

0次元ノックモデルと Livengood-Wu 積分*

三好 明¹⁾

Zero-dimensional Knock Modeling and the Livengood-Wu Integral

Akira Miyoshi

Zero-dimensional analysis with detailed kinetic mechanisms has been performed to elucidate the underlying chemistry of the Livengood-Wu integral which has been used to predict and analyze the knocking phenomena in spark ignition engines. Its predictive potential was ascribed to be the similarity between the concentration of the "pertinent reaction product (x)" in the original concept and the simulated logarithmic total concentration of hydroperoxides, $\log[\text{total-OOH}]$. It was shown that the integral is a good indicator of ignition for periods before cool flames while the predictability significantly deteriorated for periods after cool flames.

KEY WORDS: Heat engine, Spark ignition engine, Combustion analysis, Chemical kinetic analysis (A1)

1. まえがき

ノッキングは、いうまでもなく火花点火 (SI) 機関の熱効率向上への障害の一つである。この現象は筒内火炎伝播によって圧縮されたエンドガス領域の自着火によって発生するが、自着火現象には炭化水素の低温酸化とよばれる反応機構が主要な役割を果たすことが知られている。その反応機構は複雑ではあるが、近年燃焼化学の進歩により、実用燃料の主要成分であるアルカン・シクロアルカン・アルケンの酸化反応機構は、混合気の自着火性について、ある程度の予測性能を持つようになっている⁽¹⁻⁵⁾。しかしながら実際のノッキング現象は火炎伝播や筒内流動が混合気に与える流体力学的な効果も強く反映するため、「ノック=自着火」という単純な図式でその本質を捉えることは困難であると考えられている。残念ながら現時点では、数千の化学種を含む反応機構を DNS (Direct Numerical Simulation) 法のような数値流体計算とともに筒内燃焼に用いることは困難であり、乱流モデルの開発とともに反応機構の簡略化手法にも大きな労力がさかれている。その一方でモデリングができたとしても、現象の本質を捉えることは容易でないことも明かになりつつある。詳細反応機構の側面から言えば、我々は反応機構という連立微分方程式の怪物をブラックボックスとしてではなく、燃焼や自着火現象を「理解する」ための道具として活用する必要性に迫られている。

ノッキングを、混合気自着火の観点から解釈する、単純化された概念が 1950 年代に Livengood と Wu⁽⁶⁾ によって提案さ

れており、Livengood-Wu 積分として知られている。着火は確率論的な現象ではなく、混合気を定容あるいは定圧条件に保った場合、着火遅れ時間 τ は同じ組成の混合気であれば、初期温度 T 、初期圧力 p のみの関数である。Livengood と Wu は急速圧縮機で測定されたガソリン-空気混合気の $\tau(T, p)$ を用いて、温度・圧力が時々刻々変化する内燃機関中のノック時期が次の単純な積分で表現されることを示した。

$$1 = \int_0^{t_{\text{ign}}} \frac{dt}{\tau(T, p)} \quad (1)$$

この温度・圧力領域の自着火が、複雑な連鎖反応によって支配されていることは、今日、良く知られた事実である。(1) 式の意味することは直観的であるが、こんな単純な理屈で、複雑な化学反応を表現できるはずがない、と切り捨てることも容易である。しかし、適切な $\tau(T, p)$ を用いれば Livengood-Wu 積分は精度よくノックを予測できることが知られており^(7,8)、詳細反応機構を用いた検証や検討が行われている^(9,10)。先行研究⁽¹⁰⁾では、冷炎後の期間が支配的な場合、Livengood-Wu 積分の表すものは、熱の蓄積、あるいはそれに比例する CO であることが示されている。しかし、冷炎前の期間が支配的な場合においても Livengood-Wu 積分が成立する事実⁽⁹⁾は未解明のまま残されている。

本研究は、(i) Livengood-Wu 積分の着火性予測性の化学反応論的な意味を考察すること、(ii) 数値計算による圧縮・膨張を経た混合気の着火遅れ時間と Livengood-Wu 積分値の比較検討を行うことで Livengood-Wu 積分の適用条件を明らかにすること、の二つを目的として行った。

2. 計算手法

0次元反応計算には Chemkin-II⁽¹¹⁾ パッケージとこれに含ま

* 2016 年 6 月 1 日受理。2016 年 5 月 26 日 自動車技術会春季学術講演会において発表。

1) 東京大学 (113-8656 文京区本郷 7-3-1)
(E-mail: miyoshi@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

れる senkin⁽¹²⁾ を改変したものを用いた。本研究で用いた PRF (*n*-ヘプタンとイソオクタン) の反応機構は KUCRS⁽²⁻⁵⁾ によって生成した。ただし、層流燃焼速度の再現性に問題があったため、Curran のグループのモデル^(13,14) に含まれる C₃-C₄ 不飽和化学種の反応を追加して用いた。

3. 連鎖着火

ここでは本研究の背景となる連鎖着火理論の概要を述べる。詳細は総説⁽¹⁵⁾ を参照されたい。高温かつ低圧の酸素-水素混合気体の着火では主に以下の3つの反応が支配的に進行する。



反応 (R1) は一つの活性種 (H) から二つの活性種 (OH と O) を生成する反応であり、連鎖分岐反応と呼ばれる。反応 (R2) も同様に連鎖分岐反応である。反応 (R3) は1つの活性種から1つの活性種を生成する連鎖成長反応である。3つの反応のいずれも連鎖担体を減らすことはなく、反応系全体では、連鎖担体を増やす分岐連鎖反応系を構成している。結果として何かのきっかけで連鎖担体が生成すれば、反応系は連鎖担体をネズミ算的に自己増殖して、いずれ着火する。同じことは微分方程式を用いて以下のように説明できる。

着火誘導期においては、温度、H₂ と O₂ の濃度は定数とみなすことができるので微分方程式は以下の形に書くことができる。

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (2)$$

$$\text{ただし } \mathbf{x} = \begin{pmatrix} [\text{H}] \\ [\text{O}] \\ [\text{OH}] \end{pmatrix}, \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix}$$

[H], [O], [OH] は順に H, O, OH の濃度, $r_1 = k_1[\text{O}_2]$, $r_2 = k_2[\text{H}_2]$, r_3

$= k_3[\text{H}_2]$, $k_1 - k_3$ は順に反応 (R1)–(R3) の速度定数である。この形の微分方程式は以下の形の一般解を持つ。ここで $\lambda_1 - \lambda_3$ は行列 \mathbf{A} の固有値である。

$$\mathbf{x} = \mathbf{c}_1 \exp(\lambda_1 t) + \mathbf{c}_2 \exp(\lambda_2 t) + \mathbf{c}_3 \exp(\lambda_3 t) \quad (3)$$

ここで $r_1 - r_3$ が正であることから行列 \mathbf{A} は必ず一つの正の固有値を持つので、(3) の解には発散項 ($\lambda > 0$) が存在することになる。活性種の濃度 \mathbf{x} は文字通り指数関数的に増大する。これが連鎖着火の意味するところである。ただしこれは高温・低圧の水素の着火について成立する議論であって、例えば水素エンジンのような燃焼条件での反応の様子は大きく異なるので注意されたい。

3.1 *n*-ヘプタンの着火

しかしながら意外なことに、炭化水素燃焼では内燃機関中で着火がおこるような温度・圧力領域において、本質的に同じことが起こっている。図 1a は *n*-ヘプタン/空気混合気の 20 atm, 714.3 K における着火誘導期中における活性種の濃度の時間変化を示す。低温酸化反応におけるほぼすべての活性種の対数モル分率は、時間に対して線形に増加していることがわかる。すなわち、活性種の濃度は時間に対して指数関数的に増大し、それが熱発生に無視できない大きさ ($10^{-3} - 10^{-2}$) になった時点で着火が起こる。着火の最後の段階では熱発生による反応の加速 (熱着火) も重要な要素であるが、本質的には連鎖着火現象であるということができる。

連鎖担体濃度の指数関数的な増大が本質的であることは図 1b のような計算からも明らかである。この計算は図 1a と同じ条件であるが、OH ラジカルを初期モル分率で 10^{-8} だけ添加している。着火前の反応の定常状態は頑健であるので OH ラジカルの濃度は直ちに定常状態になるが、ラジカル総濃度 (total radical) は保存されており、 10^{-8} から出発して、図 1a の場合よりも 1 ms 早く着火が起こっている。時間軸を 1 ms ずらせば、

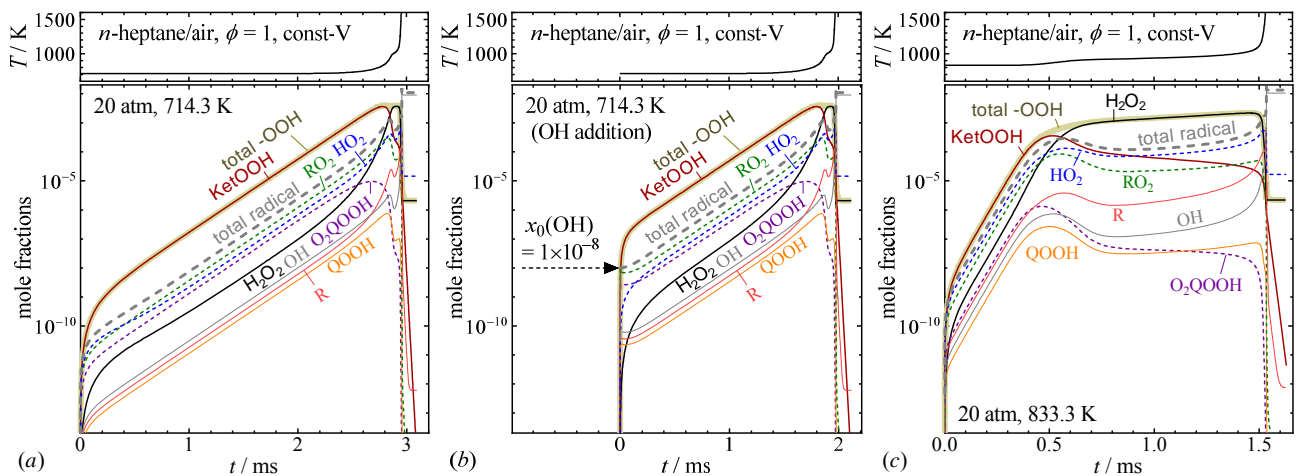


Fig. 1. Change of the mole fractions of active species during the induction period for ignition for $\phi=1$ *n*-heptane/air mixture at 20 atm.

(a) at 714.3 K. (b) at 714.3 K with $x_0(\text{OH}) = 1 \times 10^{-9}$. (c) at 833.3 K.

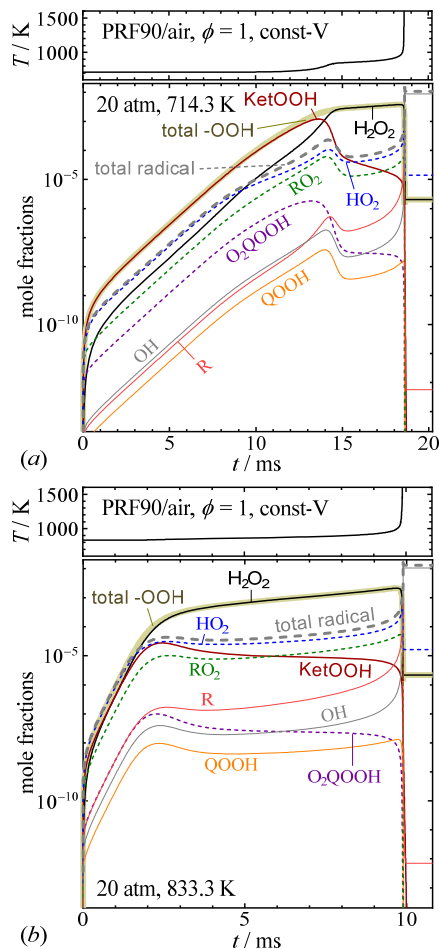


Fig. 2. Change of the mole fractions of active species during the induction period for ignition for $\phi = 1$ PRF90/air mixture at 20 atm. (a) at 714.3 K. (b) at 833.3 K.

反応初期を除いて、活性種の時間変化は図 1a とほぼ完全に一致している。活性種濃度は指数関数的に増大するので、活性種の添加による着火への効果は、時間的には早い方がはるかに大きい。総活性種濃度が 10^{-6} になってしまってから 10^{-8} を添加してもほとんど効果はないからである。図 1a や図 1b の対数濃度のプロットの傾きは温度と圧力の関数であり、着火遅れ時間は温度・圧力の関数である。図 1b の結果からも容易に想像できるように、途中で温度や圧力が変わっても、それまでの反応で蓄積された活性種濃度は引き継がれる。

3.2 冷炎

上述のような活性種の濃度変化は *n*-ヘプタンの場合、冷炎が観測される温度よりも低温側で支配的である。しかしながら、冷炎が明瞭に見られる領域になると、着火誘導期中の濃度変化の様子は違ってくる。これを図 1c に示す。小さな温度上昇（冷炎）が見られるまでの活性種濃度は指数関数的に増加しているが、冷炎から熱炎にいたる期間の活性種濃度変化は大きく異なっていることがわかる。本研究の以降の議論では、冷炎前から冷炎後までを含めて着火の指標となる代表的

な化学種濃度として総ヒドロペルオキシド濃度 [total-OOH] を用いることとした（図中の "total-OOH"）。この濃度は主に低温酸化で生成するケトヒドロペルオキシドと冷炎後の縮退連鎖分岐反応で重要になる過酸化水素の濃度の和である。これらの熱分解反応は、いずれも自着火に本質的な分岐連鎖反応を構成している。Livengood-Wu の原論文の「適切な生成物の濃度 (x)」は連鎖担体濃度の対数、あるいはラジカル源となる総ヒドロペルオキシド濃度の対数、 $\log[\text{total-OOH}]$ 、に相当すると考えることが可能である。

3.3 PRF90 の着火

図 2 には、PRF90 (イソオクタン 88.9%, *n*-ヘプタン 11.1%) の場合の同様な条件での活性種のモル分率変化を示す。着火性の低いイソオクタン分率が大きい場合、 HO_2 濃度の上昇が早

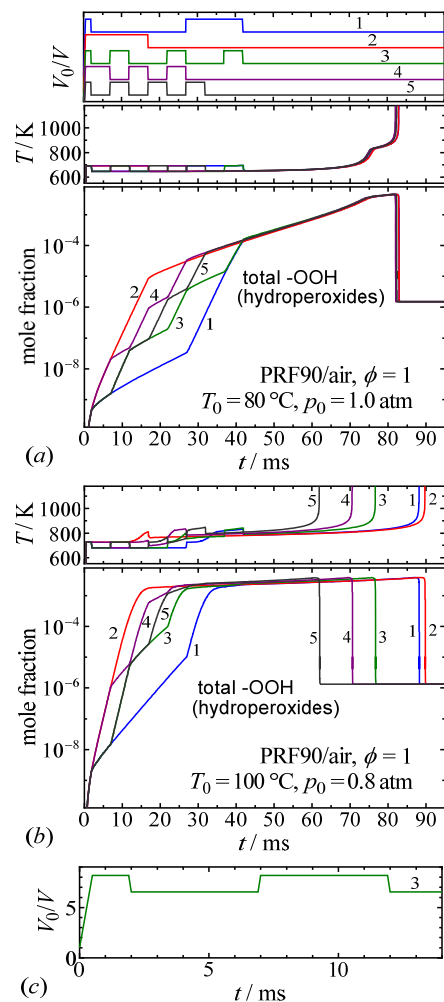


Fig. 3. Change of the temperature and the mole fractions of hydroperoxides (total-OOH) during the five patterns of model compression and expansion of $\phi = 1$ PRF90/air mixture. (a) $T_0 = 80^\circ\text{C}$, $p_0 = 1.0$ atm. (b) $T_0 = 100^\circ\text{C}$, $p_0 = 0.8$ atm. The top trace of (a) shows the five types of reciprocal volume changes and trace (c) shows the enlarged volume change of pattern #3. Here V_0 is the initial volume.

く、冷炎の発生よりも前にプロットは直線から外れてくるも

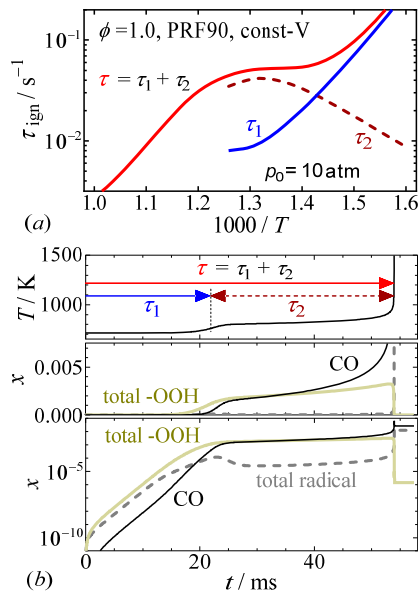


Fig. 4. (a) Typical temperature dependence of ignition delay times, τ_c and τ_{th} , and their difference, $\Delta\tau$. (b) Definitions of the ignition delay times with temperature and mole fraction profiles.

の、本質的には n -ヘプタンの場合と同じ変化をしていることが分かる。実ガソリンにおいても基本的には同様の傾向があると推定されるため、以後は主に PRF90 を燃料とした場合の計算結果を示す。

4. モデル断熱圧縮・膨張計算

上で述べたように活性種が指数関数的に増大する冷炎前の領域が支配的な場合、Livengood-Wu 積分は着火時期をよく再現するのに対して、冷炎後の着火遅れが支配的な場合には、着火時期の予測精度が低下すると予想される。

このことを検証するために、本研究では、図 3c に示すような体積 V の変化 (V_0 は初期体積) による断熱圧縮・膨張により混合気の温度・圧力を変化させて着火挙動を計算した。図 3a では初期温度 80°C 、初期圧 1.0 atm から気体を断熱圧縮・膨張し、燃焼による発熱が無視できる領域では Livengood-Wu 積分が同じになるように体積変化のパターンを 5 通り変えた場合の計算結果を比較している。図 3a のように圧縮・膨張が冷炎前の領域で終了するようになっている場合、どのように圧縮膨張のタイミングを変化させても着火時期はほぼ正確に同じになることがわかる。すなわち Livengood-Wu 積分で着火

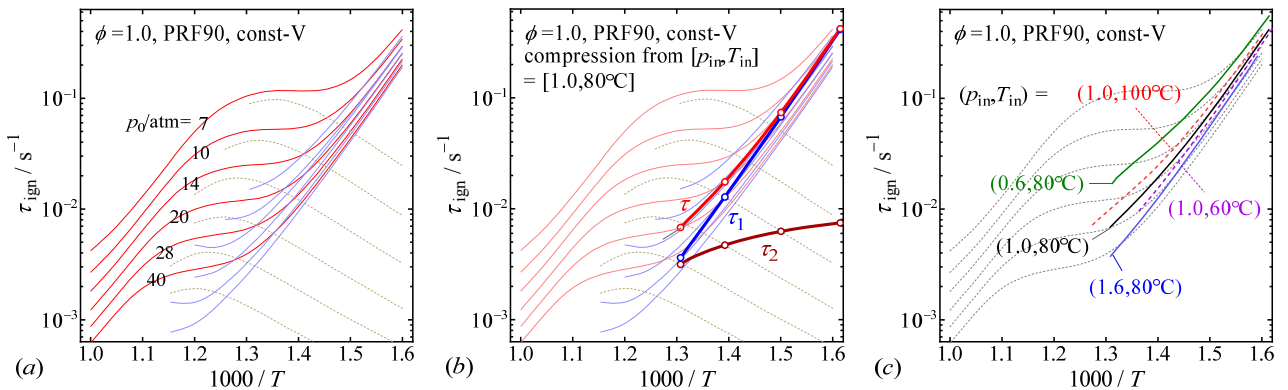


Fig. 5. (a) Temperature and pressure dependence of the ignition delay times, τ_c and τ_{th} , and their difference, $\Delta\tau$, for PRF90/air, $\phi = 1$ mixture. (b) Variation of the ignition delay curves along the compression curve from $p_{in} = 1.0 \text{ atm}$ and $T_{in} = 80^\circ\text{C}$. (c) Variation of the ignition delay times by the changes of initial conditions.

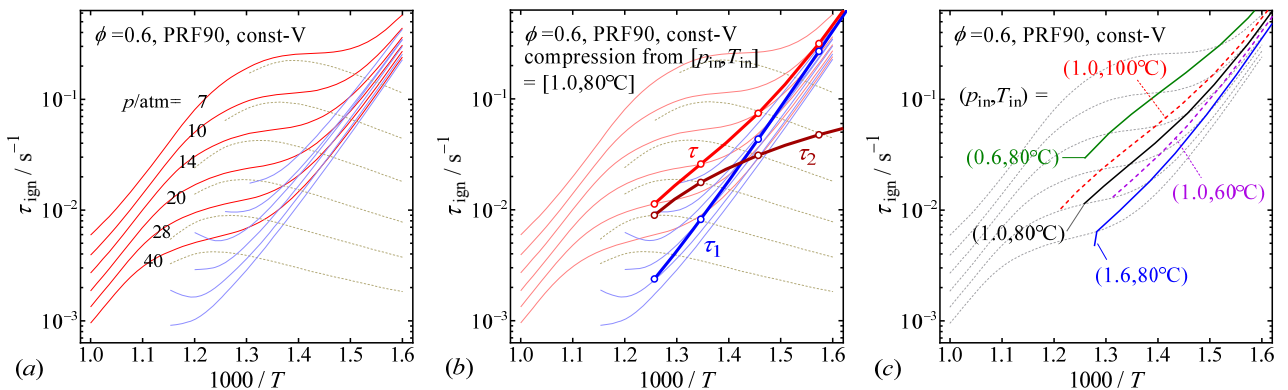


Fig. 6. (a) Temperature and pressure dependence of the ignition delay times, τ_c and τ_{th} , and their difference, $\Delta\tau$, for PRF90/air, $\phi = 0.6$ mixture. (b) The ignition delay curves during the piston compression from $p_{in} = 1.0 \text{ atm}$ and $T_{in} = 80^\circ\text{C}$. (c) Variation of the ignition delay times by the changes of initial conditions.

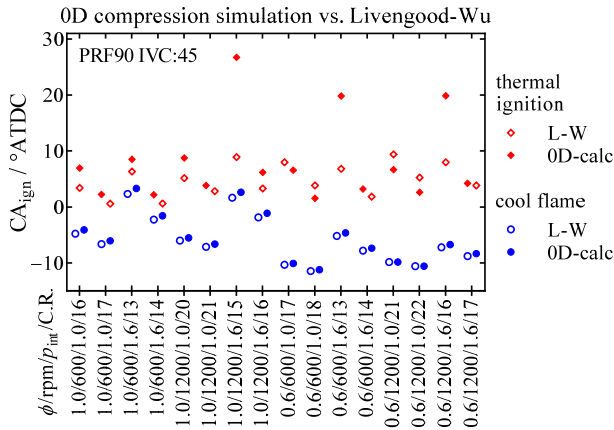


Fig. 7. Comparison of the autoignition timings calculated by OD-HCCI model and those predicted by Livengood-Wu integral.

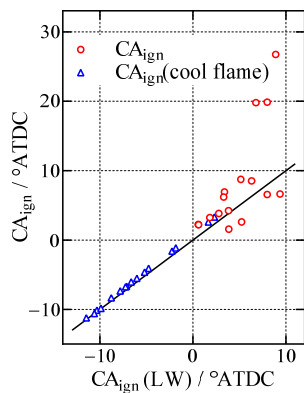


Fig. 8. Correlation of the calculated ignition timing with those predicted by Livengood-Wu integral.

時期が正確に予測できていることになる。一方、図 3b は全く同じ 5 種類の圧縮・膨張をしているが、初期温度と圧力を変更して (100°C, 0.8 atm) 冷炎後の着火遅れ時間が長くなるようにした場合の結果である。この場合は、圧縮・膨張が冷炎後の領域に行われるようになるため、着火時期には大きな差が見られる。すなわち、冷炎後の着火遅れが支配的な場合には Livengood-Wu 積分の予測精度は低下している。

5. PRF90 の $\tau(T, p)$ マップ

実際に Livengood-Wu 積分を計算するために、PRF90 について、当量比 1.0 および 0.6 の定圧断熱条件の着火遅れ時間の温度・圧力依存性のマップを作成した。図 4 に圧力 10 atm の当量比 1 の場合の着火遅れ時間の温度依存性を示す。上述のように冷炎の発生までは対数活性種濃度が直線的に増加し、Livengood-Wu 積分が成立することが予想されるのに対して、冷炎後はそうではない。このため、着火遅れ時間も可能な範囲で冷炎着火遅れ時間 (τ_c) と熱炎着火遅れ時間 (τ_h) を区別した。7 atm から 40 atm の範囲で圧力を変化させて計算した 2 つの着火遅れ時間とその差 ($\Delta\tau$) を図 5a に示す。

着火遅れ時間の温度・圧力依存性は次式で近似した。ただ

しここで $x = 1000 / T [K]$, $y = \ln(p [\text{atm}])$ である。温度依存性は修正アレニウス式 $A = T^b \exp(-E_a / RT)$ を定数項と x および $\ln x$ の項として含んでいる。

$$\ln \tau_c = a_{00} + a_{10}x + a_{01}y + a_{L0} \ln x + a_{L1}xy + a_{L1y} \ln x + a_{20}x^2 + a_{02}y^2 + a_{30}x^3 + a_{21}x^2y + a_{12}xy^2 \quad (4)$$

$$\ln \Delta\tau = b_{00} + b_{10}x + b_{01}y + b_{L0} \ln x + b_{L1}xy + b_{L1y} \ln x + b_{20}x^2 + b_{02}y^2 + b_{30}x^3 + b_{21}x^2y + b_{12}xy^2 \quad (5)$$

吸気温度 80°C, 吸気圧力 1 atm から出発し熱損失を考慮したピストン圧縮の温度・圧力にそれぞれ着遅れ時間を計算したものを図 5b に示す。この条件の圧縮ではほとんどの領域で冷炎前の着火遅れ時間が支配的であることがわかる。同じ計算を吸気温度と吸気圧力を変化させて行った結果を図 5c に示す。この図では熱炎着火遅れ時間のみを示している。この結果からは吸気温度の上昇あるいは、吸気圧の減少によって Livengood-Wu 積分の予測精度が低下すると予想される。

同様な計算を当量比 0.6 について行った結果を図 6 にまとめた。当量比 1.0 の場合に比較して、実際の自着火が起こる温度・圧力領域では、冷炎後の着火遅れ時間がより支配的になっていることが示唆される。

6. HCCI 着火モデル計算による検証

本研究では、HCCI 燃焼の 0 次元計算と Livengood-Wu 積分による着火時期を計算して比較した。当量比を 1.0 と 0.6, 回転数を 1200 と 600 回転, 吸気圧を 1.0 と 1.6 atm, の条件の PRF90/空気混合気が上死点近傍で着火する条件を、圧縮比を変えながら選定した。計算開始 (吸気弁閉) は下死点後 45° とした。また典型的なパラメータの Woschni 熱損失を考慮した。ここまでの検討から冷炎に関しては Livengood-Wu の予測性は比較的よいと考えられるため、それぞれの条件における冷炎着火タイミングと熱炎着火タイミングを Livengood-Wu 積分と比較したものを図 7 に示す。ここで冷炎着火時期の計算では、上述の τ_c を Livengood-Wu 積分に用いた。一方、熱炎着火時期は τ_h を用いて Livengood-Wu 積分を計算することで推定した。Livengood-Wu 積分には、同じ条件で化学反応を凍結した場合の計算値の温度・圧力プロファイルを用いた。したがって実測の圧力プロファイルを使う場合に起こる、冷炎による圧力・温度上昇は含まれていない。

図 7 は 16 通りの条件での比較を示している。Livengood-Wu 積分による冷炎着火時期の推定精度は極めて高い。一方熱炎着火時期では推定精度は悪化している。特定の条件において特に推定精度が悪いという傾向はみられないが、低当量比かつ低吸気圧では Livengood-Wu 積分の着火時期は遅めになる傾向が見られる。同じ計算結果を Livengood-Wu 積分による推定値と、計算値の相関の形で整理したものを図 8 に示す。熱炎着火時期の予測値からのずれは大きいですが、必ずしも常に過大評価あるいは過小評価になっているわけではないことが分

かる。

7. まとめ

Livengood-Wu 積分を、炭化水素の低温酸化反応機構から考察し検討した結果、以下のことがわかった。

- 1) 連鎖担体の増加が最大固有値で表現される冷炎前の「連鎖着火領域」では Livengood-Wu 積分は合理的に成立する。この場合「適切な生成物の濃度 (x)」に相当するものは、対数活性種濃度 (図 4 "total radical") であるが冷炎近傍まで指数関数的増加をし、ラジカル源である-OOH 化合物の対数総濃度 $\log[\text{total-OOH}]$ を取ることもできる。連鎖着火領域は冷炎発生前の領域 (図 5b, 6b の τ_1 期間) に相当し、 $\tau_1 > \tau_2$ となる領域で支配的である。
- 2) 冷炎から熱炎までの「熱着火領域」では、着火遅れが Livengood-Wu 積分で近似できる連鎖反応論的挙動はみあたらない。本研究では解析を行っていないが、先行研究⁽¹⁰⁾で示されているように「熱」の蓄積が支配的であると考えられ、これと比例する CO 濃度を指標に取ることができる。これは $\tau_2 > \tau_1$ となる領域で支配的である。
- 3) 単純な圧縮・膨張モデルを用いた検討では、「連鎖着火領域」が支配的な場合に Livengood-Wu 積分はよい近似であることが示唆される。逆に「熱着火領域」が混合すると近似が悪くなると考えられる。既に検討されている冷炎後の「熱着火領域」の解釈と合わせた総合的な解釈が必要であると考えられる。
- 4) PRF90 を用いて温度・圧力に対する着火遅れ時間のマップを作成した。このマップ上での検討では、通常の筒内の圧縮線にそった領域は、おおむね「連鎖着火領域」にある。この解析からは、低当量比、低吸気圧、高吸気温で「連鎖着火領域」と「熱着火領域」が混合し、Livengood-Wu 積分の精度は悪化することが予想される。
- 5) 0 次元 HCCI 燃焼のシミュレーションから Livengood-Wu 積分を検討した。上の考察から予想された通り、冷炎着火時期の推定精度は極めてよいが、熱炎では悪くなる。

謝 辞

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「革新的燃焼技術」(管理法 人 : JST) によって実施された。

参 考 文 献

- (1) 三好 明 : 燃焼詳細反応機構自動生成システムの開発, 自動車技術会論文集, Vol.36, No.5, pp.35–40, #20054742 (2005).
- (2) A. Miyoshi : KUCRS – Detailed Kinetic Mechanism Generator for Versatile Fuel Components and Mixtures, Proceedings of the 8th International Conference on Modeling and Diagnostics for Advanced Engine Systems (COMODIA), July 23–26, Fukuoka,

Japan, paper #OS3-1 (2012).

- (3) A. Miyoshi : KUCRS software library, revision 20110107m6, <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/KUCRS/> (参照 2016.3.31). The system uses THERM program⁽²⁾ for thermodata generation.
- (4) E. R. Ritter and J. W. Bozzelli : THERM: Thermodynamic Property Estimation for Gas Phase Radicals and Molecules, Int. J. Chem. Kinet., Vol.23, pp.767–778 (1991).
- (5) A. Miyoshi : Systematic computational study on the unimolecular reactions of alkylperoxy (RO₂), hydroperoxyalkyl (QOOH), and hydroperoxyalkylperoxy (O₂QOOH) radicals, J. Phys. Chem. A., Vol.115, pp.3301–3325 (2011).
- (6) J. C. Livengood and P. C. Wu : Correlation of Autoignition Phenomena in Internal Combustion Engines and Rapid Compression Machines, Proc. Combust. Inst., Vol.5, pp.347–356 (1955).
- (7) A. M. Douaud and P. Eyzat : Four-Octane-Number Method for Predicting the Anti-Knock Behavior of Fuels and Engines, SAE paper 789979 (1978).
- (8) J. J. Hernandez, M. Lapuerta, and J. Sauz-Argent : Autoignition Capability of the Livengood-Wu Correlation Applies to Fuels of Commercial Interest, Int. J. Engine Res., Vol.15, pp.817–829 (2014).
- (9) 佐藤 進, 飯田 訓正 : 素反応数値計算による Livengood-Wu 積分着火遅れモデルの検証, 自動車技術会論文集, Vol.36, No.1, pp.65–71, #20054048 (2005).
- (10) H. Ando, Y. Ohta, K. Kuwahara, and Y. Sakai : What is X in Livengood-Wu Integral?, Rev. Automotive Eng., Vol.30, pp.363–370 (2009).
- (11) R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller : Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics, Sandia Report, SAND89-8009B•UC-706 (1995).
- (12) A. E. Lutz, R. J. Kee, and J. A. Miller : SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics With Sensitivity Analysis, Sandia Report, SAND87-8248•C-401 (1995).
- (13) D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, and H. J. Curran : Oxidation of C1–C5 Alkane Quaternary Natural Gas Mixtures at High Pressures, Energy and Fuels, Vol.24, No.3, pp.1521–1528 (2010).
- (14) D. Healy, M.M. Kopp, N.L. Polley, E.L. Petersen, G. Bourque, and H.J. Curran : Methane/*n*-Butane Ignition Delay Measurements at High Pressure and Detailed Chemical Kinetic Simulations, Energy and Fuels, Vol.24, No.3, pp.1617–1627 (2010).
- (15) 三好 明 : 燃焼化学反応モデリングへの誘い, 日本燃焼学会誌, Vol.50, No.154, pp.325–330 (2008).