

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550019

研究課題名(和文) 分子理論を基礎とする地球惑星大気の高精密物理化学研究分野開拓

研究課題名(英文) Exploiting precise physical chemistry of Earth's and planets' atmosphere by molecular theory and computation

研究代表者

橋本 健朗 (HASHIMOTO KENRO)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：40202254

研究成果の概要(和文)：大気分子の高精密物理化学研究に用いる分子計算手法とソフトウェアの開発研究を行った。特に非調和性を考慮した大振幅振動の高精密計算のための理論、オブジェクト指向プログラミングに取り組んだ。分子計算結果を活用し、酸素-水錯体の全地球分布を見積もった。対流圏と成層圏で存在量が温度や水蒸気量にどう依存するかが明らかになった。地表面での錯体存在量は一酸化炭素や一酸化二窒素に匹敵することから、対流圏化学に重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の概要(英文)： We have developed the computational procedure and object-oriented software of especially the anharmonic molecular vibrations to precisely study the atmospheric physical chemistry. The global distribution of O_2-H_2O complex was simulated using the result of molecular computations. The distribution of the complex follows that of water vapour in the troposphere and seems inversely proportional to temperature in the lower stratosphere. Preliminary estimates at the surface show the amount of the complex is comparable to CO or N_2O , ranking water vapour complexes among the ten most abundant species in the boundary layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009 年度	800,000	240,000	1,080,000
2010 年度	800,000	240,000	1,080,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,170,000

研究分野：計算化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子理論、分子計算、大気シミュレーション、大気化学

1. 研究開始当初の背景

温暖化やオゾン層破壊など地球大気環境の現在と将来を語る上で、大気中に存在する分子の基礎化学過程の精密な知識が不可欠

である。大気分子の分光量や反応速度定数を実験により求め、リモートセンシングによる観測データなどと合わせて大気化学の理解を深めようという努力がなされている。し

かし、化学過程の鍵を握る分子の多くはラジカル種や不安定分子であり、著しく進歩したレーザー分光によっても実験的研究は容易ではないため、重要でありながら実験的決定がなされていない、あるいは不確定な量が多数ある。まだ実験的に明らかにされていない光分解過程、反応過程も存在する。そのため、必要な分光学量、反応速度定数の不確かさが気候変動予測などのシミュレーションの高精度化を妨げる主な原因となっている。これらの問題を解決するために、分子計算による研究が望まれていた。

量子化学計算はこの30年間あまりの間に著しい進歩を遂げたが、大気分子を研究するのに必要な電子励起状態や解離に至るポテンシャル面、非常に弱い分子間相互作用、大振幅振動、高い振動励起状態などを精密に計算する理論的方法はまだ完成していない。しかしながら、一つ一つの分子系に対して注意深く問題の本質を検討し、既存の方法の問題点を明確化した上で、未成熟な分子理論、計算手法、ソフトウェアを進歩させ、現在及び将来の計算機環境を活用した応用計算を行うことによって、大気化学の定量的考察に貢献することも可能になってきている。したがって高精度分子計算に経験を持つ研究者と大気化学研究者が協力し、具体的問題を設定して計算結果を評価しながら、必要な分子計算—大気計算システムを構築することが重要であった。

世界的に見ると、米国 Pacific Northwest National Laboratory などでは大気化学のセクションに巨大な計算科学のグループがあり、実験・観測の研究者と緊密に協力して研究を行っている。一方、我が国では、計算、実験・観測の研究者がそれぞれ活発に研究をしているにも拘わらず、現在でも特定の研究機関に両者が結集するという状況にはない。

2. 研究の目的

大きな目的は、地球大気化学で重要な i) 放射熱収支、ii) 光反応の同位体効果、iii) 放電中反応、iv) エアロゾル表面不均一反応などの研究用プログラムを、具体的課題に取り組みながらそれぞれ独立サブシステムとして開発し、共有できるプログラムを整備して統合システムに育てていくことである。本研究では i) に集中した。特に大気分子錯体の寄与を精密に見積もるサブシステムを開発し、計算結果を大気シミュレーションで活用する。分子計算—大気シミュレーションの連携により、計算分子科学の新しい貢献分野の開拓を目指している。

3. 研究の方法

分子計算の振動回転量子準位、分配関数、平衡定数計算法を拡張し、プログラム開発、

応用計算を行った。また分子計算結果を活用する大気計算システムを開発し、錯体の全球分布シミュレーションを実施した。気象のようなマクロな大気現象のシミュレーションも重要だが、本課題の目指すものはこれとは異なり、大気で起きている化学「素」過程をシミュレーションするシステムの開発と応用である。量子力学に立脚した分子計算により、大気分子の分光・反応に関する物理量の詳細なデータを定量的に算出し、その結果を大域的大気化学研究に役立てる。世界的にも、このような観点からの研究を進めているところはない。

4. 研究成果

(1) 酸素—水錯体 (O_2-H_2O) の全地球分布

地球温暖化への寄与が疑われる酸素と水との錯体の存在量を、精密分子計算で得た平衡定数をもとにシミュレーションし、その大気パラメータ依存性および全地球分布を考察した。この錯体については、笠井らがマイクロ波分光法で回転定数を実験的に求め、橋本らの理論計算がそれを精度よく再現している。したがって、実験室分光実験—分子理論計算—大気シミュレーションにより、物理化学研究を大気化学の考察までつなぐことができた。

錯体の存在量 (体積混合率) は、平衡定数 K_p をもとに

$$\left(\frac{P_{O_2-H_2O}}{P} \right) = K_p P \left(\frac{P_{O_2}}{P} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P} \right)$$

の式にしたがって求められる。 P は全圧、 P_M ($M = O_2 - H_2O, O_2, H_2O$) は、錯体、酸素、水それぞれの分圧であり、酸素や水に関しては観測値がある。精密分子計算によって得た平衡定数を用いて、錯体の全球分布シミュレーションを行った結果を図1に示す。

対流圏上層部では、酸素—水錯体の存在量 (体積混合率) は水蒸気量に強く関連していた。赤道地域で高く、南北両半球の中高緯度地域で小さい。一方成層圏では温度が赤道地域で極小となり、水および酸素—水錯体の存在量も少ない。両半球の高緯度地域の成層圏では、温度上昇と錯体存在量減少の相関が見られた。水自身の存在量は北半球が南半球より多いが概して地域依存性は小さい。

地表面での錯体存在量は1~250ppbv程度であり、一酸化炭素や一酸化二窒素に匹敵することから、対流圏化学に重要な役割を果たすと考えられる。

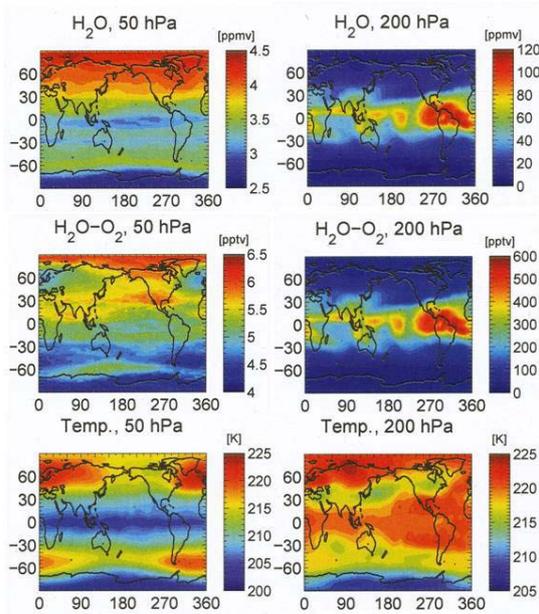


図 1. O₂-H₂O 錯体の全球分布。(左) 成層圏 (50 hPa)、(右) 対流圏上層部 (200hPa)。両列とも (上) 水の分布、(中) 錯体の分布、(下) 温度分布。

(2) 分子理論の精密化とプログラム開発

前項(1)の大気シミュレーションの基盤は、精密な平衡定数 K_p の見積もりである。

K_p の計算には錯体や構成分子の分配関数、より具体的には振動回転準位が必要である。例えば振動の分配関数 Q_M^v の表式は、

$$Q_M^v = \sum_{i=0}^N \exp\left(-\frac{hc\varepsilon_i}{kT}\right)$$

($M = O_2, H_2O$ and O_2-H_2O)

で、 ε_i がエネルギー準位、 T が温度、そのほかは定数である。

結合が弱くまた異性体を持つ大気錯体のエネルギー準位 ε_i の計算には非調和性を精密に取り扱うことが不可欠である。本課題のために有限要素法による非調和分子振動シュレーディンガー方程式の数値解法を採用したが、その理論の概略は以下である。

- ① シュレーディンガー方程式の弱形式化
- ② ガラーキン法に基づく一般固有値問題への変換
- ③ 高次基底関数による行列要素計算
- ④ 大規模粗行列の対角化

本研究で①、②の研究からこの手法が変分法と等価であることが証明でき、数値的な誤差をより厳密に検討できるようになった。

ソフトウェア開発は以前から進めていたが、オブジェクト指向型プログラムへの改良

も進めた。短期間でメンバーが変わる研究室で継続的にプログラム開発を行っていくことや、複数グループとの共同によるプログラム開発を容易にし、協力者の参入を促すためには非常に重要だが、これまでほとんど意識されてこなかった。オブジェクト指向の採用で、可読性、保守性、再利用性の高いシステムとし、新規課題に取り組む際には、必要最小限の変更・開発に集中できるようにすることで、研究効率が上がる。

(3) 窒素-水錯体 (N_2-H_2O) 平衡定数

表題錯体の平衡定数計算を本研究で採用した非調和性を考慮した方法と通常用いられる調和振動子近似で計算した結果を比較し図 2 に示した。

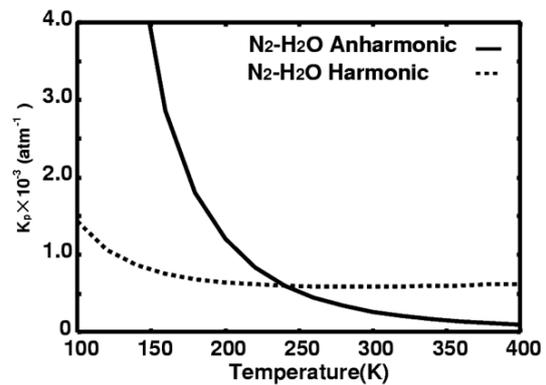


図 2. N₂-H₂O 錯体の平衡定数の温度依存性。実線が非調和性を考慮した結果。点線が調和近似の結果 (従来法)。

従来法 (点線) による平衡定数が極小を持ち、温度上昇に伴いわずかず増加している。これは錯体の解離が調和近似では記述できないことによる決定的な欠点である。一方、非調和性を考慮した結果は、温度とともに単調減少し期待される温度依存性が得られている。低温領域で非調和法の平衡定数の方が調和法と比べて大きいのは、後者が弱い分子間力に由来する低振動数モードの準位間隔を過大評価してしまうためと考えられる。

中緯度地域での温度、水の分圧、大気全圧の高度依存性の観測量を使って、錯体の地表からの高度依存性をシミュレーションした。

錯体の体積混合率は地表近傍では約 7.3×10^{-6} で対流圏では高度上昇に伴い 5.8×10^{-10} まで急減少する。これは主に水の分圧が高度とともに低下するからである。一方高度 15-50km の成層圏では、錯体は高度ともに減少するもののその高度依存性は対流圏に比べて際立って小さくなる。このゆっくりした減少は主に全圧の高度依存性により支配されている。

(4) 大気計算の成果

- ① 太陽系惑星（地球・金星・火星・木星）研究に使用可能な放射伝達モデルを開発した。またこれらの惑星における放射過程を計算するプログラムを作成し、応用計算を行った。
- ② 地球上層大気（上部成層圏下部中間圏）におけるイオン分子化学反応について検討を行った。また H₂O 錯体スペクトル検出研究に使用する ACE 衛星観測のデータ検証を行った。メタンや CO の観測でも 20% 以下の精度が出ており、錯体検出を試みる衛星データとして使用できることを確認した。
- ③ 金星放射伝達計算における分子遷移線形の見積もりを行った。金星大気温度は、現在においても、放射伝達放射収支計算において正確に説明するのは難しい。その大きな原因として金星大気のような高温高压下における分子スペクトルのライン線形の、特にスペクトル裾野の線形表現に問題がある事が指摘されている。分子科学の立場からは、実験的にも理論的にも非常に困難で、適切な説明はされていない。測定された金星温度を正しい値と仮定し、それを説明する線形を検討した。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 9 件）

- ① Y. Kasai, E. Dupuy, R. Saito, K. Hashimoto, A. Sabu, S. Kondo, Y. Sumiyoshi, Y. Endo, The H₂O-O₂ water vapour complex in the Earth's atmosphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 査読有, 11, 2011, 10069-10086.
- ② T. O. Sato, A. Mizoguchi, J. Mendrok, H. Kanamori, Y. Kasai, Measurement of the pressure broadening coefficient of the 625 GHz transition of H₂O₂ in the sub-millimeter-wave region, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 査読有, 111, 2010, 821-825.
- ③ M. Takagi, K. Suzuki, H. Sagawa, P. Baron, J. Mendrok, Y. Kasai, and Y. Matsuda, Influence of CO₂ line profiles on radiative and radiative-convective equilibrium states of the Venus lower atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 査読有, 2010, doi:10.1029/2009JE003488.
- ④ P. Baron, E. Dupuy, J. Urban, D. P. Murtagh, P. Eriksson, and Y. Kasai, HO₂ measurements in the stratosphere and the mesosphere from the sub-millimeter limb sounder Odin/SMR, *Int. J. Remote Sensing*, 査読有, 30, 2009, 4195-4208.
- ⑤ Y. Hiraki, Y. Kasai, and H. Fukunishi, Chemistry of sprite discharges through ion-neutral reactions, *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 8(14), 2008, 3919-3928.
- ⑥ H. Hoshina, T. Seta, T. Iwamoto, I. Hosako, C. Otani, Y. Kasai, Precise measurement of pressure broadening parameters for water vapor with a terahertz time-domain spectrometer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 査読有, 109(12-13), 2008, 2303-2314.
- ⑦ T. Seta, H. Hoshina, Y. Kasai, I. Hosako, C. Otani, S. Lobow, J. Urban, M. Ekstrom, P. Eriksson, D. Murtagh, Pressure broadening coefficients of the water vapor lines at 556.936 and 752.033 GHz, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 査読有, 109(1), 2008, 144-150.
- ⑧ C. Clerbaux, M. George, S. Turquety, K. A. Walker, B. Barret, P. Bernath, C. Boone, T. Borsdorff, J. P. Cammas, V. Catoire, M. Coffey, P.-F. Coheur, M. Deeter, M. De Mazière, J. Drummond, P. Duchatelet, E. Dupuy, R. de Zafra, F. Eddounia, D. P. Edwards, L. Emmons, B. Funke, J. Gille, D. W. T. Griffith, J. Hannigan, F. Hase, M. Höpfner, N. Jones, A. Kagawa, Y. Kasai, I. Kramer, E. Le Flochmoën, N. J. Livesey, M. López-Puertas, M. Luo, E. Mahieu, D. Murtagh, P. Nédélec, A. Pazmino, H. Pumphrey, P. Ricaud, C. P. Rinsland, C. Robert, M. Schneider, C. Senten, G. Stiller, A. Strandberg, K. Strong, R. Sussmann, V. Thouret, J. Urban, and A. Wiacek, CO measurements from the ACE-FTS satellite instrument: data analysis and validation using ground-based, airborne and spaceborne observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 8(9), 2008, 2569-2594.
- ⑨ M. De Mazière, C. Vigouroux, P. F. Bernath, P. Baron, T. Blumenstock, C. Boone, C. Brogniez, V. Catoire, M. Coffey, P. Duchatelet, D. Griffith, J. Hannigan, Y. Kasai, I. Kramer, N. Jones, E. Mahieu, G. L. Manney, C. Piccolo, C. Randall, C. Robert, C. Senten, K. Strong, J. Taylor, C. Tétard, K. A. Walker, and S. Wood, Validation of ACE-FTS

v2.2 methane profiles from the upper troposphere to the lower mesosphere, Atmos. Chem. Phys., 査読有, 8(9), 2008, 2421-2435.

〔学会発表〕(計5件)

- ① 橋本健朗・小山暁、分子理論・分子計算を基盤とした大気科学シミュレーターの開発、第16回大気化学討論会2010年11月16-18日、八王子市、首都大学東京
- ② 笠井康子、B.-M. Sinhuber, P. Baron, 佐川英夫, M. Sinhuber, J. Mendrok, J. Urban, D. Murtagh, SMIES Mission team., JEM/SMILESで観測した成層圏・中間圏におけるBrO_x日変化の化学、第16回大気化学討論会、2010年11月16-18日、八王子市、首都大学東京
- ③ 津嶋恭宏、笠井康子、佐川英夫、真鍋武嗣、JEM/SMILESで観測した成層圏・中間圏HO₂の日変化、第16回大気化学討論会、2010年11月16-18日、八王子市、首都大学東京
- ④ 佐藤知紘、小野寺悠、B. Philippe, E. Dupuy、真鍋武嗣、佐川英夫、J. Urban、D. Murtagh、N. Livesey、金森英人、北和之、笠井康子、JEM/SMILESによる成層圏・中間圏ClOの観測とその精度、第16回大気化学討論会、2010年11月16-18日、八王子市、首都大学東京
- ⑤ 橋本健朗、気相水クラスター・水和クラスター、豊田理化学研究所特別課題研究「核形成の学理と応用」第一回研究会、H21.5.16、八王子市、首都大学東京

〔その他〕

ホームページ等

- (1) www.tc.center.se.tmu.ac.jp
- (2) smiles.nict.go.jp/index-e.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 健朗 (HASHIMOTO KENRO)
首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：40202254

(2) 研究分担者

笠井 康子 (KASAI YASUKO)
情報通信研究機構・電磁波計測研究センター・主任研究員
研究者番号：60281630