

## 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

<sup>1</sup>北大院・総化, <sup>2</sup>北大院・理

○恒川佳諒<sup>1</sup>, 前田理<sup>2</sup>

### Elementary Reaction Path Search of Hydrogen and Hydrocarbon Combustion by Quantum Chemical Calculation

○Yoshiaki Tsunekawa<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

#### 【Abstract】

Understanding reaction mechanisms of combustion is important for improving combustion efficiency of engine or reducing emission of air pollutant from combustion, and so on. Combustion is composed of many elementary reactions. For example, combustion of hydrogen is described by 20 elementary reactions involving 8 species<sup>[1]</sup>. The number of elementary reaction increases exponentially as the number of atom increases, so automatic search method is needed. Thus, we applied the Artificial Force Induced Reaction (AFIR) method to the combustion system of hydrogen or hydrocarbon. Using this method, one can explore Potential Energy Surface (PES) automatically and systematically. After the path search by the AFIR method, we extracted atoms/molecules that are involved in bond rearrangement, and then, each reaction was converted into SMILES expression. Finally, representative pathway for each elementary reaction was obtained. We applied this method to hydrogen combustion ( $2\text{H}_2+2\text{O}_2$  system). PES was calculated at the UB3LYP/D95V level. As a result, we obtained 233 elementary reactions involving 13 species. This result is summarized in the reaction route map (shown in Fig. 1). We are going to discuss the details of analysis and the case of methane combustion, too, in the poster presentation.

#### 【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<sup>[1]</sup>。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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。

本研究では、人工力誘起反応法（AFIR法）を用いて、水素および炭化水素燃焼反応の素反応を、量子化学計算を用いて自動的に探索した。この手法を用いることで、計算者の恣意性を排除して、系統的、網羅的に反応経路を得ることができる。

#### 【方法（理論）】

ここでは、水素の燃焼反応を例に、計算および解析の方法を説明する。探索を行う反応系は、水素分子2分子と酸素分子2分子が存在する状態とした。酸素は完全燃焼

に必要な分子数よりも 1 分子余分に加えた。反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用い、計算レベルは UB3LYP/D95V とした。

探索では、与えられた反応系に対してフラグメントを自動的に定義し、それらの中に AFIR 法を適用することで反応経路を得た。得られた経路の先に見つかった新しい安定構造に対して、逐次的に AFIR 法を適用することで、完全燃焼までの反応経路を網羅的に探索した。

得られた探索結果から、結合組み換えが起こってい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ため、生成物と反応物を SMILES に変換し、反応の同一判定を行うことで、一つの素反応を代表する経路を決めた。

### 【結果・考察】

上で述べた水素の燃焼反応 ( $2\text{H}_2+2\text{O}_2$ ) に対する探索により得られた反応経路ネットワークを Fig. 1 に示した。安定な状態 (node; 図中の楕円) の数は 26 あり、それらをつなぐ経路 (edge; 図中の線) は 165 本存在している。図における色は、安定構造と遷移状態それぞれのエネルギーに対応している。図中には 13 の異なる化学種が存在し、オゾンや、酸素-酸素結合が連続して存在する構造も含まれている。これらの不安定で存在寿命が短いと考えられる化学種も含めて、系統的な反応経路自動探索を行うことができた。

この反応経路ネットワーク上から素反応を抽出した結果、233 の素反応を得た。

Fig. 1 中の一つの経路には、2 分子反応で進行するものの他に、3 分子反応で進行するものなど、異なる素反応が含まれているため、素反応の数 233 は、上で述べた経路の数 165 よりも多くなっている。3 分子以上が同時に反応する反応は、速度論的に起こりにくいと考えられるが、このような経路も含めて反応経路が網羅的に得られた。

同様の探索および解析をメタンの完全燃焼に対しても行った。当日は、解析手法の詳細に加え、炭化水素の燃焼機構も含めて報告する。

### 【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, **50**, 157, 182-191 (2009).

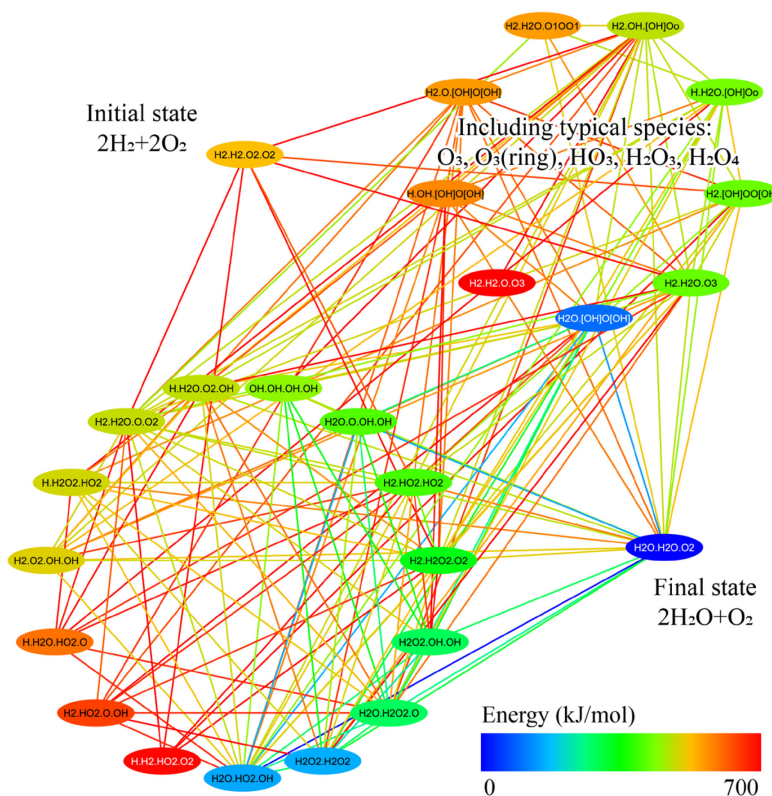


Fig. 1. Reaction route network of  $2\text{H}_2+2\text{O}_2$ . Colored by the energy of equilibrium structure and transition structure.