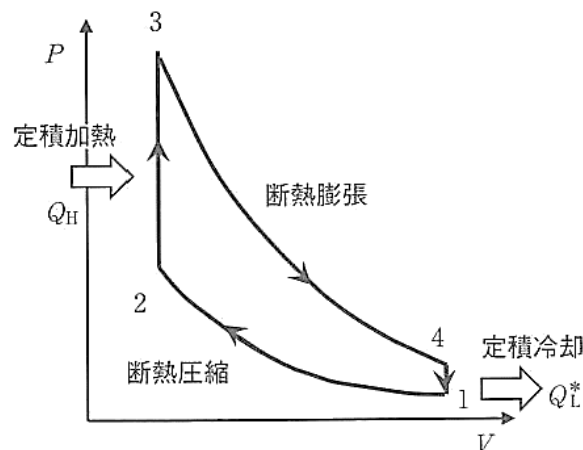


Fig.1.5 pressure-volume diagram of otto cycle

(出典：機械工学基礎課程 熱力学)



このオットーサイクルの熱効率を算出する。まずこのサイクルで得られた仕事  $W$  は加えられる熱(定積加熱過程)と捨てられる熱(定積冷却過程)との差で表される。

$$W = Q_H - Q_L \quad (1.1)$$

熱効率  $\eta$  は与えられた熱に対してどれだけ仕事をしたかということになる。よって以下のように求められる。

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}} \quad (1.2)$$

ここで  $\kappa$  は比熱比を表し、 $\varepsilon$  は圧縮比を示す。この式からわかるように熱効率を上げるためには圧縮比を上げることが有効である。

### 1.3 ノッキング現象

前述のとおり、火花点火機関の熱効率を向上させるには圧縮比が有効であり、ガソリンエンジンでも高効率化のための高圧縮化が進められている。しかし、ガソリンエンジンにおいて高圧縮比化を図るには混合気の自着火によるノッキング現象は避けて通れない。

#### a) ガソリンの低温酸化反応

ノッキングについて解説する前にノッキングに大きな影響を及ぼす低温酸化反応について触れておく。ここでは代表的な化学種である直鎖アルカンの例を用いて解説する。

アルカン  $RH$  はまずラジカル  $X$  によりよる水素引き抜き反応によりアルキルラジカル  $R$  が生成する反応(1.3)が最初に起こる。ここでラジカル  $X$  は  $OH$  や  $HO_2$  などが代表的なものとしてあげられる。



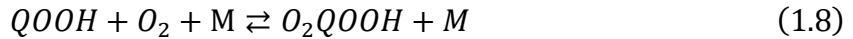
低温酸化が支配的な条件下では  $R$  は酸素  $O_2$  と再結合反応(1.4)を経てアルキルペルオキシラジカルになる。



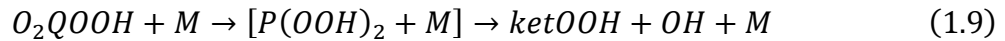
このようにして生成した  $RO_2$  はこの後主に2つの反応経路を経る。一つは  $HO_2$  を生成する分解反応(1.5)であり、ここで生成する *alkene* は二重結合をもち化学種であり、重要な中間生成物である。もう一つは分子内水素引き抜き反応による異性化反応(1.6)である。この反応ではヒドロキシペルオキシラジカル  $QOOH$  が生成する。



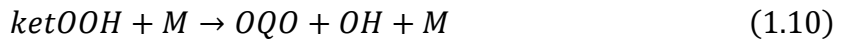
異性化反応(1.6)はこの後さらに2つの後続反応経路がある。一つは低温酸化に特有な中間生成物である環状エーテルと  $OH$  に分解する反応経路(1.7)であり、もう一つは更に酸素と結合反応を経てヒドロペルオキシアルキルペルオキシラジカル  $O_2QOOH$  を生成する反応(1.8)である。



第二酸素との結合反応によって生成した  $O_2QOOH$  は同様に分子内水素引き抜き反応を経る。その後直ちに分解反応(1.9)によりケトヒドロペルオキシド  $ketOOH$  を生成する。



この  $ketOOH$  はその後熱分解反応によって更に  $OH$  ラジカルを生成する反応(1.10)を起こす。



反応(1.9)と(1.10)は単独ではどちらも1つの活性種から1つの活性種が生成する連鎖成長反応(Chain propagation reaction)である。反応物の活性種数より生成物の活性種数の方が多くなる連鎖分岐反応(Chain branching reaction)ではない。しかしながらこれらの反応は立て続けに起こるものであり、組み合わせることに実質的な連鎖分岐反応となる。このようにして発生する連鎖分岐反応をセミヨーフは縮退分岐(degenerate branching)と呼んだ。連鎖分岐反応は更なる反応を進行させるものであり、活性種が指数関数的に増加する反応となる。

以上の反応が低温酸化が支配的な条件下だったことに対して中温域では反応(1.6)からの分岐が異なる。中温域では  $QOOH$  自身が分解反応を起こすことで  $OH$  ラジカルを生成する反応(1.11)へと進行する。



この反応は連鎖成長反応に該当し、後ほど解説する NTC 領域の発生に影響を及ぼす。

## b) 自着火によるノッキング現象

ボイル・シャルルの法則により気体を圧縮すると温度が上昇するがこれはもちろんガソリンエンジンにも該当する事実である。例えば初期温度  $20^\circ\text{C}$  のガソリン-空気混合気を圧縮した場合、圧縮比 12 では圧縮後には温度は  $400^\circ\text{C}$  近くまで上昇する。この温度上昇により混合気が引火点以上の温度になったところで点火プラグにより点火並びに爆発を起こすのがレシプロエンジンの基本的な機構である。これによる火炎伝播は燃焼室末端部へ進行し、エンジン筒内の混合気は立て続けに燃焼を行う。

燃焼によって膨張した既燃ガスによって圧縮を受けた燃焼室末端部の混合気は高温高圧となり、点火プラグによる火炎伝播が到達する前に自着火を起こしてしまう。これがノッキングと呼ばれる現象である。この異常燃焼により発生する圧力波によって振動や音が発生する他、エンジン筒内が損傷するという事態が発生する。

## c) 自着火のメカニズム

自着火の発生は着火遅れ期間(Ignition delay time)と密接な関係にある。着火遅れ期間とは燃料-空気混合気を点火した際に実際に急激な温度上昇を伴い燃焼に至るまでの時間である。熱爆発理論では一般的に温度が高くなるほど着火遅れ期間が短くなる。着火遅れ期間が短いと点火プラグによる火炎伝播より先に自着火が開始してしまい、ノッキングの発生に至る。

以下に PRF に用いられるノルマルヘプタン(Normal-heptane)の自着火の様子を示す.

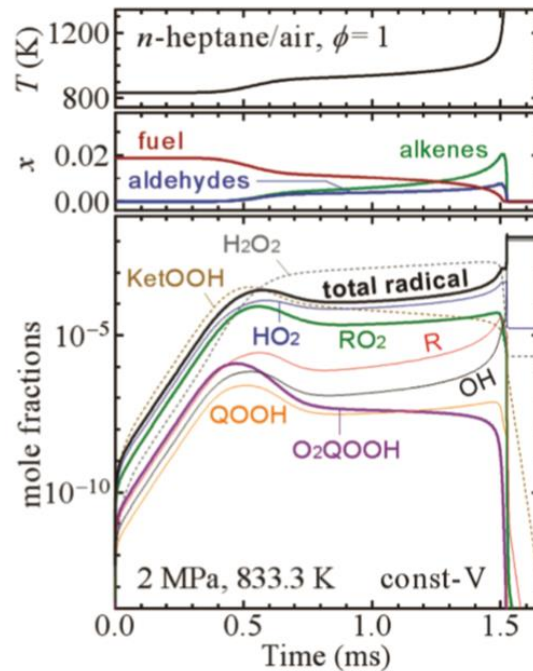


Fig.1.6 ノルマルヘプタン-空気混合気体の初期圧 2MPa,初期温度 714.3K における自着火  
(出典:日本燃焼学会誌 Vol.60,41-48,2018)

Fig1.6 は横軸を点火からの時間とし,最上枠に温度を,中枠には燃料と主要中間生成物のモル分率を,最下枠には活性種のモル分率をそれぞれ示している.点火から 1.5ms の急激な温度上昇に至るまでに,特に 0.5ms までの期間に活性種の数はい指数関数的に増加し,連鎖反応が進行していることが確認できる.このようにノルマルヘプタンでは比較的高圧・低温において連鎖分岐反応が進行している.このような領域での支配的な反応機構は前述の低温酸化反応となる.このような反応はノルマルヘプタンでは高圧・低温領域で起こるのに対し,上記で示した酸素と水素の混合気体の反応では低圧・高温で起こることに注意したい.また,この低温酸化反応に伴い,0.6ms 前後で微小な温度上昇が確認できる.これは冷炎と呼ばれるものである.この冷炎は着火遅れ期間に大きく影響を与える.以下に冷炎の発生と着火遅れ期間の関係を示す.

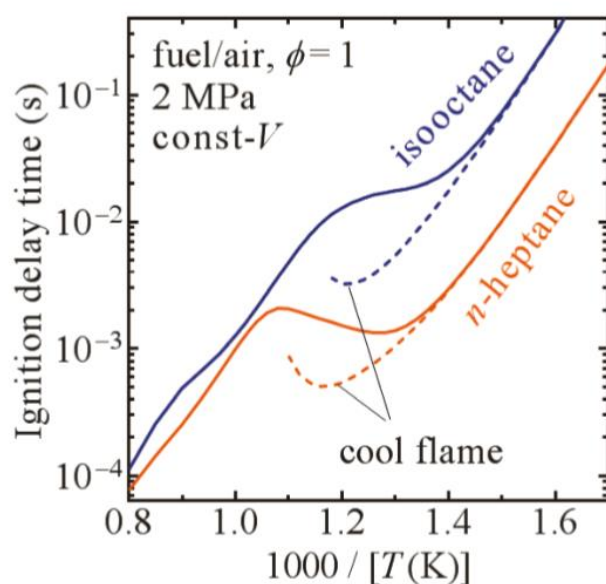


Fig.1.7 ノルマルヘプタン/イソオクタン-空気混合気体の着火遅れ時間,  
初期圧力 2MPa の定容断熱計算,破線は冷炎の発生時期  
(出典:日本燃焼学会誌 Vol.60,41-48,2018)

この条件ではノルマルヘプタンでは 900K で,イソオクタンでは 850K 付近で冷炎が消失している。これより低温側で冷炎は発生している。ノルマルヘプタン,イソオクタン両者とも全体的な傾向としては温度が上昇するにつれ着火遅れ期間は短くなるという熱爆発理論に沿っている。反応機構の観点から見てみると,冷炎を伴う低温酸化反応では前述のとおり,反応(1.6)から反応(1.8)を経て反応(1.10)まで進行する,連鎖分岐反応が支配的となる。これにより活性種が指数関数的に増加することとなり,結果的に反応が進行するために冷炎と呼ばれる熱発生を生じる。

しかし冷炎が発生している領域において着火遅れ時間の傾きが緩くなり,ノルマルヘプタンに至っては一部着火遅れ期間が長い領域が存在する。この領域は負温度係数(NTC: Negative Temperature Coefficient)領域と呼ばれている。冷炎によって生じた熱により未燃ガス温度が上昇すると,反応(1.6)から反応(1.11)へと進む連鎖成長反応が進行する。これにより反応は指数関数的には進行しなくなり,結果的に反応が鈍化して NTC 領域の発生へと繋がる。このように冷炎は着火遅れ期間に大きく影響を与え,その発生は着火遅れ期間を短縮させる効果がある。

#### d) ノック抑制

ノッキング現象を発生させないようにする方法は以下のようなものがある。

- (1) 混合気の自着火が起きにくくなるよう,自着火温度を上げる。
- (2) 火炎伝播速度を速くし,自着火が起こる前に混合気の燃焼を完了させる。
- (3) 着火遅れ期間を長くすることで混合気が燃焼する時間を稼ぐ。

である。以上のことは燃料の特性に大きく影響を受ける。よって燃料自身のノッキング耐性を知ることが重要であり、オクタン価という指標を用いてこれを議論する。

### e)オクタン価

燃料のノッキング耐性、アンチノック性はオクタン価により表される。オクタン価とは単分子の中でもアンチノック性の高いイソオクタン(Iso-octane)とアンチノック性の低いノルマルヘプタン(Normal-heptane)とを基準として試料のアンチノック性を数値的に表す指標である。

試料のオクタン価の定め方を説明する。まず、イソオクタンのオクタン価を 100、ノルマルヘプタンのオクタン価を 0 とし、これらを混合した標準燃料(PRF)を用意する。次に試料のアンチノック性を計測し、それと同等のアンチノック性を示す PRF のイソオクタンの vol% を求める。この値が PRF のオクタン価であり、試料のオクタン価となる。

自動車用ガソリンのオクタン価の計測には C.F.R(Co-operative Research Committee)エンジンが用いられる。これは単気筒、4 サイクルエンジンで行程容積は 611.7cc である。この特殊試験機関によって測定されるオクタン価は主に 2 種類あり、F-1 法(リサーチ法)によって測定されるリサーチ・オクタン価(Research Octane Number/RON)と F-2 法(モータ法)によって測定されるモータ・オクタン価(Motor Octane Number/MON)である。それぞれの計測条件は以下のとおりである。

Table1.1 Test Condition of RON and MON

(出典:自動車用火花点火エンジンにおけるノッキング指標に関する研究)

	RON	MON
Intake Air Temperature	52°C	149°C
Intake Air Pressure	atmospheric	atmospheric
Coolant Temperature	100°C	100°C
Engine Speed	600rpm	900rpm
Spark Timing	13BTDC	14-26BTDC
Compression Ratio	4-18	4-18

モータ法ではリサーチ法より混合気の温度ならびにエンジン回転数が大きい。よってモータ法によって計測される MON は高速走行や高負荷走行を想定したオクタン価として用いるのに適しており、逆にリサーチ法による RON は低速走行条件に用いるのに適している。日本で販売されているガソリンには RON を用いることが JIS 規格で定められており、その値はレギュラーガソリンで RON89 以上、ハイオクガソリンで RON96 以上となっている。

日本を含めほとんどの国では RON が用いられているが、北米やブラジルなどでは RON と MON の平均をとったアンチノック・インデックス(Anti-Knock Index/AKI)が用いられている。

$$AKI = \frac{RON + MON}{2} \quad (1.3)$$

#### f) アンチノック剤

粘性やエネルギー密度など、燃料としての特性は良いものの、オクタン価が低く、ノッキング耐性が低い燃料も存在する。また、前述の通りオクタン価は燃料の構造や組成に大きく依存するため、この値を向上させたい時、燃料自身だけでは限界がある。以上のような場合にオクタン価を向上させる手段としてアンチノック剤やオクタン価向上剤と呼ばれる添加剤を加える方法がある。添加剤によりノック耐性が向上し、オクタン価が向上される。かつて使用されていた代表的なアンチノック剤としては四エチル鉛(tetraethyllead)があるが公害の原因となるため現在は使用されておらず、近年ではベンゼンなどの芳香族炭化水素が用いられている。

## 1.4 既存のバイオ燃料と 2-メチルフラン

#### a) バイオ燃料

化石燃料への依存度低減や地球温暖化問題の解決策としてバイオ燃料が挙げられる。バイオ燃料は植物を原料に生成される燃料のことで、これを燃焼させた際に発生する CO<sub>2</sub> は植物が成長する際に消費した量と同等であるため、実質的には CO<sub>2</sub> を排出しておらず、カーボンニュートラルである。また、液体燃料としてのバイオ燃料はガソリンの代替燃料として内燃機関にそのまま利用できる。この場合、エンジンの構造そのものを変更せず利用できる。日本では 2020 年のガソリンに占めるバイオ燃料の目標割合を 3% 以上に設定するなど、バイオ燃料の生産、利用を進めている。

現在研究が進んでいる代表的なバイオ燃料はバイオエタノールである。これはバイオマスから得られる糖を微生物により発酵させることで得られる。日本では北海道などで民間による生産が進められている。バイオエタノールはガソリンに比べオクタン価が高く、ノッキングが起こりにくい他、ガソリンとの混合もしやすく、利用がしやすいという利点がある。しかし、以下のような欠点も報告されている。

- (1) 原料がサトウキビやトウモロコシであるため食物と競合する。
- (2) ガソリンに比べ単位体積あたりの熱量が低い。
- (3) 燃料供給装置や内燃機関に使用されるゴムやプラスチック、アルミニウムを腐食する。
- (4) 内燃機関で使用する場合、ガソリンより NO<sub>x</sub> 系物質の排出量が多い。
- (5) 親水性が高く、蒸留の際にエネルギーを要する。

これらの要因から、内燃機関への導入は課題が多い。

## b)メチルフランの特徴

バイオエタノールに上記のような課題がある中、メチルフラン(Methyl furan/MF)が注目を集めている。メチルフランは 5 員環含酸素不飽和構造を持ち、糖の構造に近いことから近年バイオ燃料としての利用が検討されている。バイオエタノールがバイオマスの発酵によって得られるのに対し、メチルフランは木質系バイオマスから触媒反応によって得られることが示されている<sup>1)</sup>。

以下にメチルフランとガソリン,エタノールの各諸元を示す。

Table1.2 Fuel property  
(出典:自動車技術会論文集 45(2),229-234,2014-3)

	MF	Ethanol	Gasoline
Molecular formula	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> -C <sub>14</sub>
RON	103	107	97
Lower Heating Value [MJ/L]	28.5	21.3	31.9
Water solubility [mg/ml]	Insoluble	Highly soluble	Insoluble
Boiling point [°C]	64.7	78.4	32.8(IBP)
Latent heat[kJ/kg]	358	931	373

表からも明らかのように、メチルフランはエタノールに比べ内燃機関の燃料として優れた点が多い。まず、エタノール同様、メチルフランの RON は 103 とガソリンに比べて大きい。次に LHV を見てみると、エタノールは 21.3MJ/L とガソリンの 60%ほどしかないのに比べメチルフランは 28.5MJ/L とガソリンと同程度の値である。また、疎水性であるため、蒸留の際に必要なエネルギーが少ない他、燃料タンク内に生じた結露水と結合し、燃焼室を痛めるなどといった心配もない。そして、エタノールで問題となっていたアルミニウムやプラスチックの腐食に関しても、メチルフランは腐食を起こさないことが報告されている。以上よりメチルフランは次世代バイオ燃料として注目されている。

また、メチルフランはアンチノック剤としても効果があると報告されている<sup>2)</sup>。この研究ではエタノールとメチルフランを PRF90 とレギュラーガソリンにそれぞれ混合し、ノック耐性を計測した。その結果、どちらの場合でもノック耐性が向上し、メチルフランの方がその効果が大きかった。以下は PRF90 とそれに添加剤として 20vol.%各燃料を添加した際の着火遅れ期間、冷炎遅れ、冷炎熱発生量、を測定した結果である。なお冷炎遅れは圧縮終了から冷炎の最大熱発生率の 1/5 に至った時間としている。

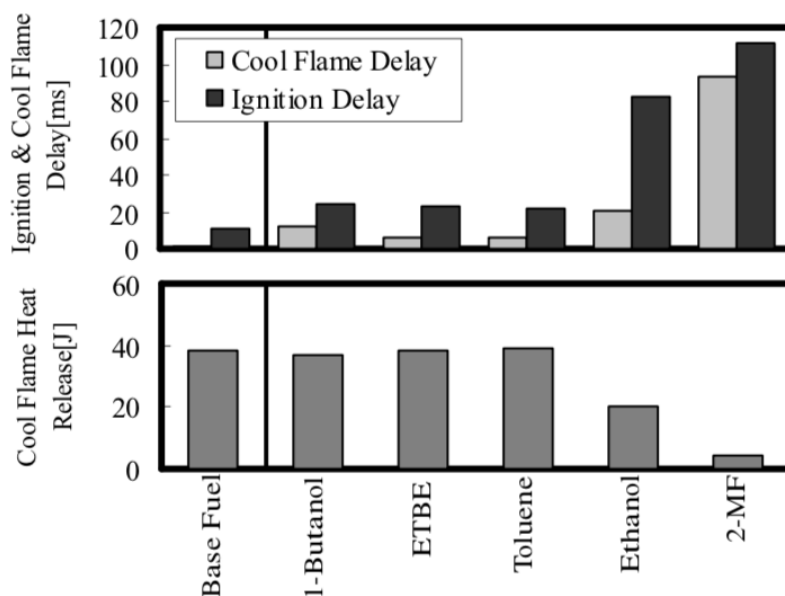


Fig.1.8 Ignition & Cool flame delay, and cool flame heat release (PRF90 & PRF90+20vol.%)

(出典:自動車機械学会論文集,Vol.77,1259-1268,2011)

このように、エタノールとメチルフランは冷炎の遅延が大きく、冷炎発熱量も小さい。また着火遅れ期間も PRF90 単体に比べ大きく伸びている。さらにその効果はメチルフランの方がエタノールより大きい。以上よりメチルフランはベース燃料の冷炎抑制効果が大きく、そのため自着火の遅延も大きくなり、結果的にノッキングを抑える効果があると考えられる。このようにメチルフランはアンチノック剤としても期待されている。



## 1.5 既往の研究

Sirjean らは 2,5-ジメチルフラン(2,5-Dimethylfuran/2,5-DMF)について,燃焼反応機構の構築を行った<sup>3)</sup>. 以下に探索された反応経路の一部を示す.

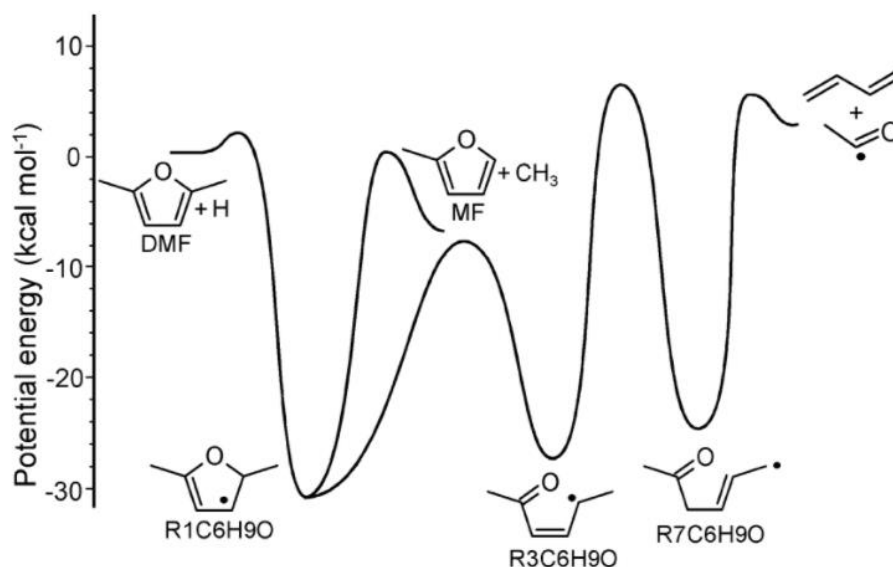


Fig.1.9 Reaction path ways and potential energy for the addition an H atom to DMF  
(出典: American Chemical Society, Vol117(2013), pp1371-1392)

この研究でメチルフランは 2,5-ジメチルフランの燃焼反応における主要な中間生成物のうちのひとつであることがわかり,その反応経路は Fig.1.10 しかないことが明らかとなった.



Fig.1.10 2,5-DMF の熱分解

(出典: American Chemical Society, Vol117(2013), pp1371-1392)

この研究ではそれまで不十分であった 2,5-ジメチルフランの反応経路を改良し,主要な中間生成物のうちのひとつであるメチルフランにおいても,反応経路の検討がなされた. Fig1.11 に検討されたメチルフランの反応経路を示す.

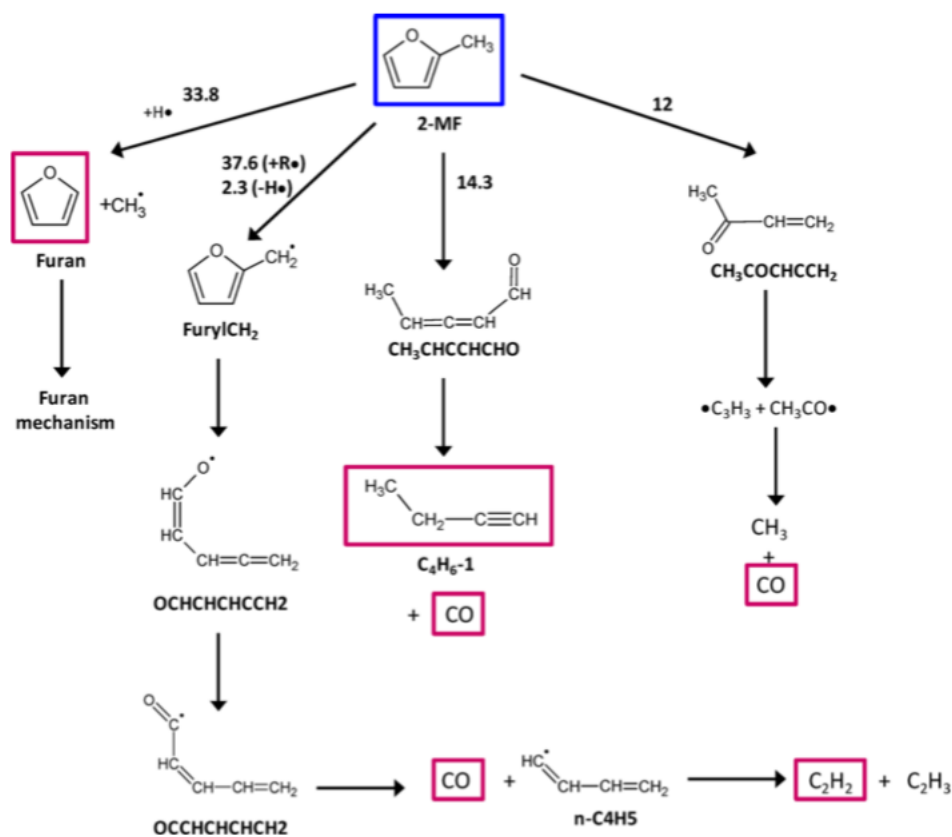


Fig.1.11 Reaction path ways for 2-MF

(出典: American Chemical Society, Vol117(2013), pp1371-1392)

検討された反応経路ではメチルフランの熱分解により中間生成物としてフルフリルラジカル (Furfuryl radical)が生成される経路が最も主要であることが示されている。その後はアセチレンが生成される経路となっている。上記からわかるように 2-メチルフランの反応経路は限られた経路しか検討されておらず、まだ不十分である可能性が高い。

また、2014年に Dong Liu らはバーナーでメチルフランを燃焼させ、バーナーの先端からの距離とその位置での燃焼による主生成物のモル分率を質量分析計 (molecular-beam mass spectrometry) とガスクロマトグラフィー (Gas chromatography) を用いて計測した<sup>(4)</sup>。そしてその実験値と Sirjean らの燃焼反応機構を用いた CHEMKIN によるシミュレーション結果との比較を行った。シミュレーションは Sirjean らによって示された反応機構とそれにいくつかの反応経路を追加し、改良を行ったものの2つが用いられた。改良された反応機構は Sirjean らの反応機構より実験値をよく再現しているものの、いくつかの結果に至っては不十分であると結論づけられた。これは Sirjean らのメチルフランの反応経路がまだ不十分であることを示唆していた。

次にメチルフランの各炭素-水素結合の結合エネルギーを Fig1.8 に示す

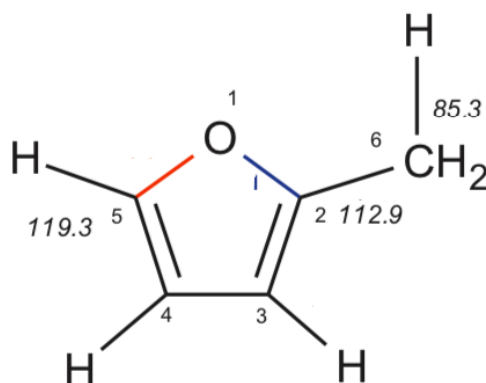


Fig.1.12 Structure of 2-MF and calculated bond dissociation energy [kcal/mol]  
 (出典: Combustion and flame, Vol.161(2014),766-779)

この図からわかるように、メチル基の炭素-水素結合 (Fig1.12 では6番炭素とそれに結合している水素) エネルギーは他のそれより小さく、よってこの結合が切れることにより生成されるフルフリルラジカル(Furfuryl radical)は生成されやすいことがわかる。以上より、フルフリルラジカルはメチルフランの反応経路構築において中間生成物として重要な役割を果たす。しかしその反応経路は Fig1.7 からわかるように限られた経路しか検討がなされておらず、まだ不十分と言える。特に酸素との反応は一切検討がなされておらず、主要な反応経路の特定は既存の反応機構の精度を向上させるほか、アンチノック剤としての研究にも大きく寄与すると考えられる。

## 1.6 研究目的

現代社会において地球温暖化問題や化石燃料の依存低減は早急に解決しなくてはならない問題の一つであり、内燃機関に至っては高効率化が求められている。しかし高効率化実現に伴い、高圧縮比化を試みるとノッキング現象を起こし、最悪の場合エンジン筒内を損傷させてしまう。

これらの解決手段としてバイオ燃料が挙げられる。バイオ燃料は化石燃料の代替燃料として注目されているほか、ノッキング耐性を向上させるアンチノック剤としての活用も期待される。メチルフランは次世代バイオ燃料としての可能性を有しており、内燃機関への運用を考えれば、現在研究が進んでいるバイオエタノールに比べ利点が多い。

しかし、メチルフランの燃焼反応機構に至っては研究例が限られており、反応経路の検討が不十分であるがために研究が進んでいないという側面がある。本研究ではメチルフランにおいてメチル基の水素が一つ分離したフルフリルラジカルにおいて、熱分解と酸化との反応の反応経路の探索を行い、反応速度定数を算出することで優位な反応を特定し、新たに探索した反応経路を既存の反応機構に追加することで修正を目指す。

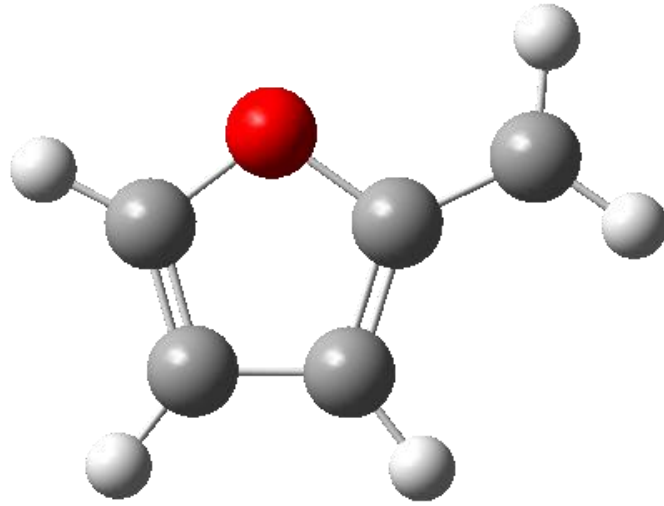


Fig.1.13 フルフリルラジカルの分子構造

## 2 計算理論

### 2.1 量子化学計算

分子や原子,あるいはそれを構成する電子など,ミクロな系における力学を記述するには量子力学が用いられる.これは一般相対性理論と共に現代物理学の根幹をなす理論として知られている.その量子力学を化学の諸問題に適用したものが量子化学である.よって量子化学を考える上で基礎となる量子力学を考えていく.

#### a) Schrödinger 方程式

オーストリアの物理学者であるエルヴィン・シュレーディンガーによって提案されたこの方程式は量子化学における基礎方程式である.この方程式の解は一般的に波動関数と呼ばれており,いかに一粒子の波動関数を示す.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V \right\} \Psi(r, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

この式で,  $\Psi$  は波動関数,  $m$  は粒子の質量,  $\hbar$  は Planck 定数,  $V$  は粒子が動くポテンシャルの場である.  $\Psi$  とその複素共役との積 ( $\Psi^* \Psi$ , しばしば,  $|\Psi|^2$ ) は, この粒子の確率分布と解釈される.

この式に適切な条件を用いることで粒子のエネルギーなどの性質を得ることができる.適切な条件とは例えば粒子の位置であり,スピンである.

Schrödinger 方程式はその形式によっていくつかの種類に分類される.例えば時間依存性である.

まず時間に依存する Schrödinger 方程式を示す.量子系の状態ベクトル及び波動関数の時間変化はこの時間に依存する Schrödinger 方程式によって記述される.

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dt} |\Psi(r, t)\rangle = H |\Psi(r, t)\rangle \quad (2.2)$$

ここで  $|\Psi(t)\rangle$  は状態ベクトルである.また  $H$  は Hamiltonian 演算子と呼ばれるものであり,以下のように表すことができる.

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V \quad (2.3)$$

次に時間に依存しない Schrödinger 方程式を考える.これは時間に依存する Schrödinger 方程式を時間と空間について変数分離すると Hamiltonian の固有値方程式が得られ,これを時間に依存しない Schrödinger 方程式と呼ぶ.

$$H \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.4)$$

## b) 分子系における Hamiltonian 演算子

では分子系ではどのように記述されるだろうか.

Hamiltonian は運動エネルギー項  $T$  とポテンシャルエネルギー項  $V$  の和として表される.

$$H = T + V \quad (2.5)$$

ここで  $N_2$  分子の安定な状態を考える. この際の原子間の距離は平衡核間距離と呼ばれ, この時は原子間には力が働かない. 平衡核間距離より原子間距離を長くすると原子間には引力が働き, 逆に短くすると斥力が働く. よって原子間に働く力  $F$  は原子間の距離  $D$  を変数として表され, これを積分しマイナスの符号をつけたポテンシャルエネルギー  $E$  もまた原子間の距離  $D$  を変数とする.

$$F(D) = -\frac{dE(D)}{dD} \quad (2.6)$$

このように原子間の距離を変数にすることを考えるため, ここでは電子の位置を  $r$ , 核の位置を  $R$  でそれぞれ表す. これらはこの漁師の位置ベクトルを意味する. また,  $r_i$  と  $R_i$  のように, 下付きの添え字で特定の電子や核に対応するベクトルを表示することにする

## 2.2 分子軌道法

Schrödinger 方程式を解くことができれば, Hamiltonian の固有関数として, 電子波動関数が求まり, 固有値として系の電子エネルギーを求めることができる. しかし多電子系の場合は近似を用いないと Schrödinger 方程式を解くことができない. ここでは量子化学計算の方法の一つである分子軌道法について説明する.

### a) Born-Oppenheimer 近似

分子軌道計算の出発点は Hartree-Fock である. まずはこれを用いる前提である Born-Oppenheimer について解説する. これは核と電子の運動を分離して考えることにより, Schrödinger 方程式の解を簡略化するものである. (2.5) 式を詳細に記述すると以下ようになる.

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2.7)$$

Born-Oppenheimer 近似を用いることで核の運動エネルギー項を含まない電子だけの Hamiltonian, 電子の Schrödinger 方程式を構築することができる.

$$H^{el} \psi^{el} = E^{el} \psi^{el} \quad (2.8)$$

$$H^{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.9)$$

## b) 一電子近似

Schrödinger 方程式を用いるうえで、多電子系では電子がほかの電子や外部から相互作用を受けることがあり、これでは多体問題となって解析的に解く事ができない。

ここでは多電子を一つ一つ分離して波動関数を作り、最後に各電子の波動関数を合成することで全電子波動関数がつくれるであろうという一電子近似について説明する。

多電子系では、1つ1つの電子を記述する軌道関数が定義できたとすると、全電子の状態は各軌道に電子を1つずつ順に詰めていくことによって表現されるだろう。数学的な言葉で言い換えると、全電子波動関数は各電子の軌道関数の積で表現することができる。これが一電子近似である。軌道関数は、多電子原子の場合は、原始関数、分子の場合は分子軌道と呼ばれる。

多電子系の全電子の波動関数は、一電子近似により、それらの軌道関数の積として表すことができるので

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) \cong \phi^{HP}(x_1, \dots, x_N) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\cdots\varphi_N(x_N) \quad (2.10)$$

と表される。 $\phi^{HP}$ は近似波動関数である。この関数形は Hartree 積と呼ばれる。

## c) 平均場近似

平均場近似は多体系を扱う場合、多体の相互作用を解くことが困難であることからこの多体の効果のある平均的なもの(平均場)として近似するというものである。

N 電子系の基底状態に対する Schrödinger 方程式は以下のように書ける。

$$H \Psi(x_1, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, \dots, x_N) \quad (2.11)$$

$$H = \sum_{i=1}^N h(r_i) + \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

1 電子          2 電子  
演算子          演算子

(2.10) 式における軌道関数 $\varphi_i(x_i)$ を決定するためには、ある1つの電子に着目してエネルギーをすべて数え上げ、量子力学的演算子に直して、1電子 Hamiltonian を作り、その固有方程式を解けばよい。(2.12) 式の Hamiltonian から1電子 Hamiltonian を導くためには、2電子演算子である電子間反発の項に対して、近似をする必要がある。平均場近似とは着目した電子以外の(N-1)個の電子から相互作用をそれぞれの電子の軌道関数で平均化することである。よって*i*番目の電子に対する Hamiltonian は以下のように近似できる。

$$H^H(r_i) = h(r_i) + \sum_{j=1}^N \int dx_j \varphi_j(x_j) * \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(x_j) \quad (2.13)$$

この演算子は、Hartree 演算子と呼ばれる。ここでスピン軌道は空間軌道とスピン関数の積として書けるので

$$\varphi_i(x_i) = \psi_i(r_i)\sigma_i(\omega_i) \quad (2.14)$$

(2.13)式に(2.14)式を代入すると Hartree 演算子は以下のように書くことができる。

$$H^H(r_i) = h(r_i) + \sum_{j=1}^N \int dr_j \psi_j(r_j) * \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(r_j) \quad (2.15)$$

この演算子を用いると、軌道 $\psi_i(r_i)$ に対する固有方程式は以下のように記述でき、これを Hartree 方程式と呼ぶ。

$$H^H \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.16)$$

$\varepsilon_i$ は、軌道 $\psi_i(r_i)$ を占める電子のエネルギーであり、軌道エネルギーと呼ばれる。HF法によって

得られる、後述する (2.31) 式を解けば、空間軌道 $\psi_i$ と軌道エネルギー $\varepsilon_i$ を得ることができる。

#### d) Slater 行列式

波動関数は電子などのフェルミ粒子は同一の電子状態を占めることはないという Pauli の排他原理を満たさなければならない。Hartree 積を用いた一電子近似では、Pauli の排他原理を満たさないことから、Slater 行列式というものが導入された。

$$\psi^{SL} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \cdots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

行列式を用いることで、電子の交換で波動関数の符号が反転することに対応している。

#### e) Hartree-Fock 方程式

次に Slater 行列に含まれる軌道関数を決定する。ここでは Lagrange の未定条数法を用いる変分法により行う。まず Slater 行列を近似波動関数としたときのエネルギー値 $E^{HF}$ は、波動関数を $\Psi$ として左から複素共役 $\Psi^*$ をかけて座標 $x$ に関して積分するとエネルギー期待値になることからのようになる。

$$E^{HF} = \int dx_1 \cdots dx_N \psi^{SL*} \left( \sum_{i=1}^N h(r_i) + \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \psi^{SL} \quad (2.18)$$

この式を整理すると最終的に3つの項の和で表すことができる。第一項は1電子積分、第二項はクーロン積分、第三項は交換積分と呼ばれる。

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N (\varphi_i | h | \varphi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^N \{ \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \} \quad (2.19)$$



ここで以下の汎関数 $L[\{\varphi_i\}]$ を考える。

$$L[\{\varphi_i\}] = E^{HF}[\{\varphi_i\}] - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ji} \left( \int dx \varphi_i(x) * \varphi_j(x) - \delta_{ij} \right) \quad (2.20)$$

$\varepsilon_{ji}$ はラグランジュの未定乗数である。軌道関数 $\varphi_i$ の微小変化に対する $L[\{\varphi_i\}]$ の1次変化分を計算するとこのようになる。

$$\begin{aligned} \delta L = & (\delta\varphi_i | h | \varphi_i) - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \int dx_1 \delta\varphi_i * \varphi_j \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \delta\varphi_i \varphi_j | \varphi_j \varphi_i \rangle \} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ \langle \varphi_j \delta\varphi_i | \varphi_j \varphi_i \rangle - \langle \varphi_j \delta\varphi_i | \varphi_i \varphi_j \rangle \} \\ & + (\varphi_i | h | \delta\varphi_i) - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \int dx_1 \varphi_j * \delta\varphi_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \{ \langle \varphi_i \varphi_j | \delta\varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \delta\varphi_j \varphi_i \rangle \} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=i}^N \{ \langle \varphi_j \varphi_i | \varphi_j \delta\varphi_i \rangle - \langle \varphi_j \varphi_i | \varphi_i \delta\varphi_j \rangle \} \end{aligned} \quad (2.21)$$

この式を簡略化するために、次式で定義される Fock 演算子を導入する。

$$F = h(r_i) + \sum_{j=1}^N \int dx_2 \varphi_j(x_2) * \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \varphi_j(x_2) \quad (2.22)$$

ここで $P_{12}$ は電子1, 2を入れ替える置換演算子である。この Fock 演算子を用いて (2.21) 式をまとめると

$$\begin{aligned} \delta L = & \int dx_1 \delta\varphi_i(x_1) * \left\{ F \varphi_i(x_1) - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji} \varphi_j(x_1) \right\} \\ & + \int dx_1 \delta\varphi_i(x_1) \left\{ F^* \varphi_i(x_1)^* - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \varphi_j(x_1) \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

と書ける。一般的に軌道関数 $\varphi_i$ は複素関数であり、実数部と虚数部の2つの独立な部分からなることを考慮すると $\delta\varphi_i^*$ および $\delta\varphi_i$ にかかっている部分はそれぞれ0になるので

$$F\varphi_i = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ji}\varphi_j \quad (2.24)$$

$$F^*\varphi_i^* = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}\varphi_j^* \quad (2.25)$$

が導かれる。未定乗数は軌道関数の規格直线性を用いると

$$\varepsilon_{ji} = \int dx_1 \varphi_j^* F\varphi_i \quad (2.26)$$

と計算できる。これらの方程式は、近似波動関数を Slater 行列で仮定したときの軌道関数が満たすべき方程式であり、Hartree-Fock 方程式と呼ばれる。

## f) スピン軌道と空間軌道

固有関数として求められるスピン軌道 $\varphi_i$ は (2.14) 式のように空間軌道とスピン関数の積で表される。一方、(2.22)式で表される Fock 演算子はスピン座標を含んでいない。したがって、スピンの向きを含めて具体的に各電子の電子配置が特定されれば、Hartree-Fock 方程式は空間軌道に対する方程式に還元される。閉殻系と開殻系が考えられるが、ここでは閉殻系について説明する。

(2.16) 式の Slater 行列のスピン軌道を空間軌道とスピン関数の積に置き換えると、全電子波動関数は以下のように書ける。

$$\varphi^{\text{RHF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1) & \psi_1(r_1)\beta(\omega_1) & \psi_2(r_1)\alpha(\omega_1) & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(r_1)\beta(\omega_1) \\ \psi_1(r_2)\alpha(\omega_2) & \psi_1(r_2)\beta(\omega_2) & \psi_2(r_2)\beta(\omega_2) & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(r_2)\beta(\omega_2) \\ \psi_1(r_3)\alpha(\omega_3) & \psi_1(r_3)\beta(\omega_3) & \psi_2(r_3)\beta(\omega_3) & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(r_3)\beta(\omega_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N)\alpha(\omega_N) & \psi_1(r_N)\beta(\omega_N) & \psi_2(r_N)\beta(\omega_N) & \cdots & \psi_{\frac{N}{2}}(r_N)\beta(\omega_N) \end{vmatrix} \quad (2.27)$$

この波動関数によるエネルギー期待値を求めるには HF 法(Hartree-Fock 法)におけるエネルギー期待値 (2.19) 式に以下の式を代入すればよい。

$$\varphi_i(x) = \psi_i(r_i)\sigma(\omega) \quad (\sigma = \alpha \text{ または } \beta) \quad (2.28)$$

整理すると以下のようになる。ここでは簡略化のため、1 電子積分、クーロン積分、交換積分をそれぞれ $h_{ii}, J_{ij}, K_{ij}$ で示す。

$$E^{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} (\psi_i|h|\psi_i) + 2 \sum_{i,j=1}^{N/2} \langle \psi_i\psi_j|\psi_i\psi_j \rangle + 2 \sum_{i,j=1}^{N/2} \langle \psi_i\psi_j|\psi_j\psi_i \rangle \quad (2.29)$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N/2} 2(J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.30)$$

次に HF 法における空間軌道を決定する方程式を求める。(2.26) 式に (2.28) を代入し、整理すると最終的に得られる方程式は、クーロン演算子  $J_j$ 、交換演算子  $K_j$  を用いて (2.31) 式のように表される。

$$\left(h + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_j - K_j)\right) \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.31)$$

クーロン演算子  $J_j$ 、交換演算子  $K_j$  はそれぞれ以下で表される。

$$J_j(r_1) = \int dr_2 \psi_j(r_2)^* \frac{1}{r_{12}} \psi_j(r_2) \quad (2.32)$$

$$K_j(r_1) = \int dr_2 \psi_j(r_2)^* \frac{1}{r_{12}} P_{12} \psi_j(r_2) \quad (2.33)$$

### g) 基底関数

多電子系に対する Schrödinger 方程式は 1 電子空間軌道に対する Hartree-Fock 方程式まで還元されたが、一般の分子に対しては Hartree-Fock 方程式ですら解くことはできない。よってここでは分子軌道をあらかじめ定義した一組の一電子関数の線形結合として表す近似を考える。軌道関数を既知の関数の組で展開し、その展開係数を用いる方法が考えられる。この展開に使われる関数は基底関数と呼ばれる。分子軌道  $\psi_i(r_i)$  を  $M_B$  個の基底関数  $\{X_l(r); l = 1, \dots, M_B\}$  で展開することを考えると

$$\psi_i(r_i) = \sum_{l=1}^{M_B} C_{li} X_l(r) \quad (2.34)$$

展開係数  $C_{li}$  は分子軌道係数と呼ばれる。基底関数の導入により、分子軌道は基底関数の組によって展開することができる。これにより近似的に表現されることができ、そして分子軌道を決めるには基底関数で展開されるときに生じる分子軌道係数を決めることになる。

### h) Roothaan-Hall 方程式

(2.31) 式の方程式に (2.34) 式を代入すると、分子軌道に基づく式から基底関数に基づく式に変形される。

$$h + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} (2J_j - K_j) \sum_{l=1}^{M_B} C_{li} X_l(r) = \varepsilon_i \sum_{l=1}^{M_B} C_{li} X_l(r) \quad (2.35)$$

クーロン演算子  $J_j$ 、交換演算子  $K_j$  も分子軌道を含んでいるので、(2.32) 式と (2.33) 式にも (2.34) 式を代入すると以下の式が得られる。

$$J_j(r_1) = \sum_{m,n=1}^{M_B} C_{mj}^* C_{nj} \int dr_2 X_m(r_2)^* \frac{1}{r_{12}} X_n(r_2) \quad (2.36)$$

$$K_j(r_1) = \sum_{m,n=1}^{M_B} C_{mj}^* C_{nj} \int dr_2 X_m(r_2)^* \frac{1}{r_{12}} P_{12} X_n(r_2) \quad (2.37)$$

(2.35) 式の両辺に左から  $X_k(r_1)^*$  をかけ、 $r_1$  について積分すると

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{M_B} ((X_k|h|X_l) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{m,n=1}^{M_B} (2\langle X_k X_m | X_l X_n \rangle - \langle X_k X_m | X_n X_l \rangle) C_{mj}^* C_{nj}) C_{li} \\ = \varepsilon_i \sum_{l=1}^{M_B} \int dr_1 X_k^* X_l C_{li} \end{aligned} \quad (2.38)$$

ここで、以下の4つの式を定義する。F は Fock 行列、S は重なり行列とよばれ、C は分子軌道係数、 $\varepsilon$  は軌道エネルギーを成分としてもつ行列である。

$$(\mathbf{F})_{kl} = (X_k|h|X_l) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{m,n=1}^{M_B} (2\langle X_k X_m | X_l X_n \rangle - \langle X_k X_m | X_n X_l \rangle) C_{mj}^* C_{nj} \quad (2.39)$$

$$(\mathbf{S})_{kl} = \int dr_1 X_k^* X_l \quad (2.40)$$

$$(\mathbf{C})_{li} = C_{li} \quad (2.41)$$

$$(\varepsilon)_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij} \quad (2.42)$$

これらを用いて (2.38) 式を書き換える。この方程式は Roothaan-Hall 方程式と呼ばれる。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.43)$$

## i) 実際の数値計算への適応

実際に Roothaan-Hall 方程式を用いて分子軌道係数を決定する場合、SCF(Self-consistent field) という手順に従う。

はじめに分子軌道係数の組を仮定して Fock 行列を計算し、Roothaan-Hall 方程式を解いて新しい分子軌道係数の組を得る。この得られた分子軌道係数の組が、Fock 行列の要素を計算するのに使われた分子軌道係数の組と同一になるまで、Roothaan-Hall 方程式を繰り返し解いていくという手順である。

実際の数値計算では、この2つの分子軌道の組が完全に一致するということはないので、両者の差が設定値を下回った時点で、SCF 計算は終了となる。

## 2.3 密度汎関数法

密度汎関数法は分子軌道法と同じく、量子化学計算に方法の一つである。分子軌道法では Hamiltonian の固有関数として求めた電子波動関数を用いたが、密度汎関数法では波動関数の代わりに電子密度から問題を解くという方法である。この方法では多体系の全ての物理量は空間的に変化する電子密度の汎関数として表される。

### a) Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn 定理は密度汎関数法の基礎となる定理であり、2 つの定理からなっている。1 つは、「基底 0 状態の全エネルギー  $E_0$  と電子密度  $\rho(r)$  の間には 1 対 1 の対応関係がある」というものである。2 つ目の定理は、「基底状態の全エネルギー  $E[\rho(r)]$  は、 $\rho(r)$  に関して、最小化することにより得られる」という定理である。つまり電子密度が分かれば全エネルギーをそれを用いて表すことができるということである。

### b) Kohn-Sham 近似

(2.4)式と(2.5)式を考える。これらを密度汎関数法に適用するとエネルギー汎関数は以下のように表される。

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.44)$$

右辺の1項目から順番に、電子の運動による運動エネルギー、外部ポテンシャルエネルギー、電子間相互作用エネルギーの項を表している。エネルギーと電子密度の間の対応関係を正確に表す汎関数がわかれば、正確な電子状態が求まるが、そのような汎関数の形はわかっておらずなんらかの近似をする必要がある。

そこで Kohn-Sham 近似を導入する。これは、運動エネルギーの項  $T$  を正確かつ簡単に計算できる形にしてしまっ、残った部分を全て交換相関汎関数と呼ぶ新たな項に押し込めてしまおうという考えである。さらに電子間相互作用エネルギーの項  $V_{ee}$  も同様に、簡単に計算できる電子間クーロンエネルギーで近似して、残った部分は運動エネルギー項と同様に全て交換相関項に押し込める。Kohn-Sham 近似における運動エネルギー項は  $T$ 、Kohn-Sham 軌道と呼ばれる軌道  $\varphi_i$  を導入して

$$T_{KS}[\rho] = \sum_i^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.45)$$

とする。電子密度は Kohn-Sham 軌道を用いて

$$\rho(r) = \sum_i^{N_{occ}} |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.46)$$

で与えられる。

Kohn-Sham 近似による(2.44)式は以下のように書き換えられる.

$$E_{KS}[\rho] = T_{KS}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.47)$$

ここで $V_{ne}[\rho]$ は原子核—電子間のポテンシャルエネルギー汎関数,  $J[\rho]$ は電子間クーロンエネルギー汎関数,  $E_{XC}$ は交換相関関数で,  $T_{KS}[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho]$ は電荷分布 $\rho$ の古典的なエネルギーに相当する.

$$V_{ne}[\rho] = \sum_A \int \frac{Z_A \rho(r)}{|r - R_A|} dr \quad (2.48)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.49)$$

$$E_{XC}[\rho] = \int f(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)) dr^3 \quad (2.50)$$

ここで,  $\rho_\alpha$ は $\alpha$ スピン密度,  $\rho_\beta$ は $\beta$ スピン密度, また $\rho$ は全電子密度 $\rho_\alpha + \rho_\beta$ を表す.  $E_{XC}$ は交換相関関数であるがこれは電子—電子間相互作用のうち, 以下の2つを示している.

- 量子力学波動関数の反対称性からくる交換エネルギー
- 個々の電子の運動における動的相関

$E_{XC}[\rho]$ は通常交換部分である交換汎関数 $E_X[\rho]$ と相関部分である相関汎関数 $E_C[\rho]$ と呼ばれる独立した部分に分かれるが, これは同スピンと混合スピン相互作用にそれぞれ相当する.

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (2.51)$$

交換汎関数や相関汎関数は厳密な関数形は未知であるため近似されるものである. その一つとして, 空間的に一様な電子ガスモデルから導出された局所密度近似 (local density approximation / LDA) がある.これは原子や分子の電子密度が一様であるとする近似である. この近似を用いた局所関数は電子密度 $\rho$ にのみ依存する. もう一つは局所密度近似に密度勾配 $\nabla\rho$ を取り入れた, 一般密度勾配近似 (generalized gradient approximation / GGA) であり, 現代の量子化学計算では後者がよく用いられている.

### c) B3LYP 汎関数

GGA 型交換汎関数として多くの形が提案されているがここでは代表的な B3LYP 汎関数について説明する.

B3LYP 汎関数は Becke によって提案された交換汎関数と Lee-Yang-Parr によって提案された相関汎関数の組み合わせである BLYP 汎関数に Hartree-Fock 交換項を混ぜた汎関数である.

Becke は式(2.52)で表される局所交換関数に基づいて式(2.51)に示す Gradient 補正交換関数を開発した.

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (2.52)$$

$$E_X^{Becke88} = E_X^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (2.53)$$

ここで  $x = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$  である.  $\gamma$  は不活性ガス原子の交換エネルギーに合わせたパラメータで,

0.0042 hartree と定義される。さらに Lee-Yang-Parr によって提案された Gradient 補正相関汎関数と Hartree-Fock 法の交換項の混合を、離散フーリエ変換(Discrete Fourier Transform / DFT)相関項とともに Becke タイプの 3 パラメータで表すと以下のようなになる。

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1-c)E_C^{LDA} + c\Delta E_C^{LYP} \quad (2.54)$$

ここで、 $E_X^{LDA}$ と $E_C^{LDA}$ はそれぞれ LDA の交換項と相関項で、 $E_X^B$ と $E_C^{LYP}$ はそれぞれ GGA の交換項と相関項である。 $E_X^{HF}$ が Hartree-Fock 交換項である。 $a, b, c$ はいろいろな分子の実験値を再現するように決められたパラメータである。パラメータ  $a$  を変えることで Hartree-Fock と LDA 局所交換のどのような混合でも作れるようになる。また、 $b$  は LDA 交換に対する Becke の Gradient 補正を含んでいる。さらに、LPY 相関補正はパラメータ  $c$  を通じて調節ができる。これらの値は Gaussian-1 法によって計算された分子の原子化エネルギー、イオン化ポテンシャル、プロトン親和力及び周期表第一周期元素の原子エネルギーに合わせて決められている。通常は、 $a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81$ が用いられている。このような Hartree-Fock 交換項を混ぜた汎関数のことを混成汎関数という。

#### d) Kohn-Sham 方程式

Kohn-Sham 軌道を導入した Kohn-Sham 方程式は Hartree-Fock 方程式と同じようにして導出できる。

$$F_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (2.55)$$

ここで $F_{KS}$ は Kohn-Sham 演算子と呼ばれるものであり、以下の式で表される。

$$F_{KS} = h + \sum_j^n J_j + v_{XC} \quad (2.56)$$

$v_{XC}$ は交換相関ポテンシャルであり、電子密度に関する交換相関エネルギーの微分として定義される。

$$v_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.57)$$

Kohn-Sham 方程式を解いて得られた結果から、Kohn-Sham 全電子エネルギーは(2.58)式で与えられる。

$$E = \sum_i^n h_{ii} + \sum_{i<j}^n J_{ij} + E_{XC} \quad (2.58)$$

Hartree-Fock 方程式で導入した基底関数展開も Kohn-Sham 方程式に適用することができる。Kohn-Sham 空間軌道を $\psi_i$ として以下の式で定義する。

$$\psi_i = \sum_p^N C_{pi}X_p \quad (2.59)$$

これを Kohn-Sham 方程式に適用すると以下のような Roothaan-Hall 方程式と同じ形の行列方程式を得ることができる。

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.60)$$

$$F_{pq} = 2h_{pq} + 2 \sum_{r,s}^N D_{rs}(pq|rs) + v_{pq}^{XC}(\rho) \quad (2.61)$$

$$S_{pq} = \langle X_p | X_q \rangle \quad (2.62)$$

$$D_{pq} = \sum_i^{N_{occ}} C_{pq}^* C_{qi} \quad (2.63)$$

$$\rho(r) = 2 \sum_{p,q} D_{pq} X_p^*(r) X_q(r) \quad (2.64)$$

$v_{pq}^{XC}(\rho)$  は交換相関ポテンシャルの行列要素で

$$v_{pq}^{XC}(\rho) = \langle X_p | v_{XC}(r) | X_q \rangle = \left\langle X_p \left| \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(r)} \right| X_q \right\rangle \quad (2.65)$$

で与えられ、一般には数値積分で計算されることになる。全エネルギーは以下のように計算できる。

$$E = 2 \sum_{p,q}^N D_{pq} h_{pq} + 2 \sum_{p,q}^N \sum_{r,s}^N D_{pq} D_{rs}(pq|rs) + E_{XC} \quad (2.66)$$

Kohn-Sham 方程式は、2 電子項の交換相関ポテンシャル項に密度行列を含んでいるため、Roothaan-Hall 方程式と同じように SCF による繰り返す計算によって解くことができる。

## 2.4 分配関数

そもそも分配関数とはある系の物理量の統計集団的平均を計算する際に用いられる規格化定数のことである。

統計熱力学理論から温度  $T$  での熱平衡において、化学種のエネルギー準位はボルツマン関数に従って配置される。電子の運動(並進, 回転, 振動など)が独立であるとき、分子分配関数  $q$  は分子運動の分配関数の積で表すことができる。

$$q = q^T q^R q^V q^E \quad (2.67)$$

ここで  $q^T$  は並進分配関数を,  $q^R$  は回転分配関数を,  $q^V$  は振動分配関数を,  $q^E$  は電子分配関数をそれぞれ表す。以下では各分配関数について説明する。



### a) 並進分配関数

質量  $m_e$  の分子 1 個 ( $=MW/N_A$ ) が温度  $T$  で体積  $V$  の領域に閉じ込められているとき、並進分配関数  $q^T$  はボルツマン定数  $k_B$ 、プランク定数  $h$  を用いて (2.68) 式のように近似される。

$$q^T = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2} V}{h^3} \quad (2.68)$$

### b) 回転分配関数

アセチレンなどの直線分子の回転分配関数は (2.69) 式で表される。

$$q^R = \frac{k_B T}{\sigma h B} \quad (2.69)$$

非直線分子では対称数などの要因が寄与する。また、異性体数は回転運動とは無関係であるが回転運動に含めて計算されることが多い。回転定数  $A, B, C$ 、対称数  $\sigma$ 、異性体数  $n_{isom}$  を用いて (2.68) 式のように与えられる。

$$q^R = \frac{n_{isom} \pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{k_B T}{A} \frac{k_B T}{B} \frac{k_B T}{C} \right)^{1/2} \quad (2.70)$$

### c) 振動分配関数

$n_v$  個の振動自由度を持つ分子では、それぞれの周波数を  $\nu_i$  とすると、分子全体の振動分配関数は以下のようなになる。

$$q^V = \prod_{i=1}^{n_v} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{RT}\right)} \quad (2.71)$$

### d) 電子分配関数

電子分配関数はエネルギー  $\varepsilon_i$  を用いて以下の (2.72) 式で与えられる。しかし多くの場合電子励起状態のエネルギーは高く、熱平衡状態における存在は無視することができる。つまり電子基底状態のみを考慮し、基底状態のエネルギーをエネルギーの基点にとると、(2.73) 式のように縮退数  $g_{elec}$  を用いて与えられる。

$$q^E = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (2.72)$$

$$q^E = g_{elec} \quad (2.73)$$

## 2.5 平衡定数

以下のような反応を考える.



この反応の平衡定数  $K$  は各分子の平衡状態における分子濃度を用いて以下のように表される.

$$K \equiv \frac{[X][Y] \dots}{[A][B] \dots} \quad (2.75)$$

これに式(2.76)で表されるモル分配関数  $q_m$  を導入すると(2.75)式は(2.77)式のようにになる.  $\Delta E$  は基底状態のエネルギー差である.

$$q_m = \frac{q}{n} \quad (2.76)$$

$$K = \frac{q_m(X)q_m(Y) \dots}{q_m(A)q_m(B) \dots} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (2.77)$$

## 2.6 反応速度論

ここでは反応速度と反応速度定数を求めるための反応速度論について述べる.

### a) 反応速度

反応速度とは反応物あるいは生成物の濃度の時間変化率と定義される. つまり濃度の変化の速さと言える.



上記のような反応を考えた場合, 物質  $C$  の生成速度  $v$  は以下のように表される.

$$v = k_r[A][B] \quad (2.79)$$

係数  $k_r$  は反応速度定数と呼ばれ, 反応の速さや反応のしやすさを示すパラメータとなる. これには温度依存性があり, 化学反応を考えるうえで重要な値となる. 以下ではこの反応速度定数を求めるための反応速度論を説明する.

### b) 衝突理論

分子同士の反応は衝突を伴う. 衝突理論は, 二つの分子がある規定値を超えた運動エネルギーをもって衝突した場合にのみ反応が起こるという理論である. この反応が起こる運動エネルギーを活性化エネルギーという. 規定値の運動エネルギーを下回った衝突では, 二つの分子はただ衝突するだけである.

同じ運動エネルギーをもった系でも分子同士が衝突する確率を表す衝突頻度が異なる場合はその反応進度に差が生じる. よって衝突頻度も考える必要がある. そしてこの衝突頻度は分子の濃度に比例する.

衝突理論に基づいて反応が起こることを考えると、この衝突頻度に運動エネルギー  $E_a$  をもって衝突が起こる確率  $f$  をかける必要がある。この確率  $f$  は分子が少なくとも  $E_a$  の運動エネルギーをもって衝突する割合は、統計熱力学的観点から以下のように表される。

$$f = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.80)$$

次に衝突頻度は気体運動論より、以下の(2.81)式のように表せる。ここで  $\sigma$  は衝突断面積、 $m_A, m_B$  は質量である。

$$\begin{aligned} \text{衝突頻度} &= \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A \\ \mu &= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \end{aligned} \quad (2.81)$$

以上より衝突理論に基づく反応速度定数は(2.82)式で与えられる。

$$k_r = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.82)$$

これに頻度因子  $A$  を用いて書き換えると以下のようになり、アレニウスの式となる。

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.83)$$

頻度因子  $A$  は、反応物の濃度と反応物分子が衝突する頻度を結ぶ比例定数であるといえる。

### c) 遷移状態理論

気相だけでなく溶液中でおこる反応にも適用できる反応速度の理論として遷移状態理論がある。前述の衝突理論とは異なり、反応物が互いに近づくとポテンシャルエネルギーが上昇していき、ある点で極大値に達し活性錯合体が形成されると考える理論である

活性錯合体はある種の原子クラスターであり、この状態から反応物に戻ることもあれば、反応が進行することもあるという拮抗した状態にある。

反応物  $A$  から活性錯合体  $C^\ddagger$  を経て生成物  $B$  が生じる反応を考える。反応物  $A$  と活性錯合体  $C^\ddagger$  の間には平衡が成り立ち、その平衡定数を  $K^\ddagger$  とすると、 $A, C^\ddagger$  の濃度の関係は以下ようになる。

$$A \rightleftharpoons C^\ddagger \rightarrow B \quad K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A]} \quad (2.84)$$

アイリングの式を考える。これは化学反応の速度の温度による変動を記述するための式であり、反応速度論でしばしば用いられるものである。 $A \rightarrow B$  の反応速度定数は(2.85)式で与えられる。つまり活性錯合体と反応物  $A$  の平衡定数  $K^\ddagger$  を(2.77)式によって求めることにより、反応速度定数が計算できる。

$$k_r = \kappa K^\ddagger \frac{k_B T}{h} \quad (2.85)$$

$\kappa$  は活性錯合体が常に遷移状態に到達するとは限らないことを考慮に入れる係数であり、多くの場合  $\kappa = 1$  である。

しかし実際にはトンネル効果と呼ばれる、活性錯合体がポテンシャルエネルギーの極大値を経由せず、それより低い値で反応が進行することがある。これを補正するには以下の(2.86)式を用いる。

$$\kappa(T) = \beta \exp(\beta V_{max}) \int_0^{\infty} T(E) \exp(-\beta E) dE \quad (2.86)$$

$\Delta V$  は  $s=-\infty$  に対する  $s=\infty$  のポテンシャルエネルギー， $V_{max}$  は  $s=-\infty$  に対するポテンシャルエネルギーの最大値である。また、 $T(E)$  は以下のように求められる

$$T(E) = \frac{\cosh(a+b) - \cosh(a-b)}{\cosh(a+b) + \cosh(d)} \quad (2.87)$$

$$a = \frac{2\pi(2mE)^{\frac{1}{2}}}{h\alpha}$$

$$b = \frac{2\pi[2m(E-\Delta V)]^{\frac{1}{2}}}{h\alpha}$$

$$d = \frac{2\pi\left[2mB - \left(\frac{h\alpha}{2}\right)^2\right]}{h\alpha}$$

(2.88)

$$\alpha = \frac{BF_s}{[2V_{max}(V_{max}-\Delta V)]}$$

$$B = \left[ V_{max}^{\frac{1}{2}} + (V_{max} - \Delta V)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

$$F_s = -\left. \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right|_{s=0}$$

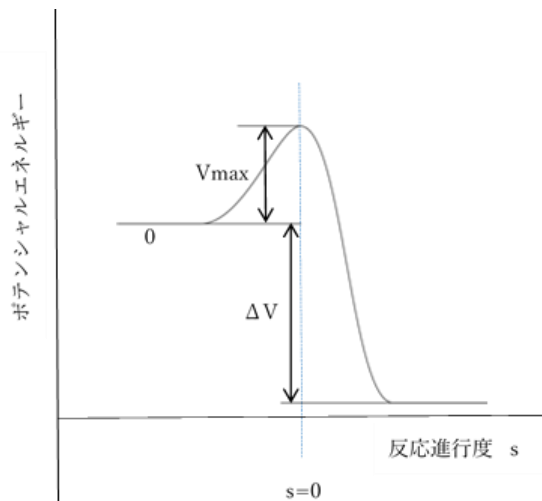


Fig.2.1 トンネル効果補正

#### d) 変分型遷移状態理論

異性化反応などでは反応座標に明確な遷移状態が存在するため、高圧極限の反応速度定数は通常の遷移状態理論によって計算できる。しかし、再結合反応や結合開裂反応の反応座標上には明確なエネルギー障壁が存在しない場合があり、その際には変分型遷移状態理論 (variational transition state theory/ VTST) を用いなければならない。遷移状態を結合が開裂していくそれぞれの距離での状態とし、通常の遷移状態理論と同様に(2.84),(2.85)式によって各温度における反応速度を導出する。この各結合距離の反応速度定数に対し、最も反応速度定数が小さくなるような遷移状態の位置を決定する方法である。

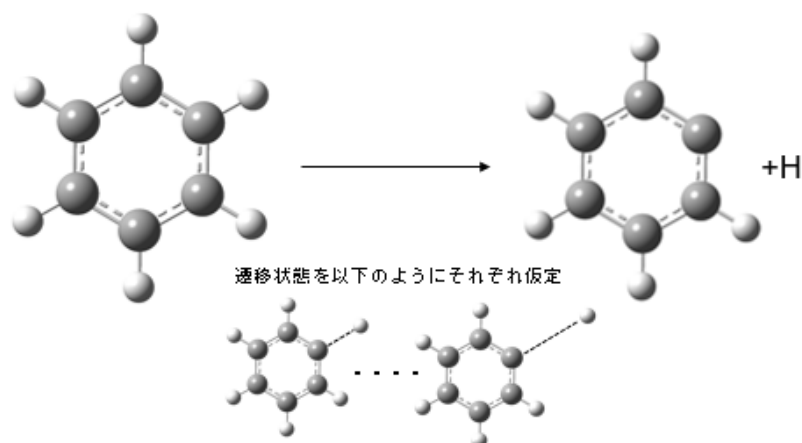


Fig.2.2 変分型遷移状態理論における考え方

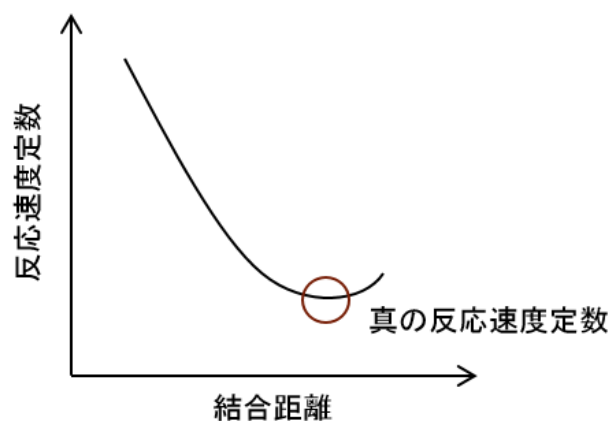


Fig.2.3 変分型遷移状態理論の反応速度定数の導出法

## 2.7 定常状態近似

多段階にわたった反応を考え反応速度を評価する際、定常状態近似という手法がある。例えば Fig2.4 のように反応物 A が中間体 B を経て生成物 C になるといった反応である。中間体とは全反応式の中には表れないが、反応の中で恣意的に導入した物質を指す。

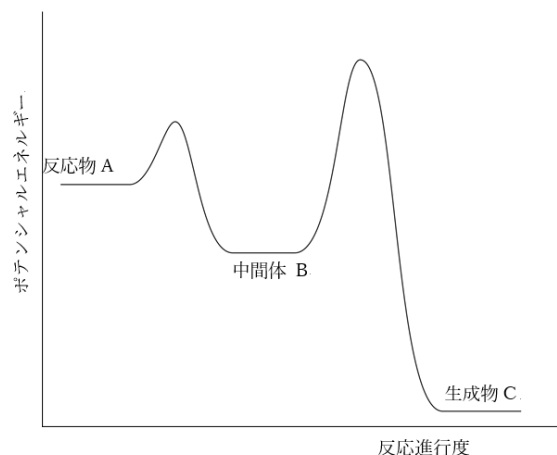


Fig.2.4 多段階反応のエネルギーダイアグラム

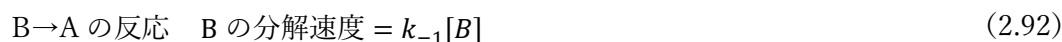
この手法は、反応の開始時と終了時には中間体は存在せず、反応している間は中間体の濃度はすべて一定で小さいとするものである。また定常状態近似を考えると、(2.89)式のように反応物 A と中間体 B の間には平衡が成り立つとする。A から B への反応の速度定数を  $k_1$ 、逆反応の速度定数を  $k_{-1}$ 、B から C への反応の速度定数を  $k_2$  とする。



また平衡定数  $K$  と反応速度定数には以下の(2.90)式の関係がある。

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.90)$$

それぞれの反応を B についてまとめると以下のようなになる。



そして B の正味の生成速度を考える。ここで、B の分解速度や消費速度は B が減るような反応であるため、生成速度を考える上では符号が負になることに注意したい。そして B の正味の生成速度は 0 となるという関係を用いると以下のようなになる。

$$B \text{ の正味の生成速度} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0 \quad (2.94)$$

以上より C の生成速度は(2.95)式のように表せる.

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] \quad (2.95)$$

上の例では 2 段階の化学反応を例に式を導入したが, この方法を用いれば段階が増えたとしても同様に解くことができる.

## 2.80 次元モデル計算

### a) Closed Homogeneous

燃焼など, 化学反応のシミュレーションには数値解析が用いられる. Fig.2.5 に数値解析に用いられる気相化学反応リアクターの概略図を示す. 本モデルでは容器内は十分に混合され均一な場と仮定されている. このようなモデルを 0 次元モデルと呼ばれている.

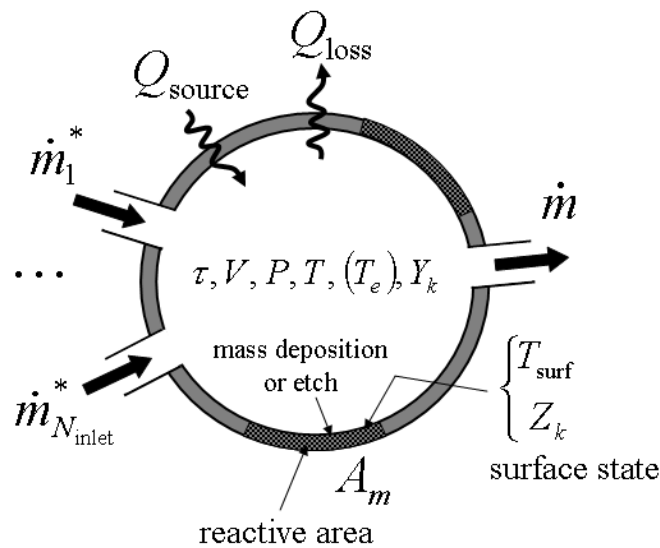


Fig.2.5 気相化学反応リアクター概略図

式(2.96)以降,本モデルに適用される物理量の保存式を示す.式(2.96)では反応の前後で質量が変化しないことによる,Global Mass Balance Equation を示す.

$$\frac{d}{dt}(\rho V)^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}_i^{(r)} R_{rj} - \dot{m}^{(j)} + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k \quad (2.96)$$

$$j = 1, N_{\text{PSR}}$$

ここで,  $j$  はリアクターの数,  $\rho$  は質量密度,  $V$  はリアクターの体積,  $\dot{m}_i^*$  は入口の質量流量,  $\dot{m}_i$  は出口の質量流量である.  $N_{\text{inlet}}$  は各リアクター  $j$  の入口の数であり,  $N_{\text{PSR}}$  はリアクターネットワーク内のリアクターモジュールの総数である. また,  $R_{rj}$  はリアクター  $j$  に再利用される, リアクター  $r$  の流出割合で,  $K_g$  は気相化学種である.

次に各気相化学種の時間依存保存方程式,Species Conservation Equation を示す.

$$(\rho_k V)^{(j)} \frac{dY_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} (Y_{k,i}^* - Y_k) + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} (Y_k^{(r)} - Y_k^{(j)}) \quad (2.97)$$

$$- Y_k^{(j)} \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k + (\dot{\omega}_k V)^{(j)} W_k + \sum_{m=1}^M A_m^{(j)} \dot{s}_{k,m}^{(j)} W_k$$

この時,  $Y_k$  は  $k$  番目の化学種における質量分率,  $W_k$  は  $k$  番目の化学種における分子量,  $\dot{\omega}_k$  は, 単位体積あたりの気相化学反応による  $k$  番目の化学種のモル生成率である.

最後に内部エネルギー保存に関する式,Gas Energy Equation を示す.

$$\frac{dU_{\text{sys}}^{(j)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_{\text{inlet}}^{(j)}} \dot{m}_i^{*(j)} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{k,i}^* h_{k,i}^*)^{(j)} + \sum_{r=1}^{N_{\text{PSR}}} \dot{m}^{(r)} R_{rj} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_k h_k)^{(r)} - \left( \dot{m} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k h_k \right)^{(j)} \quad (2.98)$$

$$- Q_{\text{loss}}^{(j)} + Q_{\text{source}}^{(j)} - P^{(j)} \frac{dV^{(j)}}{dt}$$

$$j = 1, N_{\text{PSR}}$$

ここで, 総内部エネルギー  $U_{\text{sys}}$  は, ガス, 表面相, 固相, 壁面の内部エネルギーを合算したものである. また,  $Q_{\text{loss}}$  は反応器から排出される正味の熱流束である.  $Q_{\text{loss}}$  は, 定数として直接指定することも, 一定の熱伝達係数  $h_t$  および周囲温度  $T_0$  を用いて指定すること可能である.

これら3式によって得られるのは3つの未知数のみであり,他の未知数を導くためには更なる式が必要となる.何万もの反応式を含む詳細反応機構に対してそれらの計算を適用することは膨大な計算コストが必要となり,現実的ではない.そこで,実際の数値計算では現象の再現に大きく寄与しない項を無視した簡略的なモデルであらわされることが多い.例えば以下のような流体の要素や壁面からの熱損失を除外するようなものである.



$$\frac{d}{dt}(\rho V) = 0 \quad (2.99)$$

$$(\rho_k V) \frac{dY_k}{dt} = (\dot{\omega}_k V) W_k \quad (2.100)$$

$$\frac{dU_{\text{sys}}}{dt} = 0 \quad (2.101)$$

## b) 感度解析と感度係数

各反応が系にどれほど影響を及ぼすかを議論する指標に感度係数がある。これはある素反応の反応速度定数がどれだけ化学種の濃度や温度へ依存するかを示すものとして詳細反応機構の議論にしばしば用いられる。変数  $c_i$  に対する反応  $j$  の感度係数  $S_{ij}$  は、反応  $j$  の速度定数  $k_j$  を用いて以下のように表される。

$$S_{ij} = \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \quad (2.102)$$

ここで  $c_i$  は化学種  $i$  の濃度、温度、圧力などが該当する。本研究で用いた感度解析は温度  $T$  における感度であるためこの変数は温度となる。Chemkin で出力される感度係数は上記のものを規格化したものである。

$$S_{ij} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (2.103)$$

これは速度定数が 1% 増加したときに変数が 1% 大きくなるなら感度係数は +1 となり、逆に変数が 1% 小さくなるなら -1 となる。

## 3 計算方法

### 3.1 対象物

本研究ではメチルフラン(Methyl Furan/MF)の酸化反応の主要な中間生成物である,メチル基の水素が一つ解離した,フルフリルラジカル(Furfuryl radical)を対象物としてその燃焼反応の後続反応を検討する.このフルフリルラジカルには3つの共鳴構造が存在する.共鳴構造とは分子内で原子の位置は同じであるが電子配置が異なるような構造であり,これが多いとより分子は安定となる.以下にその共鳴構造を示す.

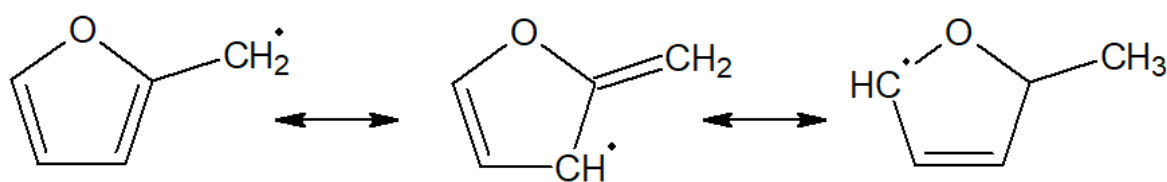


Fig3.1 フルフリルラジカルの共鳴構造

### 3.2 燃焼反応経路

燃焼反応機構を構築するにあたり検討すべきことがある.それは燃焼において低温領域と高温領域では異なる反応が起こるということである.

低温領域では酸素再結合反応と呼ばれる反応が優位となる.これはラジカル R が酸素  $O_2$  と再結合してペルオキシラジカル  $RO_2$  を生成するような反応である.



またそれに加え,高温領域ではラジカル R の炭素-水素結合や炭素-炭素結合が切れ,2 つ以上の生成物  $Q_1, Q_2$  ができる熱分解反応も起こる.



以上より本研究では式(3.1)で示した酸素との再結合反応と式(3.2)で示す熱分解反応の2種類の反応経路とその反応速度定数を算出することで優位な反応経路を特定する.

### 3.3 量子化学計算

反応経路の探索には量子化学計算を用いる.各分子の構造最適化,振動数解析,エネルギー算出には Gaussian16 を用いた.計算方法は密度汎関数法 B3LYP 汎関数を用い,基底関数を 6-311G(d,p) とした.反応速度定数算出の際に用いるエネルギー値はより詳細な値が必要であるため,CBS-QB3 も適宜用いている.

### 3.4 反応速度定数

高圧極限における反応速度定数の算出には GPOP<sup>16)</sup>を用いた。これは遷移状態理論に従って反応速度定数を推定するソフトウェアである。一部水素解離に代表されるような明確な遷移状態が確認されない反応に対しては前述の変分型遷移状態理論を用いて推定を行った。エンジン筒内の到達温度約 3000K を考慮し、温度域は 300K から 4000K として反応速度定数の算出を行った。

### 3.5 着火遅れ期間

以上より特定された優位な反応経路を既存の反応機構に組み込むことにより修正を行い、これの評価を着火遅れ期間を計算することにより行った。計算には Chemkin-Pro 19.0<sup>17)</sup>を用い、Closed Homogeneous Reactor による 0 次元モデルにて着火遅れ期間を計算した。計算条件を table3.1 にまとめる。初期圧力を 2.0atm と 25atm とし、初期温度を 800K から 50K 刻みで 1500K までとした。当量比を 0.5 とし、酸化剤には酸素と窒素の空気混合気を用いた。

Table3.1 計算条件

Problem Type	Constrain Volume and Solve Energy Equation
Equivalence Ratio	0.5
Initial Temperature	800-1500K
Oxidizer	O <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> = 21 : 79
Initial Pressure	2 atm/25 atm
Fuel	MF

## 4 結果

### 4.1 熱分解反応

フルフリルラジカル(Furfuryl radical)の熱分解反応の反応経路及びエネルギーダイアグラムを示す.反応物(Reactant)から開始し,図右方向へ反応が進行していく.図中の数字は反応物であるフルフリルラジカルのエネルギーを0として各反応とのエネルギー差を示す.Fig4.1には反応物から水素引抜反応を起こすもの,Fig4.2には反応物から開環反応を起こすものをまとめている.主要な生成物(Product)にはPを用いて番号を付けている.

また,Fig4.3にはフルフリルラジカルの熱分解反応の主要な反応経路の反応速度定数をアレニウスプロットにて示している.横軸に温度の逆数を,縦軸に反応速度定数の対数を取っている.以降,反応速度定数は同様の表記方法で示す.

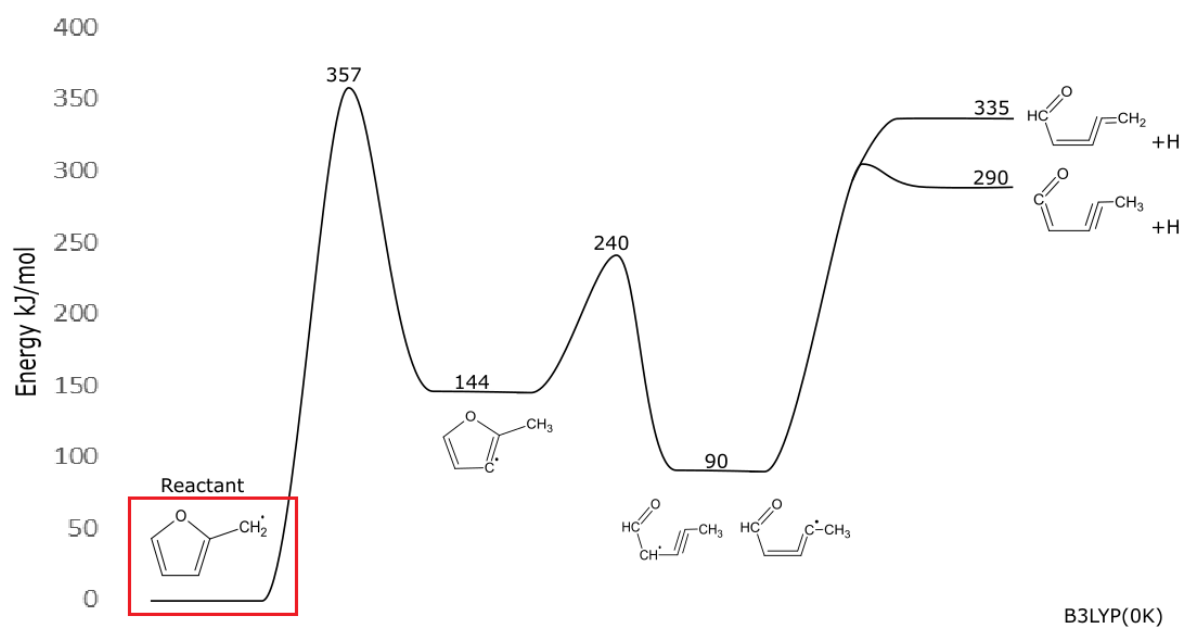


Fig.4.1 フルフリルラジカルの熱分解反応(分子内水素引抜反応)

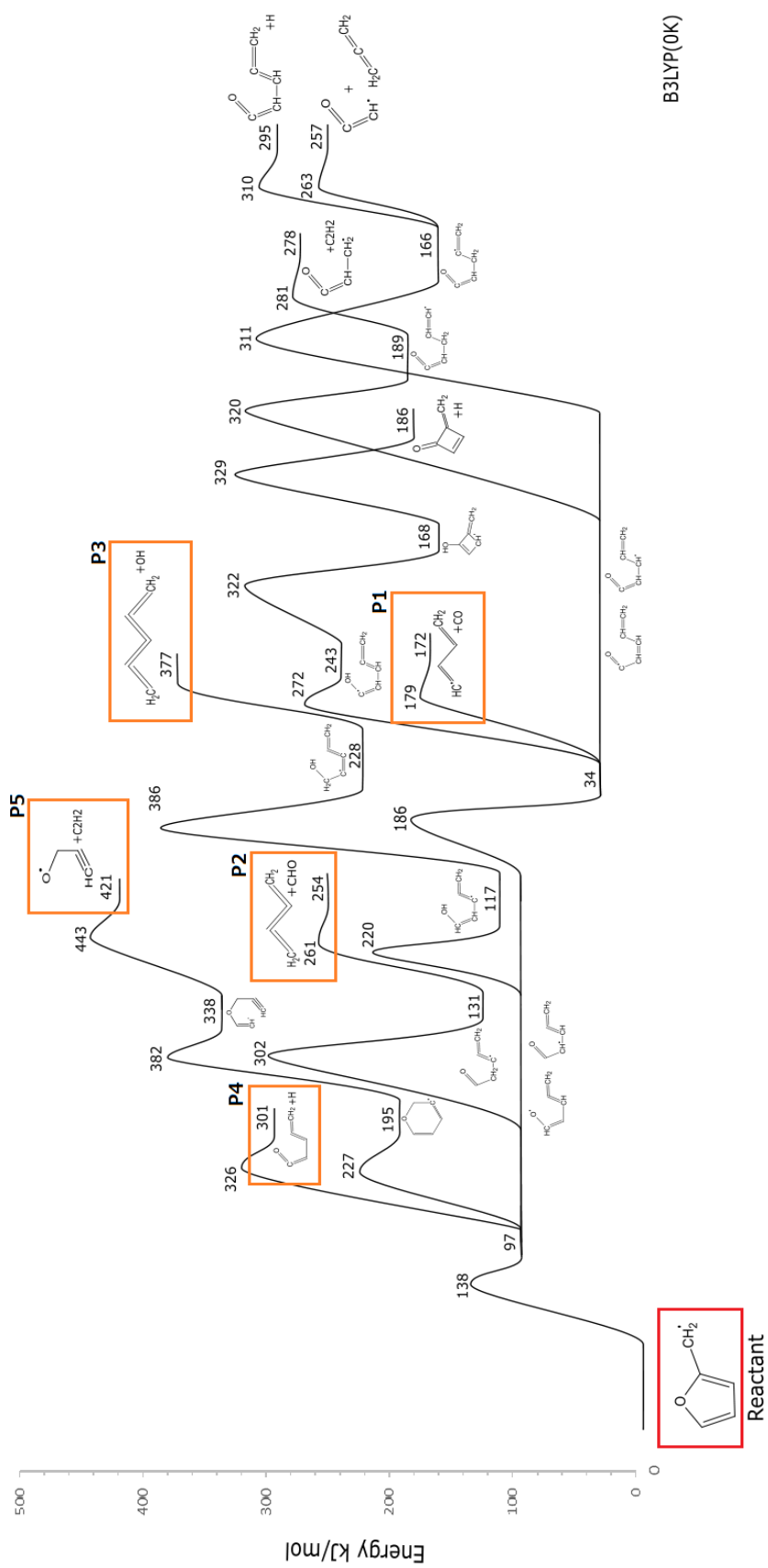


Fig.4.2 フルフリルラジカルの熱分解反応(開環反応)

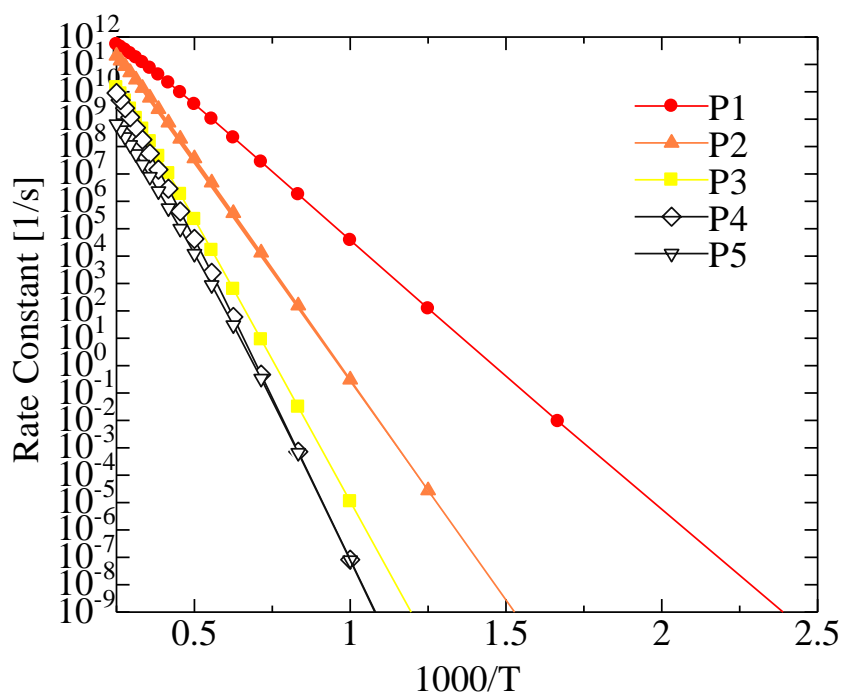


Fig.4.3 フルフリルラジカル 熱分解の反応速度定数

Fig4.1 の水素引抜反応では最終的に 2 種類の生成物が生成されることが確認できた。しかし最初の水素引抜反応において高いエネルギー障壁を示し、これにより後続反応は進行しにくく、反応は他の経路に比べ劣勢である。

Fig4.2 の開環反応では 9 種類の生成物ができる反応経路が探索された。1,3-ブタジエニルラジカルと CO が生成される P1 の反応経路は既存の反応機構に組み込まれているが、この反応が 300K から約 3400K までの温度域において最も大きな反応速度定数を示した。よってこの反応は最も優勢な反応経路と言える。次に優勢な反応経路は P2 と P3 であり、P2 はフルフリルラジカルが開環したのち水素が解離する反応で、P2 はブタトリエンと CHO が生成するものである。この 2 つは全温度域において拮抗しており、300K から約 800K では p5 が、約 800K からは p3 が若干であるが優勢となっている。また、約 3400K 以上の温度域では p3 が最も優勢な反応経路であることがわかった。p4 と p6 が生成される反応経路とその他の反応経路に関しては全温度域において反応速度定数は上記の 3 つのものに比べると小さく、反応に大きく寄与しないと考えられる。

以上より、既存の反応機構に組み込まれていた 1,3-ブタジエニルラジカルと CO が生成する反応経路に加え、p3 と p5 が生成される反応経路がフルフリルラジカルの熱分解において主要な反応経路であることが明らかとなった。

## 4.2 酸素との再結合反応

### a)再結合反応

Fig4.4 にフルフリルラジカルの酸素との再結合反応のエネルギーダイアグラムを示す。前述のとおりフルフリルラジカルは3種類の共鳴構造を持つため、各ラジカル位に酸素が再結合反応し3種類のフルフリルペルオキシラジカルが生成する反応経路がある。また, Fig4.5 には各反応経路に対する反応速度定数を示す。

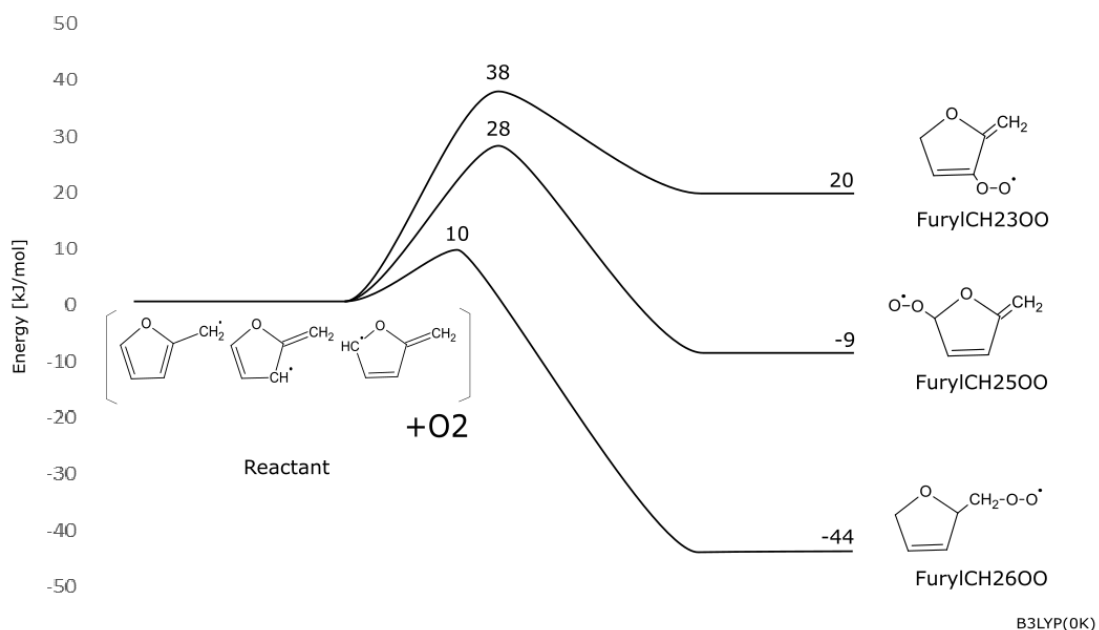


Fig.4.4 フルフリルラジカルの酸素再結合反応

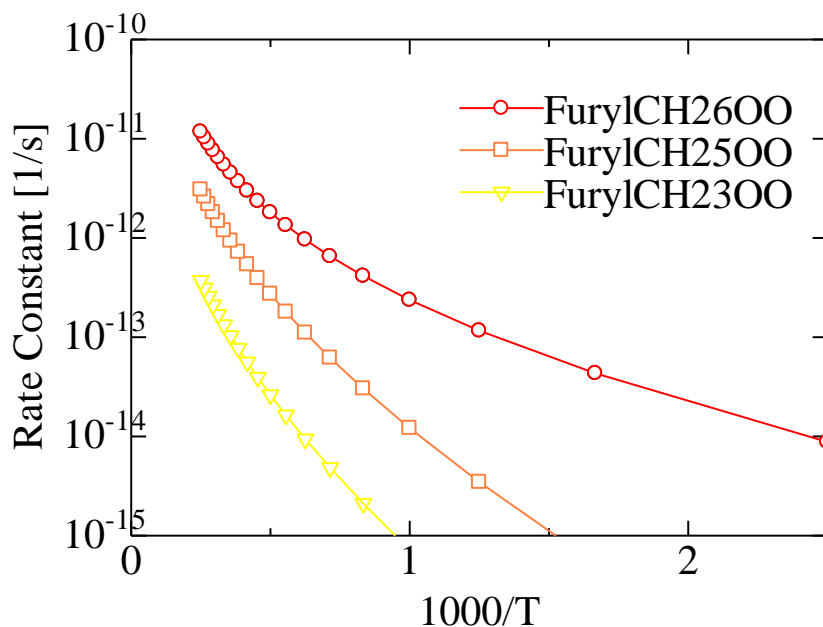


Fig.4.5 フルフリルラジカルと酸素の再結合反応 反応速度定数

フルフリルラジカルのメチル基に酸素が再結合した FurylCH<sub>2</sub>OO が最も反応障壁が低く, 反応速度定数も全温度域において最も大きい値を示した. 五員環を形成する酸素に対してメチル基と対象の位置に酸素が再結合した FurylCH<sub>2</sub>OO が次に反応障壁が低いことが明らかとなった. よってこれら 2 種類の間中生成物が主要であると考え, これらの後続反応を検討することとした.

## 4.2.1 FurylCH<sub>2</sub>OO

### a) FurylCH<sub>2</sub>OO 後続反応

まずはじめに FurylCH<sub>2</sub>OO の後続反応の検討を行う. Fig.4.6 に FurylCH<sub>2</sub>OO の後続反応について, 一素反応後の中間生成物を示す. 基本的に一分子内で完結する素反応は分子内で水素ラジカルや OH ラジカルが移動する引抜反応と, ラジカル位が分子内の炭素などに付加する分子内付加反応の 2 種類である. Fig.4.6 では 7 種類の間中生成物が確認できる. そのうち主要な中間生成物に対しては i を用いて添え字を与えている.

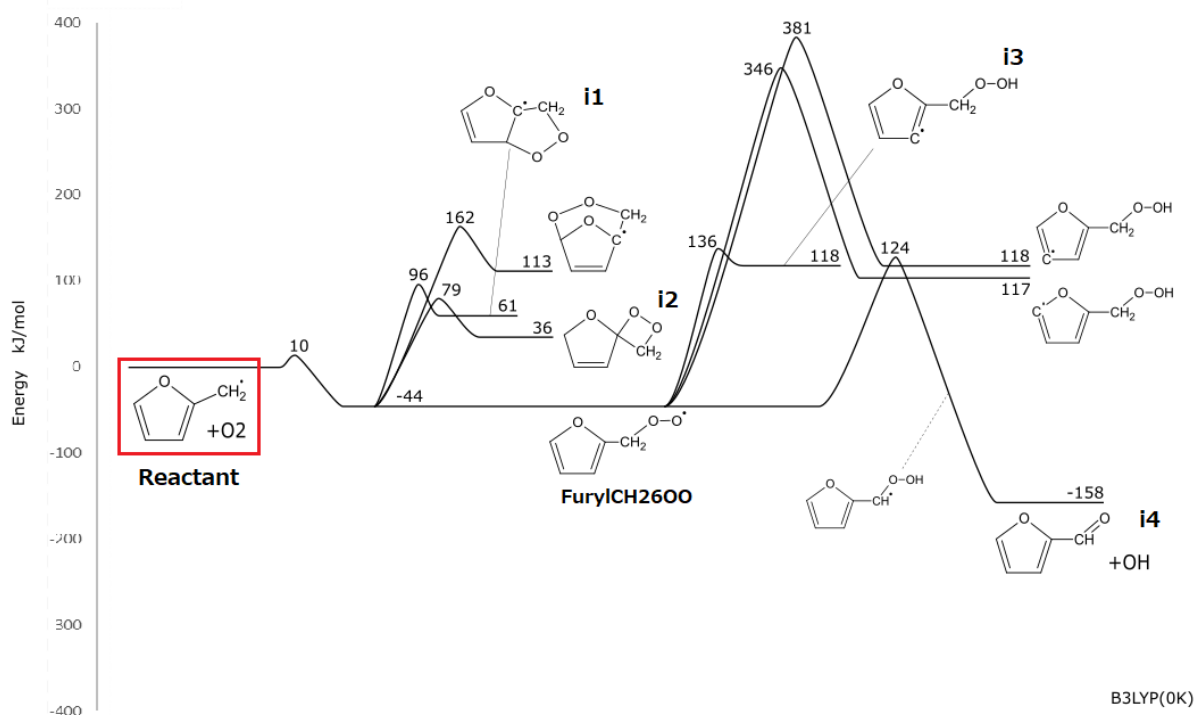


Fig.4.6 FurylCH<sub>2</sub>OO 後続反応

分子内付加反応によって四員環を形成する i2 が最も反応障壁が低く, 主要な中間生成物であることが確認された. その他にも五員環を形成する i1 も比較的反応障壁が低い. また, 分子内引抜反応ではペルオキシラジカルによって水素が引き抜かれる i3 が主要な中間生成物であることがわかった. i4 は水素引抜反応の後直ちに OH ラジカルが解離する. それ以外の中間生成物が生成する反



応は系に対してあまり寄与しないと考えられる.よって取り上げた4種類の間中生成物に対して更に後続反応を検討し,主要な生成物に至る反応経路の探索を行った.

## b) 分子内付加反応

FurylCH2600の後続反応のうち,分子内付加反応によって生成される中間生成物 i1,i2 の後続反応を Fig4.7 と Fig4.8 に示す.主要な生成物にはPを用いて添え字を与えている.

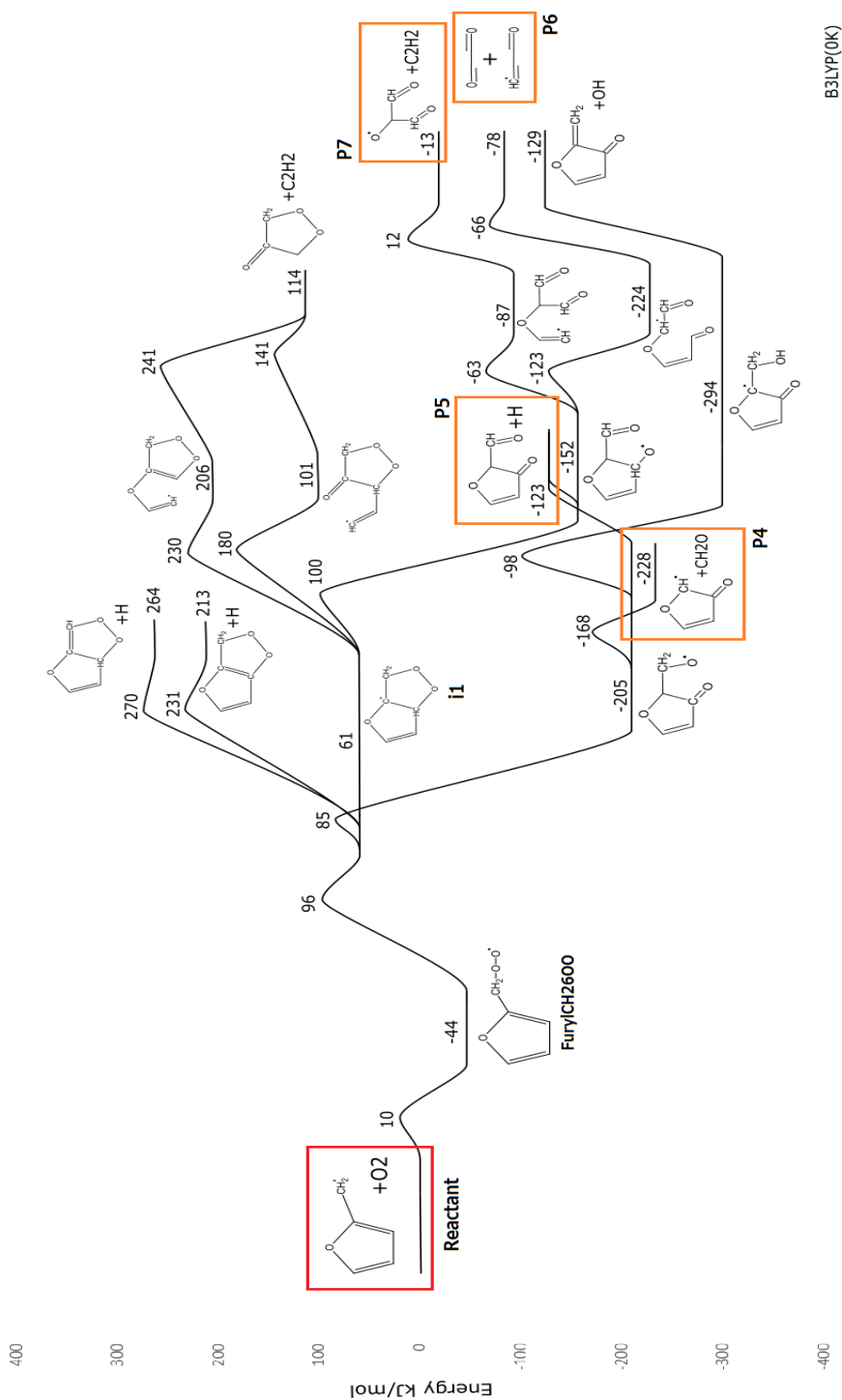


Fig.4.7 i1 後続反応



i1 の後続反応では 8 種類の生成物が確認された。i1 で五員環を形成したのち、形成した五員環の開環を経てホルムアルデヒドが解離する P4 への反応比較的優位であることが確認された。この反応では生成物としてフラン-2-オラートが生成する。その他の反応では P4 と同様に形成した五員環が開環した後に水素原子が解離する P5 の反応や、グリオキサルと 3-オキソ-1-プロベニルラジカルが生成する P6 の反応も比較的優位であることが確認された。また、アセチレンが生成する反応も確認された。

次に i2 の後続反応を見ていく。形成した四員環が開き、フラン-1-オラートとホルムアルデヒドが生成する P1 の反応は FurrylCH26OO の後続反応の中で最も反応速度定数が高く、最も優位な反応であることが解き明かされた。また、1,4-ジオキソ-2-ブテニルラジカルとホルムアルデヒドが生成する反応 P2 も比較的優位であることが確認された。更に、五員環が開環した後に水素が解離する反応 P3 も確認された。

### c) 分子内水素引抜反応

次に分子内水素引抜反応ののちに生成された中間生成物である i3,i4 の後続反応を Fig4.9 に示す。

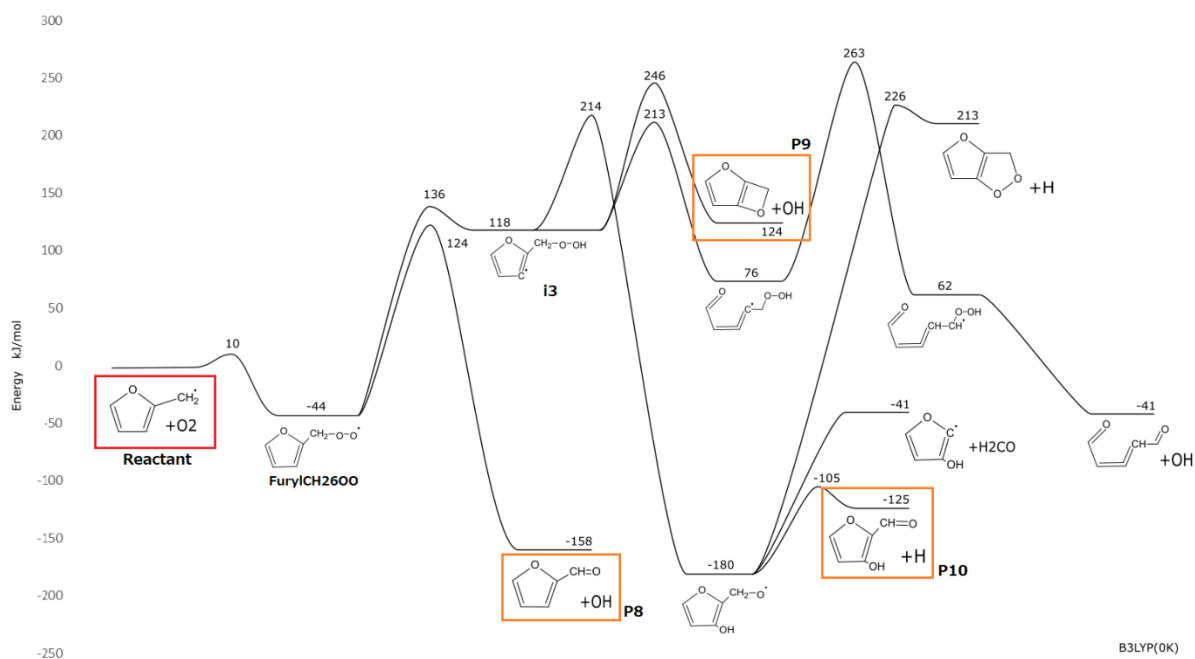


Fig.4.9 i3,i4 後続反応

P8 は Fig4.6 で i4 と示したものである。ペルオキシラジカルの位置に水素が移動したのち直ちに OH ラジカルが解離し、フルフルールが生成する反応である。i3 の後続反応はどれも反応障壁が高く、優位な反応ではないことが判明した。

#### d) 反応速度定数

Fig4.10 に furylCH<sub>2</sub>OO の後続反応について,主要な生成物の反応速度定数を示す.エンジン筒内の温度領域を考慮し,400K から 4000K までの範囲で算出を行った.最大温度である 4000Kにおいて,最も反応速度定数の値が大きい反応経路から,1000 分の一の値の反応経路までを主要な生成物とした.

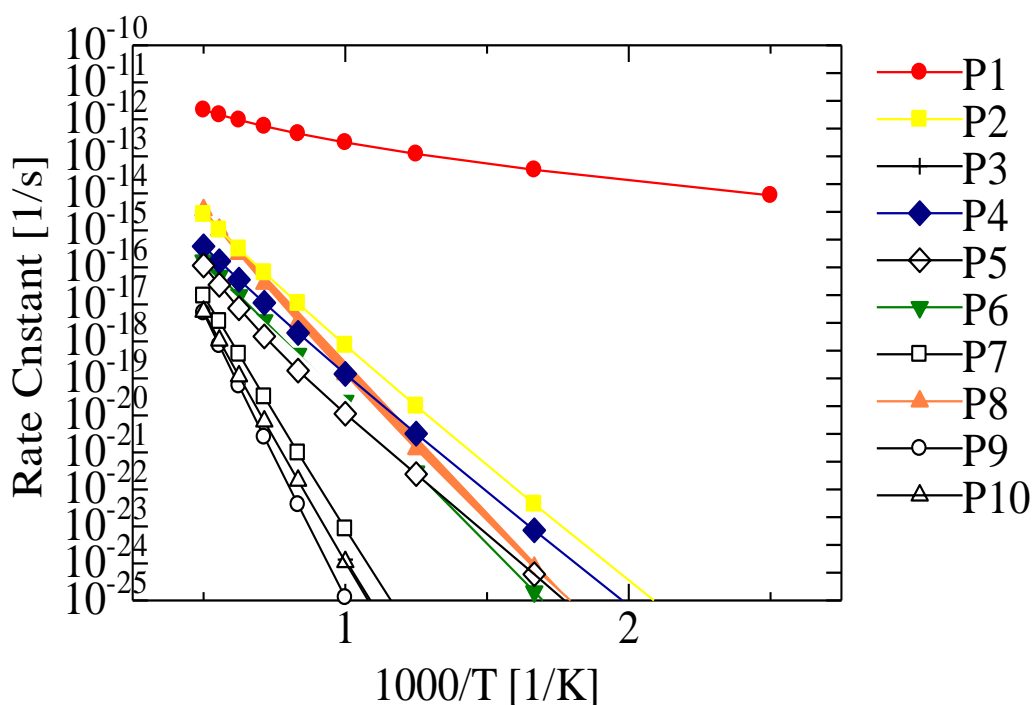


Fig.4.10 FurylCH<sub>2</sub>OO 後続反応の反応速度定数

フラン-1-オラートとホルムアルデヒドが生成する反応である P1 が全温度域において最も反応速度定数大きいという結果となった.その他の反応ではどの反応も高温域では比較的拮抗しているという結果となったが,その中でも 4 員環形成ののちに 1,4-ジオキソ-2-ブテニルラジカルとホルムアルデヒドが生成する反応である P2 とフルフラールが生成する P8 の反応は比較的優勢な反応である.P7,P9,P10 の反応は他の反応に比べると反応速度定数が小さく,劣勢であることが確認された.

## 4.2.2 FurylCH25OO

### a) FurylCH25OO 後続反応

次に FurylCH25OO の後続反応について検討を行う。FurylCH26OO と同様, Fig.4.11 に FurylCH25OO の後続反応について, 一素反応後の中間生成物をエネルギーダイアグラムに示す。主要な中間生成物には添え字 *i* を与えている。

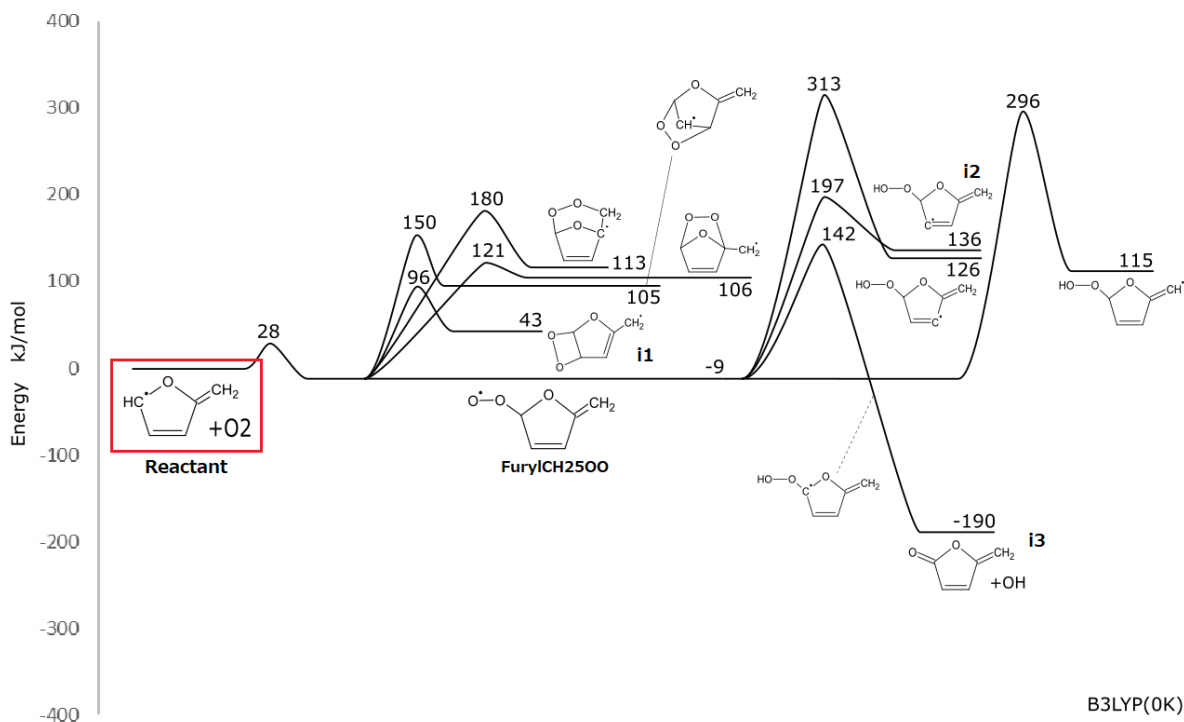


Fig.4.11 FurylCH25OO 後続反応

後続反応では分子内付加反応で4種, 分子内水素引抜反応で4種の合計8種の中間生成物が確認された。分子内付加反応では酸素が再結合した炭素に隣接する炭素にラジカル位が付加して4員環を形成する *i*1 が主要な中間生成物であることが示唆された。分子内水素引抜反応では酸素が再結合した炭素に隣接する炭素位から水素がラジカル位によって引き抜かれる *i*2 や, 酸素が再結合した炭素位から水素が引き抜かれ直ちにOHラジカルが解離する *i*3 などが主要な中間生成物であることが判明した。よって本研究ではこれらの後続反応について検討を行い, 主要な反応経路を特定した。

### b) 分子内付加反応

FurylCH25OO の後続反応のうち, 分子内付加反応による中間生成物 *i*1 の後続反応をエネルギーダイアグラムを用いて Fig.4.12 に示す。



最終的な生成物は 15 種類確認された。i1 の後続反応の中で最も優位な反応は四員環形成ののちに五員環が開環し、最終的にブタ-2,3-ジエナルと CHO2 である P1 が生成する反応であった。これには 2 種類の反応過程が確認された。優位な反応である要因として i1 の酸素同士の単結合が切れる素反応がエネルギー障壁が低いことが大きく影響していると考えられる。ここで生成するブタ-2,3-ジエナルは furan の熱分解の主要な生成物であることが既存の研究で確認されており、のちにプロパルギルと HCO に分解する反応などがある。その他に優位な反応として、i1 ののちに水素引抜反応を経て四員環と五員環が同時に開環するなどして生成する P5, P6 である。これもやはり酸素同士の単結合が切れる素反応のエネルギー障壁が大変低いことが大きく影響していると考えられる。どちらも生成物としてケテンが確認されている。その他に代表的な反応として P1 と同様に形成した四員環が酸素同士の結合が解離することによって開環し、分子内水素引抜反応を経て 1-ブタトリエノールと CHO2 が生成する P2 が確認された。また、同様な過程を経て反応する P3, P4 も確認されたが i1 の後続反応の中では比較的劣勢な反応であった。

### c) 分子内水素引抜反応

次に FurylCH<sub>2</sub>OO の後続反応ののち、水素引抜反応による中間生成物 i2, i3 の後続反応を Fig4.13 に示す。

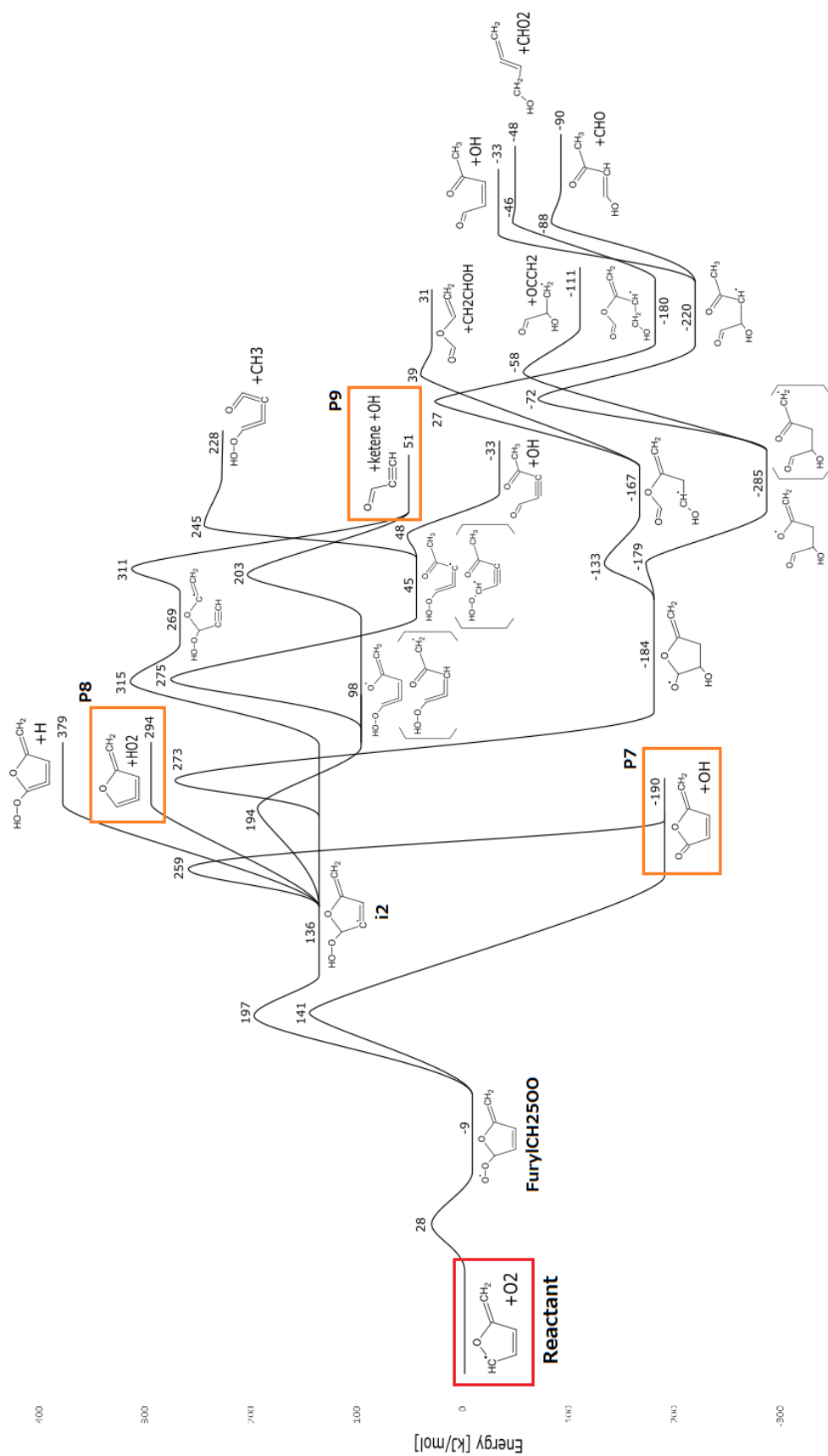


Fig.4.13 i2,i3 後続反応



i2,i3 の後続反応の生成物は最終的に 10 種類確認された。Fig4.13 で P7 と示されている生成物は Fig4.11 で i3 と示したものである。酸素が再結合した炭素位から水素がラジカル位によって引き抜かれたのち直ちに OH ラジカルが解離する反応である。この反応は FurylCH25OO の後続反応の中で最も優位な反応であることが明らかとなった。また,HO2 ラジカルが解離する P8 も比較的優位な反応として存在する。その他に五員環が開環し,プロピオールアルデヒドとケテン,OH に分解する反応も確認された

#### d)反応速度定数

FurylCH25OO の後続反応のうち,主要な生成物の反応速度定数を示す。FurylCH26OO の時と同様,エンジン筒内の温度領域を考慮し,400K から 4000K までの範囲で算出を行った。最大温度である 4000K において,最も反応速度定数の値が大きい反応経路から,1000 分の一の値の反応経路までを主要な生成物とした。Fig4.14 には全温度域に対する反応速度定数を,Fig4.15 には 1000K 以上の高温側での反応速度定数をそれぞれ示す。

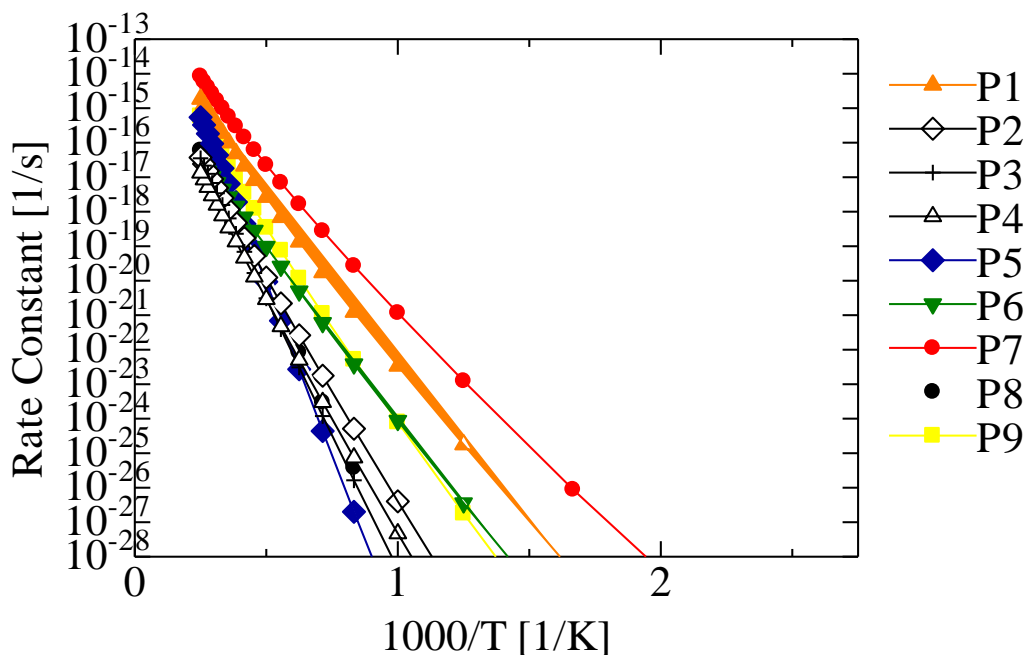


Fig.4.14 FurylCH25OO 後続反応の反応速度定数(全温度域)

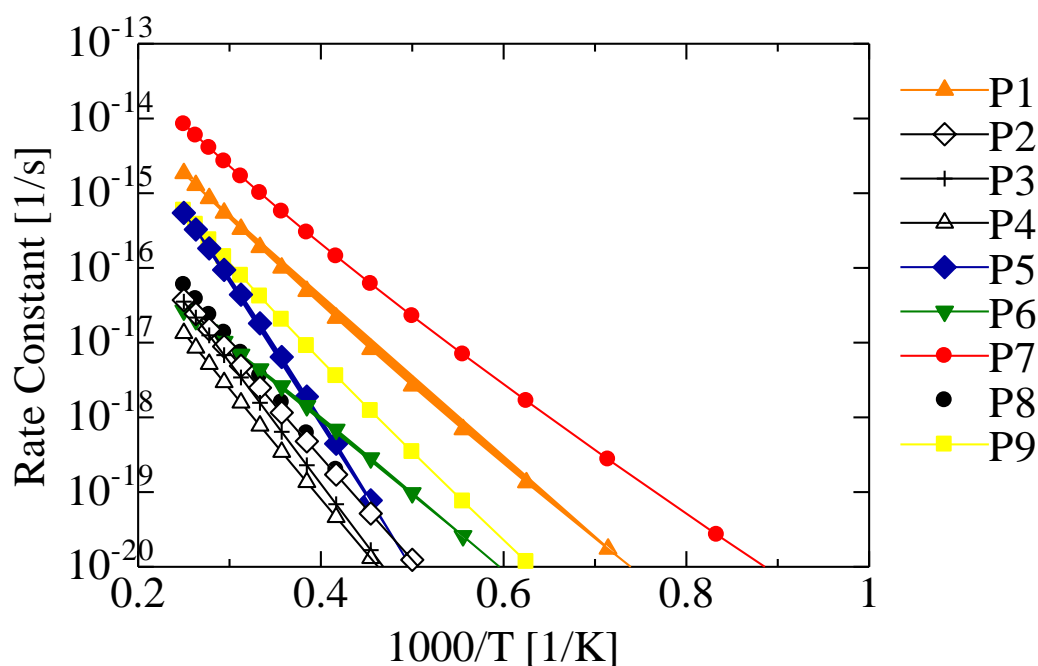


Fig.4.15 FurylCH25OO 後続反応の反応速度定数(高温領域)

Fig4.14 を見てみると全温度域においてフルフリルラジカルが酸素と再結合ののち分子内水素引抜反応を経て生成する P7 の反応が最も反応速度定数が大きいことがわかる.その次に優勢な反応としては酸素と再結合反応を起こしたのち分子内付加反応を経てブタ-2,3-ジエナルと CHO2 が生成する反応である P1 が挙げられる.これは酸素同士の結合が切れる反応が反応障壁面比較的 low, 生成する中間生成物が安定している化学種であることが大きな要因として考えられる.上記 2 種類の反応以外の反応は全温度域で拮抗しているという結果となった.

Fig4.15 で高温側の反応速度定数をみていく.1000K までの温度域ではケテンなどが生成する P6 とプロピオールアルデヒドとケテン,OH が生成する反応である P9 が拮抗しているがそれ以上の温度域では P9 の方が優位となることがわかる.特に 4000K の高温では P1 の反応に迫るほどである.また,ケテンなどが生成する反応 P8 は低温側では反応速度定数が非常に低く,系全体に及ぼす影響は大変低い,温度に比例し反応速度定数は大きくなり,3000K より高い温度域では前述の P9 に拮抗するほどであった.

### 4.3 詳細反応機構の修正と評価

#### a) 詳細反応機構の修正

以上で探索し,新たに発見したフルフリルラジカルの熱分解反応と酸素との再結合反応の新反応経路を既存の反応機構に追加した.追加した反応としては繊維状態理論に基づいて計算した反応速度定数を比較し,主要な反応と判断したものである.以下に追加した反応の反応速度定数の修正アレニウス式(4.1)の各パラメーターを示す.これは計算理論の章で示したアレニウス式(2.83)に対し,より広い温度範囲で近似のよい式として一般的に広く用いられる式である.

$$k_r = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Table4.1 に追加した反応と修正アレニウス式における各パラメーターを示す.パラメーターの決定は算出した反応速度定数に重回帰分析を用いた.(a)には熱分解に関する反応を,(b)には FurylCH<sub>2</sub>6OO に関する反応を,(c)には FurylCH<sub>2</sub>5OO に関する反応をそれぞれ示す.ここで示されている表記とその構造式との対応に関しては後述の補遺の章を参照したい.

Table4.1 追加した反応式と修正アレニウスの各パラメーター

(a)熱分解

Reaction	A	b	Ea [kJ/mol]
OCHCHCHCCH <sub>2</sub> =tC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +HCO	4.29E+09	1.15	4.67E+04
OCHCHCHCCH <sub>2</sub> =OCCHCHCCH <sub>2</sub> +H	1.77E+12	0.71	3.39E+05
OCHCHCHCCH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CCCCH <sub>2</sub> +OH	7.17E+10	0.81	6.81E+04

## (b) furylCH26OO

Reaction	A	b	Ea [kJ/mol]
furylCH2+O2=furylCH26OO	1.43E+04	2.43	1.40E+03
furylCH26OO=furylCHO+OH	7.85E+07	1.38	3.70E+04
furylCH26OO=OdCCdCCJdO+CH2O	4.99E+12	-0.20	3.38E+04
furylCH26OO=furyl2o+CH2O	2.84E+12	-0.08	9.11E+03
furylCH26OO=furyl3o+CH2O	6.60E+13	-0.79	3.42E+04
furylCH26OO=CJdCCdO+CHOCHOa	9.07E+21	-3.03	4.43E+04
furylCH26OO=furylCHO3O+H	9.13E+04	1.69	3.26E+04
furylCH26OO=OdCCdCC(O)CdO+H	8.79E+10	0.33	5.69E+04
furylCH26OO=OdCdCCdCO+HCO	5.28E+09	0.40	5.14E+04
furylCH26OO=OdCC(OJ)CdO+C2H2	2.38E+21	-2.53	6.38E+04
furylCH26OO=furyl4R+OH	1.66E+14	-0.24	7.14E+04
furylCH26OO=furylCH23O+OH	4.12E+08	0.45	4.57E+04
furylCH26OO=furylCHO3OH+H	7.55E+12	-0.12	6.24E+04

## (c) furylCH25OO

Reaction	A	b	Ea [kJ/mol]
furylCH2+O2=furylCH25OO	5.12E+03	2.46	5.64E+03
furylCH25OO=OdCCtC+CH2CO+OH	1.92E+09	0.93	4.68E+04
furylCH25OO=furylCH24Ha+HO2	1.47E+17	-1.11	7.25E+04
furylCH25OO=furylCH25O+OH	1.54E+09	1.08	3.40E+04
furylCH25OO=CH2CCHCHO+CHO2-	3.38E+10	0.63	4.10E+04
furylCH25OO=CHCCH2CHO+CHO2-	2.80E+06	1.41	5.51E+04
furylCH25OO=CdCdCdCO+CHO2-	3.71E+09	0.65	5.47E+04
furylCH25OO=OdCOC(CtC)dC+OH	1.87E+13	-0.16	6.95E+04
furylCH25OO=OdCOCJdC+CH2CO	2.34E-48	16.69	2.48E+04
furylCH25OO=OdCC(dO)CJ+CH2CO	3.74E+13	-0.64	4.43E+04

## b) 着火遅れ期間による詳細反応機構の評価

詳細反応機構の修正を行い,その評価を Chemkin Pro 19.0 による着火遅れ期間の計算によって行った.計算条件として当量比 0.5 のメチルフランと空気混合気とし,初期圧力を 2atm と 25atm とした.Fig4.16 に定容断熱着火遅れ期間のアレニウスプロットを示す.横軸は温度の逆数,縦軸は着火遅れ時間の自然対数をとったものである.(a)が 2atm,(b)が 25atm である.どちらも灰色実線が修正前,赤実線が本研究での修正後,黒プロット点は上智大学の寺坂先生らによって測定された

20) 衝撃波管を用いた実験結果である。

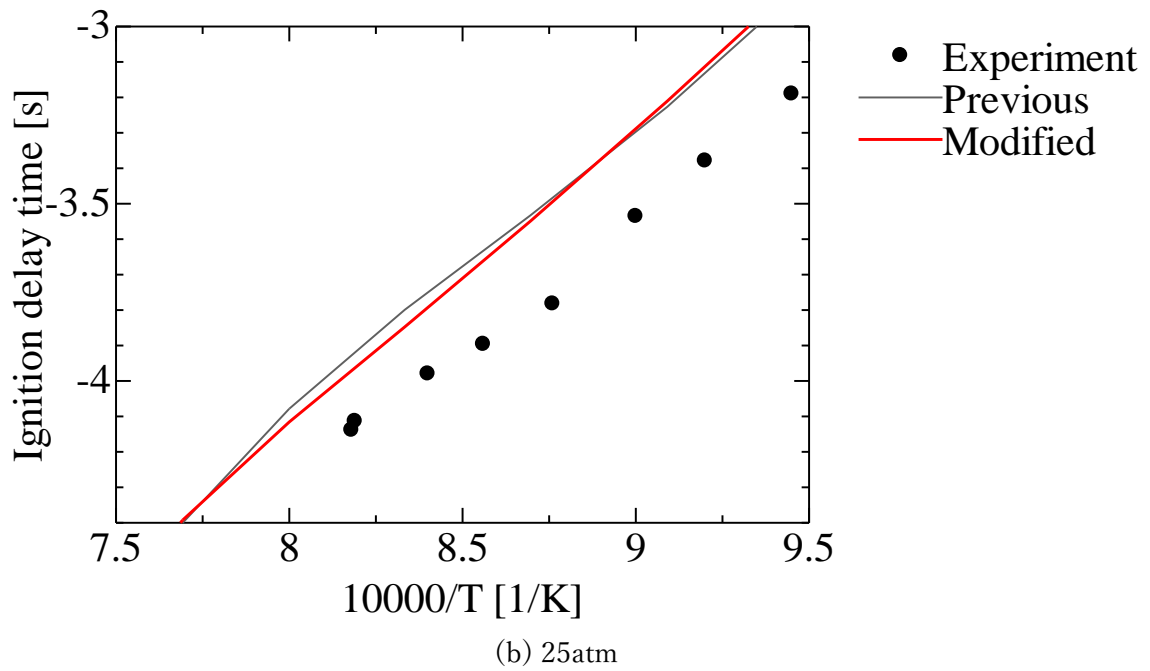
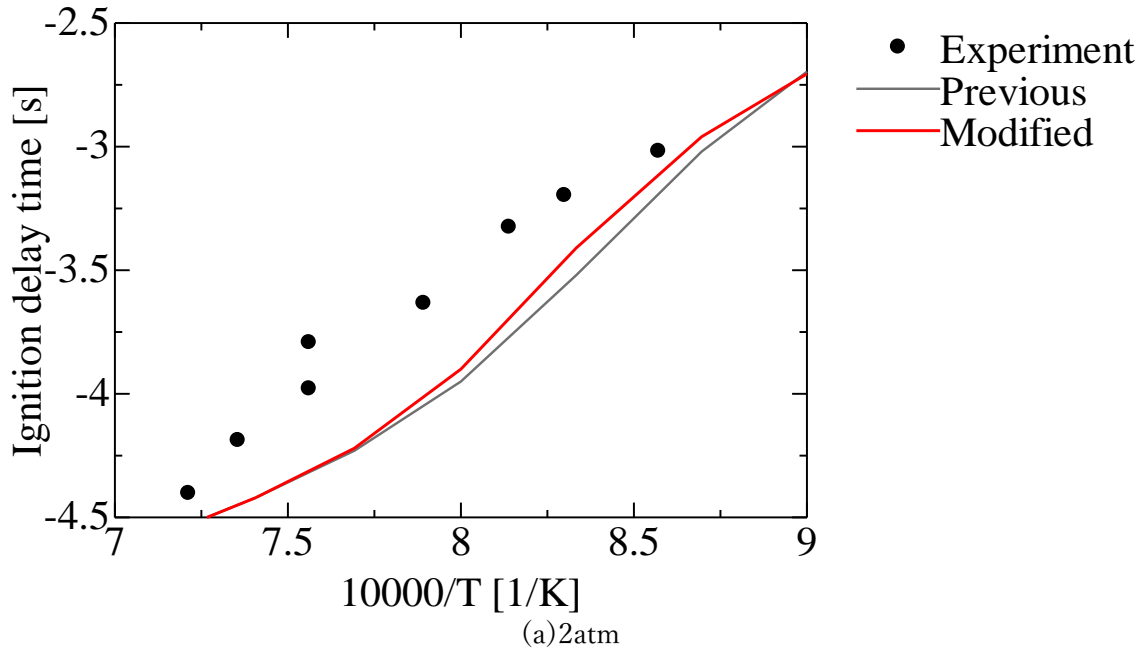


Fig.4.16 メチルフランの着火遅れ期間

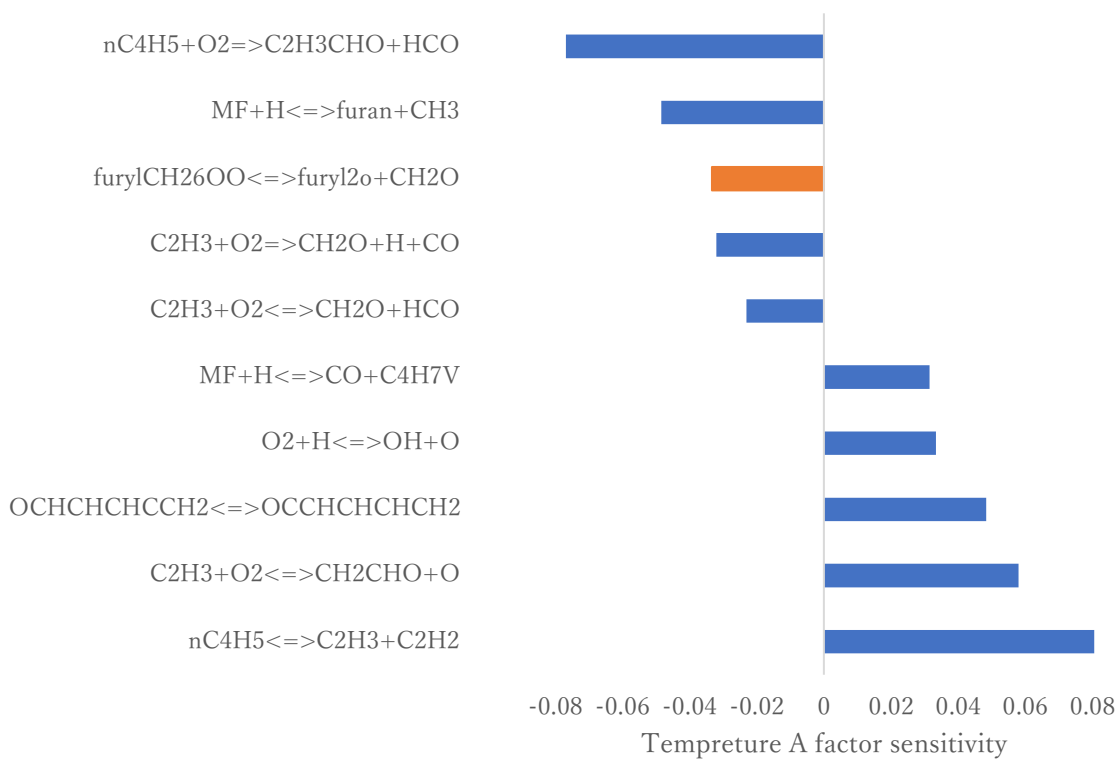
2atm では 1100K から 1300K の間で実験値の再現性が向上し,着火遅れ期間が長くなるという結果となった.修正前の詳細反応機構で計算した着火遅れ期間との乖離は 1200K で最大となった.この範囲外では大きな変化は見られなかった.

25atm でも同様におおよそ 1100K から 1300K の間で再現性が向上したが,2atm ほど大きな変化はみられなかった.こちらは 2atm の時とは異なり,修正後の方が着火遅れ時間は短くなった.また,1000K より低い温度域では修正前より着火遅れ期間が長くなり実験値からより遠ざかるという結果となった.

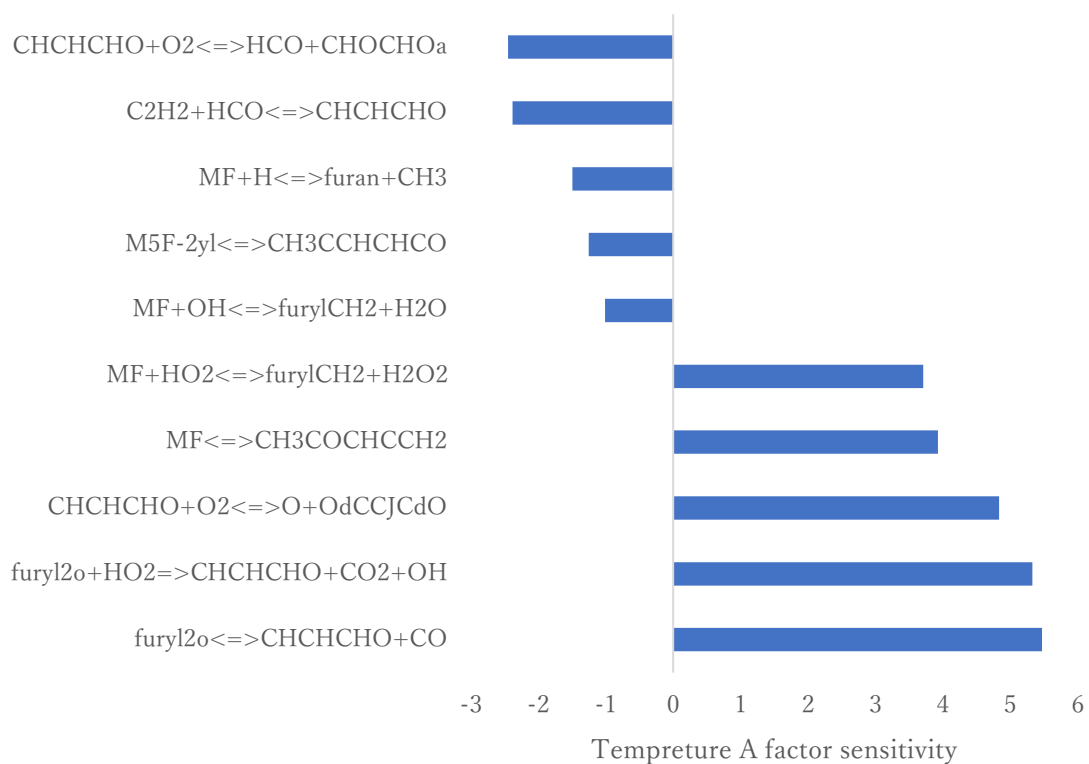
### c) 感度解析による考察

詳細反応機構の修正前と修正後の着火遅れ期間の計算結果で差が生じた考察を行う.また,全体として着火遅れ期間に大きく影響を及ぼす反応についても解明する.

おいて最も乖離が大きい 1200K において,温度に対する感度解析を行った.今回の条件の場合,これは着火に対する感度と捉えることができる.即ち感度が正の場合は対象の反応の反応速度定数が増加すると着火遅れ期間は短くなり,負の場合は長くなるという事である.Fig4.17 に感度解析の結果を示す.温度は前述の通り 1200K である.(a)は 2atm,(b)は 25atm である.



(a) 2atm

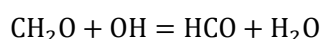


(b) 25atm

Fig.4.17 1200K におけ温度に対する感度解析

(a),(b)ともに温度に関する感度が正のものと負のものに対して絶対値上位5位を示している.

(a)から見ていくと、本研究で新たに追加した.furylCH<sub>2</sub>6OOの後続反応が一つ確認された.Fig4.17ではオレンジ色で示している.ここで発生するホルムアルデヒドは安定した化学種であり,アルカンの低温酸化反応の連鎖分岐反応の過程で発生するOHラジカルと反応することがよく知られている.これらの反応は前述のとおりメチルフランがアンチノック剤として働くことを説明していると考えられる.また,系全体として着火遅れ期間に大きく影響する化学種としてはnC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>と示される1,3-ブタジエニルラジカルがある.この化学種は前述のとおり,furylCH<sub>2</sub>の熱分解反応の主要な生成物の一つである.1,3-ブタジエニルラジカルが関与する反応として高い負の感度を示す,酸素と結合しアルデヒドの一種であるアクロレインが生成する反応がある.アクロレインは安定した中間生成物であり,のちにOHと反応してH<sub>2</sub>Oを生成する反応に繋がる.よってラジカルを減らす連鎖停止反応を促進さえ,反応を抑制する働きをする.これと競合する反応として1,3-ブタジエニルラジカルが熱分解反応を起こし,アセチレンとC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>を生成する反応がある.これは高い正の感度を示している.本反応の中間生成物であるC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>は活性な化学種であり,酸素と結合して更なる連鎖分岐反応に繋がる酸素ラジカルを生成する.よってこの化学種は反応を促進させるものとして系に影響を及ぼす.また,これらの反応の特徴としてアルデヒド類が生成するという点がある.これがアンチノック剤の一助となっていると考えられる.即ち,ガソリンに添加することにより,これら反応で発生したアルデヒド類がアルカンの低温酸化反応の過程で発生するOHラジカルを消費することで連鎖分岐反応を阻害していると考えられる,以下にOHラジカルとアルデヒド類の反応の一例を示す.これらの反応によって着火遅れ期間を大きくする働きがあると思われる.



(b)では25atmにおける温度に対する感度解析の結果を示している.(a)と同様,感度が正負のそれぞれに対して絶対値の上位5つを抜粋している.こちらでは本研究で追加した反応は影響が小さいという結果となった.追加した反応のうち最も絶対値が大きなもの2atmの時に確認されたfurylCh<sub>2</sub>6OOの分解によってfuryl<sub>2</sub>oとホルムアルデヒドが生成する反応なのであったがその値は0.178と非常に小さな値であった.しかし,その反応で生成される化学種であるfuryl<sub>2</sub>oが関与する反応2つが非常に大きな感度を示していることがわかる.どちらも正の高い感度を示しており,反応を促進させる反応である.生成物にCHCHCHOがあり,それらが酸素と再結合する反応も感度の絶対値が大きく,系全体として影響が大きいことがわかる.以上より,本研究で追加した反応そのものの感度は小さいが,それに関わる化学種の反応が影響力が大きいためにより,着火遅れ期間にも変化が生じたと考えられる.



## 5 結論

本研究ではバイオ燃料の一種であり,アンチノック剤としても注目されているメチルフランの熱分解と酸素との再結合反応について,量子化学計算を用いて反応経路の探索を行い,反応速度定数を算出した.優位と特定された素反応を既存の詳細反応機構に追加し,着火遅れ期間の計算を0次元モデルを用いて行うことで追加した反応の影響を検討,評価した.結果,以下の結論を得た.

1. 過去に例がないメチルフランと酸素との再結合反応の後続反応を探索することで新たに多数の反応経路を特定した.
2. 反応速度定数の算出から新たに発見した素反応のうち,フラン-1-オラートとホルムアルデヒドが生成する反応など,優位な素反応を特定した.
3. 新たに優位と特定した23の素反応と,熱分解で新たに発見した3の素反応を既存の反応機構に組み込むことにより,0次元モデルによる着火遅れ期間の計算結果は既存のそれと比べ実験値の再現性が向上した.

## 6 謝辞

本研究遂行にあたり、多くの皆様にご指導・ご協力頂きましたこと、心より感謝申し上げます。

指導教官として何度も相談に乗って頂き、多大な助言を賜りました三好明教授には感謝してもきれません。先生のご指導の下、研究を進めることで新たな知見を広げることの楽しさ、困難な中にも達成感を何度も味わうことができ、大変有意義な研究生活を過ごすことができました。院進後は就職活動やコロナウイルスの影響で大学にも十分来ることができない中、オンラインでサポートしていただき、時には厳しく、時には優しく言葉をかけてくださいました。研究のみならず課外活動も充実して行うことができ、成長することができたと感じています。ありがとうございます。

そして副査としてご教授いただいた下栗大右准教授にも感謝申し上げます。学部生の時には燃焼や化学反応について専門的な知識理解のため勉強会を企画していただき、時には社会人の方を招いての講義を開いてくださいました。ただ研究を行うのみではなく、実用化に向けた歩みやそこでの問題を知ることができました。心から感謝申し上げます。

そして、ソフトウェアの使用法や研究に付き合ってくださいました村田先輩や久保先輩には感謝の念が絶えません。久保先輩には研究以外にも様々な相談に乗っていただき、本当に身の詰まった日々を過ごすことができました。感謝いたします。また、本研究遂行にあたり実験データをご提供くださいました上智大学の寺坂先生とその研究グループにも感謝いたします。同期として学部生から3年間共に研究を進めてくれた片山君、黒川君、藤田君、石橋君、チェンさんとは、日々互いに支えあいながら研究を進めることができ、楽しい3年間にすることができました。ありがとうございます。

最後に、遠い地からここまで精神的にも経済的にも多くの支援をいただいた家族に感謝の意を表して謝辞と致します。

山中 凜平

## 7 参考文献

- 1) 気象庁.”世界の年平均気温”.2021-12-22  
[https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an\\_wld.html](https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/temp/an_wld.html)(参照 2022-01-06)
- 2) British Petroleum Energy Outlook (2017)
- 3) Yuriy roman-Leshkov at al : Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, Nature, Vol.447, (2007) pp.982-985
- 4) 大友光彰 他 : フラン類の点火が自着火におよびノックに及ぼす影響,自動車機械学会論文集,Vol.77(2011),pp1259-1268
- 5) Baptiste Sirjean at al : Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran, American Chemical Society, Vol117(2013), pp1371-1392
- 6) Luc-Sy Tran at al : Combustion chemistry and flame structure of furan group biofuels using molecular-beam mass spectrometry and gas chromatography, Combustion and flame, Vol.161(2014), pp766-779
- 7) Heywood, J.B. : Internal Combustion Engine Fundamentals(2014), McGraw-Hill Education
- 8) 松村幸彦,遠藤琢磨 共著 : 熱力学(2015),朝倉出版
- 9) 三好明 : 燃焼の反応機構と反応素過程-(1)概要,日本燃焼学会誌, Vol.60(2018), pp41-48
- 10) 横尾望 : 自動車用火花点火エンジンにおけるノッキング指標に関する研究,自動車技術会論文集,Vol50(2019),731-736
- 11) 磯部直澄 他 : 新規バイオ燃料候補であるフラン類の自着火特性,自動車技術会論文集,Vol.45(2014),pp229-234
- 12) Hayder A.Alalwan at al : Promising evolution of biofuel generations.Subject review, Renewable Energy Focus, Vol.28(2019),pp127-139
- 13) James B. Foresman ・ Aileen Frisch, 田崎健三(訳) : 電子構造論による化学の探求(1998),

gaussian社

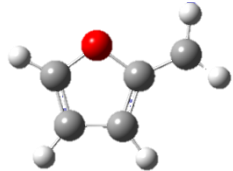
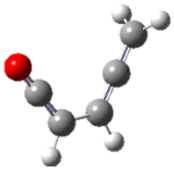
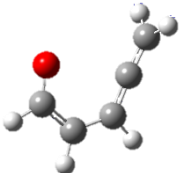
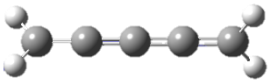
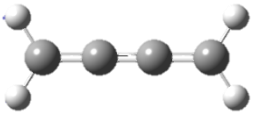
- 14) 武次徹也,平尾公彦 共著 : 早わかり分子軌道法(2003), 裳華房, pp14-15,36-63,70-88,96-101
- 15) 中嶋隆人 著 : 量子化学-分子軌道法理解のために-(2009),裳華房, pp123-129
- 16) Peter Atkins・Julio de Paula,千原秀昭・稲葉章(訳) : アトキンス物理化学要論 第 6 版 (2016), 東京化学同人,pp244-248
- 17) 三好明 著 : 物理化学 III:分子分光光学と分子統計熱力学(2015),丸善出版, pp63-68
- 18) A.Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m7, available from the author. <http://akrmys.com/gpop/>(参照 2022-01-09)
- 19) Chemkin Pro 2019 R2, ANSYS, Inc. :San Diego, 2018.
- 20) 寺坂典 他 : 複合添加剤によるガソリン自着火制御, 第 58 回燃焼シンポジウム, 2020/12/2-12/4

## 8 補遺

本章では結果の章において新たに追加した反応式に關与する化学種について、その名称と構造式を示す。炭素を灰色、水素を白色、酸素を赤色として構造を表している。なお、化学種名から明らかに構造がわかる化学種については本章では取り扱わない。

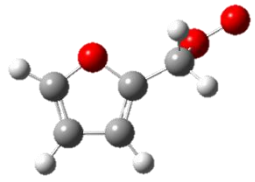
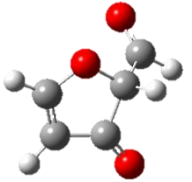
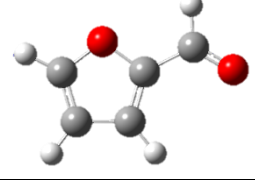
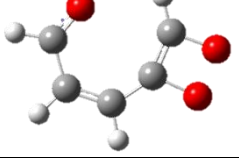
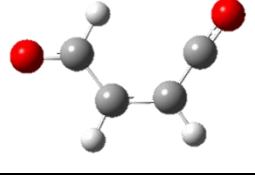
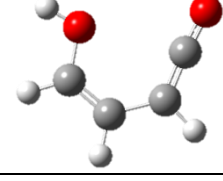
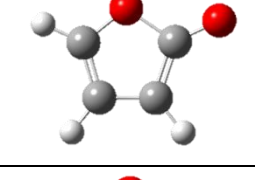
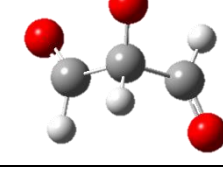
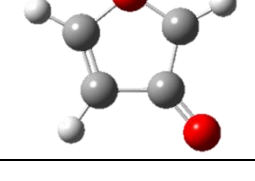
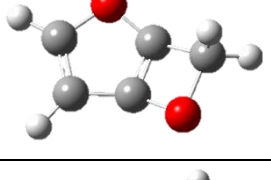
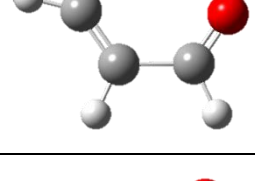
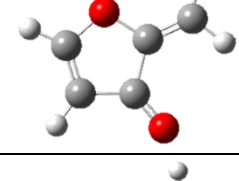
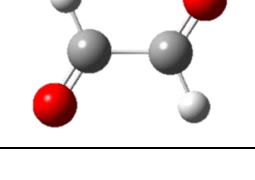
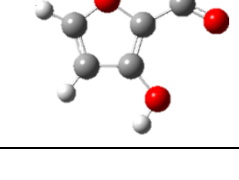
### a) 熱分解反応

Table8.1 熱分解に關与する化学種と構造

Chemical species	Structure	Chemical species	Structure
furylCH <sub>2</sub>		OCCHCHCCH <sub>2</sub>	
OCHCHCHCCH <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> CCCCH <sub>2</sub>	
tC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>			

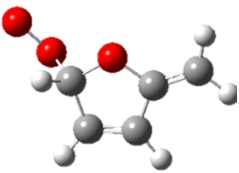
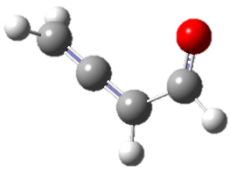
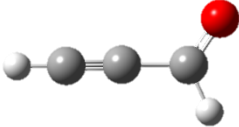
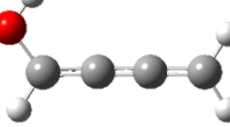
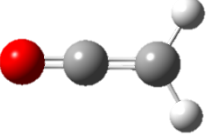
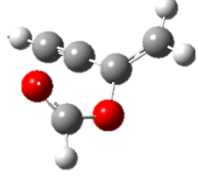
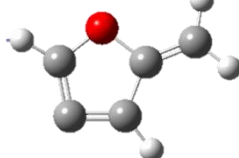
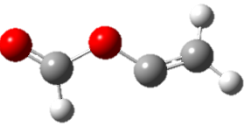
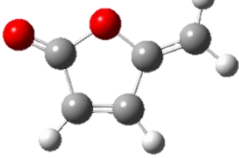
b) furylCH26OO

Table8.2 furylCH26OO とその後続反応に関与する化学種と構造

Chemical species	Structure	Chemical species	Structure
furylCH26OO		furylCHO3O	
furylCHO		OdCCdCC(O)CdO	
OdCCdCCJdO		OdCdCCdCO	
furyl2o		OdCC(OJ)CdO	
furyl3o		furyl4R	
CJdCCdO		furylCH23O	
CHOCHOa		furylCHO3OH	

c) furylCH25OO

Table8.3 furylCH25OO とその後続反応に関与する化学種と構造

Chemical species	Structure	Chemical species	Structure
furylCH25OO		CH2CCHCHO	
OdCCtC		CdCdCdCO	
CH2CO		OdCOC(CtC)dC	
furylCH24Ha		OdCOCJdC	
furylCH25O		OdCC(dO)CJ	