地球温暖化に関する理論的研究

クストディオ デラクルス ヤンカルロス ホスエ[†], 牛田 大暉[†], 原田 和明[†], 山口 悟^{†*} [†]茨城県立鉾田第二高等学校 生物部化学班 〒311-1517 茨城県鉾田市鉾田 1158 (2019年6月23日 受付; 2019年7月2日 受理)

Abstract

近年,地球温暖化が問題となっており,年々深刻化している。その地球温暖化を引き起こす原因と考えられる二酸 化炭素"CO2"に由来する大気スペクトルの4 μ m 付近の幅の広い赤外線吸収帯に着目し,この特異的な吸収帯が CO2 のどのような性質により引き起こされているのか,理論的に調査した。その結果,CO2単量体では,赤外線吸収波長 が一つの吸収線でしかなく,幅の広い吸収帯は確認できなかった。そこでクラスターに着目し,CO2クラスターを二 量体から六量体まで評価した。それらの振動計算の結果から、CO2単量体では1つであった吸収線が,CO2六量体ま でを合計すると 21 本まで増加した。CO2クラスターのサイズを大きくすることにより,大気スペクトルにあるよう な線幅の広い吸収帯ができることがわかった。したがって,CO2クラスターが赤外線吸収波長に影響を及ぼし,地球 温暖化の原因の一つとなっていることが示唆された。

Introduction

近年,海面上昇や北極・南極における氷解などと, 地球規模での気温の上昇による環境の急激な変化が大 きな問題となっている。それらを引き起こしている地 球規模での気温が上昇する現象は,地球温暖化と呼ば れる。現在,年々深刻化するこの問題を解決するため, 世界規模の対策が求められている¹⁾。

その地球温暖化を引き起こす原因と考えられている のは、我々人間が生活をする上で排出する数種類のガ スである。これらのガスは大気中に存在し、地表から の熱を吸収してしまう性質を持っている。そのため、 これらのガスは温室効果ガスと呼ばれている。

ここ百数十年の間に人類の科学技術は著しく発展した。発展した技術により我々人間は大きな恩恵をうけたが、その一方で温室効果ガスの排出量も増加の一途をたどり、地球温暖化の進行を速めている²⁾。

世界規模の対策として現在削減対象とされている温 室効果ガスの一例に、メタン"CH₄"、亜酸化窒素"N₂O"、 パーフルオロカーボン類"PFCs"、ハイドロフルオロ カーボン類"HFCs"、六フッ化硫黄"SF₆"そして二酸 化炭素"CO₂"などがある³⁾。そのなかでも、削減や 増加の抑制が最も困難であり、その増加量が著しく大 きいため、地球温暖化の進行を速めているとされてい るものが二酸化炭素"CO₂"である。それは温室効果 ガスとしてたいへん有名である。また、CO₂は無味無 臭の気体で、自然現象である火山活動によっても大量 に放出されている。

図1に、地球温暖化のメカニズム⁴のイメージを示 した。その図の茶色の半円は地球、その周りは大気を 表している。地表は太陽光によって暖められる。暖め

* Corresponding author. *e-mail* address: ymgtstr@※※※ ※※※ = gmail.com Present address: 茨城県立日立第一高等学校

〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1



図1 地球温暖化のイメージ

られた地表は熱である赤外線を放射し、それが宇宙空間へ逃げることによって地球の気温は一定に保たれる。 しかし図1のように、大気中に大量のCO2が存在する と地表から放射された赤外線は温室効果ガスである CO2に吸収されてしまう。その結果、宇宙空間へと逃 げられなかった熱は大気中に蓄えられ、地球規模での 気温の上昇が引き起こされる。

図2は、参考文献5)より得られた地表輻射の大気に よる赤外線吸収波長を示している。上から大気全体、



図2 大気による地表輻射の吸収波長5

水蒸気、二酸化炭素の順番となっている。大気全体、 水蒸気および二酸化炭素の図において、縦軸は吸収率、 横軸は波長を示している。大気全体の図と水蒸気の図 を比較すると、吸収波長はとても類似しており、地表 からの赤外線のほとんどは大気中にある水蒸気によっ て吸収されていることがわかった。一方、図2の赤枠 で示したように、水蒸気では確認されなかった赤外線 吸収帯が、CO2の図において確認することができた。

そこで本研究では、二酸化炭素 " CO_2 " に由来した この 4 μ m 付近の幅の広い赤外線吸収帯に着目し、こ の特異的な吸収帯が CO_2 のどのような性質により引き 起こされているのか、理論的に調査することを目的と した。

Experimental

1. 理論

構造最適化

分子は原子が結び合ってできており,原子は原子核 と電子からできている。原子核は原子の中心に存在し ており,その周りを電子が雲のように覆って原子を形 成している。

電子は、原子核を取り巻くいくつかの層に存在して いる。この層を電子殻といい、内側から K 殻、L 殻、 M 殻、N 殻と呼ばれ、電子が運動する軌道でもある。 電子はこの軌道上を波のように動き回っている。電子 のその波を表現する関数を波動関数という。波動関数 は電子が収納されている原子軌道や分子軌道を表現し、 原子や分子の構造を表す関数である。物理学者のシュ レディンガーは電子の波の性質に着目し、電子の持つ 全エネルギーはその運動エネルギーと位置エネルギー の和として表現できると考えた。それらの考えから、 シュレディンガーは次のような電子のエネルギーに関 する方程式を立てた。

 $\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U\psi = E\psi \qquad \cdots (1)$

式(1)をシュレディンガー方程式といい, wt波動関数, hはプランク定数, mは電子の質量, Uは位置エネルギー, Eは電子の取り得る全エネルギーを表している。

この式を でくくると式(2)と表すことができる。

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}+U\right)\psi = E\psi \qquad \cdots (2)$$

式(2)の括弧の中身を H としたとき式(3)と表すことができる。

...(3)

 $H\psi = E\psi$

式(3)のHはハミルトニアンと呼ばれ、分子軌道に存在する電子の条件を表している。このシュレディンガー

方程式を解くことによって,*H*という条件で,分子の エネルギー*E*を計算することができる。

分子構造とエネルギーの関係において、一般的に分子は、その分子の持つエネルギーが相対的に小さいほど安定な構造になる。式(3)の分子軌道を表すψを変化させることで、分子は色々な構造に変化する。それらの構造のうち、最も小さなエネルギーを持った構造が、その分子の最安定構造である。その考え方を利用することによって、分子の最安定構造(最も存在しえる構造)を求めることができる。この考え方を変分原理という。

図3に変分原理による解法のイメージを示した。ここで,簡単に変分原理を説明する。



図3 変分原理による解法のイメージ

ある分子において5つの構造"S_n ここでn=1-5" を仮定する。図3に示したように、ある分子構造S₁の 持つエネルギーをE₁,構造S₂の持つエネルギーをE₂, 構造S₃の持つエネルギーをE₃,構造S₄の持つエネル ギーをE₄,構造S₅の持つエネルギーをE₅とする。図 3の縦軸はエネルギーEを表しており、下に行くほど エネルギーが小さいことを示している。E₁からE₅のエ ネルギーのうち,最も低い値はE₃である。したがって、 E₃のエネルギーを持つときの構造S₃が最安定構造と いえる。

振動計算

二つの原子で構成される分子を、図4(a)のような二 つの球がばねの両端につながったモデルで表現できる と仮定する。

本来ならば、分子の振動は紺色の線で示したモース 関数で表現されるが、このモデルの振動は近似的に、 図4の緑色線のような放物線で表現される。この放物 線は式(4)で表すことができる。

$$v = \frac{1}{2}kx^2 \qquad \qquad \cdots (4)$$

ここで、vは分子のエネルギー、kはばね定数、xは 二つの原子間距離である。式(4)を2回微分すると、kは式(5)で表現できる。



図4 モース関数の概要図と(a)分子振動のばねモデル

$$k = \frac{d^2 v}{dx^2} \qquad \cdots (5)$$

換算質量は分子を全体として一つのものと仮定する 質量のことである。そのとき、二原子分子の換算質量 µは式(6)で表現される。

 $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \cdots (6)$

ここで, *m*₁と*m*₂はそれぞれ, 分子を構成する二つの 原子の原子量を表している。

分子の振動数 は式(7)で表される。

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \cdots (7)$$

この分子の振動数が赤外線波長と一致したとき,分子は赤外線を吸収する。したがって,分子の振動数を 求めることにより,その分子がどのような赤外線を吸 収するのかを理解することができる。

2. 操作

本研究では、分子の性質を理論的に評価することが できる"Winmostar"というフリーの計算ソフトを用い て実験を行った⁷⁾。このソフトは参考文献 8)のホーム ページから無料でダウンロードすることができる。本 計算では、いくつかあるハミルトニアンのうち PM3 を用いた。

ここで二酸化炭素 CO₂を例に, Winmostar による構造最適化と振動計算を簡単に説明する。構造最適化に関しては,文献 9)を参考にした。図5 に Winmostar の初期画面と基本操作に必要な箇所を吹き出しで示した。 初期画面において,画面上には緑色の球である炭素"C" 原子と黄色の球である水素"H"原子が一つずつ配置 されている。二酸化炭素の構造を計算するには H 原子 が余り,酸素"O"原子が二つ不足している。そこで

"元素選択"からOを選択し、配置したい所で原子追加である"Add"ボタンをクリックする。そのとき、



図5 Winmostar の初期画面

必要のない H 原子は原子削除である "Del" ボタンを 押し,削除する。赤色の球で表された O 原子を二つ配 置したときの画面を図 6(a)に示した。二酸化炭素分子 はC原子一つにO原子が二つ結合した構造で形成され ている。図 6(a)のままでは, O 原子二つと C 原子が結 合されていない。



図6 二酸化炭素"CO2"の作り方(赤色の球は酸素原子で緑色の球は炭素原子)

(a) C 原子と O 原子の配置, (b) C 原子と O 原子の結合, (c) 構 造最適化された CO₂

○原子とC原子を結合させるためには、結合させたい原子を選択し、"原子結合"のアイコンをクリックする。それらを結合させた画面を図6(b)に示した。図6(a)にはなかった棒がC原子とO原子を結んでいるのが確認できる。また、結合を切りたい場合は、結合させた時と同じようにそれらの原子を選択して"結合削除"のアイコンをクリックする。これらの操作によって、CO2分子の初期構造を作製することができる。

図 5 の初期画面を見ると"キーワードの欄"には AM1 と入力されているので、その AM1 を PM3 と書 き換える。ツールバーの計算を選択し、上から三番目 の MOP7W70 start を選択すると計算が始まる。計算が 終了すると図7に示したような出力ファイルが立ち上 がる。このとき、計算が成功していれば CO₂の構造が 図 6(b)から図 6(c)のように変化する。それを確認した 後、図7の出力ファイルを見ると CO₂の最安定構造が 持つ生成熱が FINAL HEAT OF FORMATION の横に表 示される。

📕 temp.o	ut - XT	帳					
ファイル(<u>F</u>)	編集(<u>E</u>)	書式(<u>O</u>)	表示⊙	ヘルプ(日)			
Winmos	tar						^
GE	OMETRY	OPTIMIS	ED USIN	IG EIGEN	VECTOR FOLLOWING	(EF).	
SC	FIELD	WAS AC	HIEVED				
				PM3	CALCULATION		
						VERSION 7.00	
1						med 3d1 23 17:41:37 2008	
	FINA	L HEAT	OF FORM	MATION =	-85.03873	KCAL	-
	TOTA	L ENERG	ïY	-	-706.17758	EV	
	ELEC	TRONIC	ENERGY	=	-1369.31883	EV	
	CORE	-CORE F	EPULSIC)N =	663.14126	EV	
	IONI	ZATION	POTENT I	AL =	12.73499		
	NO.	OF FILL	ED LEVE	ELS =	8		
	MULE	UULAR 1	EIGHI	-	44.010		
							~
<							≥:

図7 計算から得られた CO2の生成熱

分子の構造が複雑であると計算がうまくいかず,生 成熱が表示されないことがある。その時はキーワード に"GEO-OK"を付け加えることによって計算結果が 出やすくなる。"GEO-OK"とは構造最適化するとき, 明らかに考えられない構造だとしても計算をし続ける ことを意味するキーワードである。

図6(c)に示したように、計算後の構造を見るとCO₂分子の最安定構造が表示されている。この構造がこの世に存在できる可能性の高い二酸化炭素分子"CO₂"の構造である。ここまでが、構造最適化の具体的な操作である。この構造最適化の計算が終了した後、振動計算を行う。

振動計算を行うために、まず、図5に示されている キーワード欄の"PM3 EF PRESICE"の"EF"を "FORCE"に書き換える。そしてツールバーの計算を 選択し、上から三番目の MOP7W70 start を選択すると 振動計算が始まる。計算が終了すると図7と同じよう な出力ファイルが立ち上がる。再びツールバーの計算 を選択し、"Import"の"Force"を選択する。そのとき、 出力ファイルを開くと、計算された CO₂分子の振動数 を表示したスペクトルが立ち上がる。その結果得られ た CO₂分子の赤外線吸収スペクトルを図8に示した。



図8 振動計算から得られたCO2分子の赤外線吸収スペクトル

このスペクトルから、CO2の振動の図や赤外線吸収波 長を得ることができる。

Results and Discussion 1.CO₂クラスターの影響

本計算から得られた4µm付近におけるCO2赤外線吸 収の振動を図9に示した。このような振動は逆対称伸 縮振動と呼ばれる。したがって、図2にある4µm付 近のCO2による赤外線の吸収は、図9に示した逆対称 伸縮振動であることがわかった。



図9 CO2分子の逆対称伸縮振動

図10は本計算から得られた赤外線吸収波長とその 強度を表している。縦軸が強度、横軸が波長となって いる。計算から得られた CO₂の赤外線吸収波長は、一 本の吸収線しかなく、図2にあるような幅の広い吸収 帯は確認できなかった。



図10 CO2分子の赤外線吸収波長

自然界に存在する分子は分子間力というとても弱い 力で互いに引き合い、集合体を形成する。その状態を クラスターという¹⁰⁾。クラスター状態の分子は互いに 影響を及ぼしあい、分子が単独で存在するときとは異 なった性質を示す。

近年、大気中において CO2濃度が急激に増加してい ることがさまざまなメディアにより騒がれている。大 気中の CO2濃度が増加したとき、CO2分子がその他の CO2分子と衝突する確率が大きくなる。したがって、 CO2濃度の増加により CO2クラスターが大気中におい て生成しやすくなると考えられる。

図 11(a)と(b)は、それぞれ CO2単量体と CO2 六量体 を示している。これまでの計算はすべて分子が孤立し

た状態,図11(a)のような単量体で行った。そこで CO2





(a) CO₂ 単量体

(b) CO₂六量体

図11 (a) CO2単量体と(b) CO2六量体の構造

二量体から六量体までの振動計算を行い, 再評価した。 図 12 は CO_2 クラスター"(CO_2), n = 1-6"に対 する赤外線吸収波長とその強度を表している。(CO_2), n = 1-6までの計算結果より,図 10 で示されたよう に CO_2 単量体では1本しかなかった吸収線が, CO_2 ク ラスターを考慮することにより総数 21 本にまで増加 した。



図 12 $(CO_{2})_n$ n = 1-6の赤外線吸収線の総数

本節ではCO₂単量体から六量体までの振動計算を行い、赤外線吸収波長を求めた。さらに、CO₂七量体、CO₂八量体とそのクラスターサイズを大きくすることにより、図2にあるような幅の広いCO₂による赤外線吸収帯ができるのではないかと考えた。

2.CO2 ヘテロクラスターによる影響

上記のように、CO₂分子のみから構成されるクラス ターはホモクラスター(同じ分子から構成されるクラ スター)と呼ばれる。一方、異なった分子から構成さ れるクラスターをヘテロクラスターと呼ぶ。表1に地 球温暖化対策として現在削減対象とされている物質を 示した⁵⁾。第一節では、大気中にあるCO₂がクラスタ ー化することによって、図2にあるような幅の広い赤 外線吸収帯になることが示唆された。

一方、大気中には、様々な気体が漂っている。なかにはCO2よりも表1に示したような温暖化係数が大きな物質も多く存在する。そこで、本節では、それらの物質とCO2により構成されるCO2へテロクラスターが、

CO2の赤外線吸収波長にどのような影響を及ぼすかどうかを、CO2ヘテロ二量体とCO2ヘテロ三量体の振動計算を行って、評価した。

	表1	本研究で計算対象とした温室効果ガス ⁵
--	----	--------------------------------

物質名	化学式	温暖化係数
二酸化炭素	CO ₂	1
メタン	CH ₄	21
一酸化二窒素(亜酸化窒素)	N ₂ O	310
トリフルオロメタン	CHIF ₃	11,700
ジフルオロメタン	CH ₂ F ₂	650
フルオロメタン	CH ₃ F	150
1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン	1,1,1,2,2-C ₂ HF ₅	2,800
1,1,2,2-テトラフルオロエタン	1,1,2,2-C ₂ H ₂ F ₄	1,000
1,1,1,2-テトラフルオロエタン	1,1,1,2-C ₂ H ₂ F ₄	1,300
1,1,2-トリフルオロエタン	1,1,2-C ₂ H ₃ F ₃	300
1,1,1-トリフルオロエタン	1,1,1-C ₂ H ₃ F ₃	3,800
1,1-ジフルオロエタン	1,1-C ₂ H ₄ F ₂	140
1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン	1,1,1,2,3,3,3-C ₃ HF ₇	2,900
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	1,1,1,3,3,3-C ₃ H ₂ F ₆	6,300
1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	1,1,2,2,3-C ₃ H ₃ F ₅	560
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,-デカフルオロペンタン	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-C ₅ H ₂ F ₁₀	1,300
パーフルオロメタン	CF ₄	6,500
パーフルオロエタン	C_2F_6	9,200
パーフルオロプロパン	C_3F_8	7,000
パーフルオロブタン	C_4F_{10}	7,000
パーフルオロシクロブタン	C_4F_8	8,700
パーフルオロペンタン	C ₅ F ₁₂	7,500
パーフルオロヘキサン	C ₆ F ₁₄	7,400
六フッ化硫黄	SF ₆	23,900

計算方法として、CO2 ヘテロ二量体は、構造最適化 された五つの構造パターンのなかから最安定構造を探 し、その構造を用いて振動計算を行った。CO2 ヘテロ 三量体は、CO2 ヘテロ二量体の構造を参考に、いくつ かの構造で最適化し、その最適化に成功した分子構造 を用いて、振動計算を行った。

表 2 に本計算から得られた CO₂へテロ二量体 "CO₂ -M M は表 1 に示した物質"と CO₂へテロ三量体 "CO₂-M₂ M は表 1 に示した物質"の結果を示した。 CO₂ 単量体において逆対称伸縮振動に相当する赤外線 吸収波長の値は 4.191 μ m であった。表 2 から CO₂へテ ロ二量体の CO₂-C₂F₆ や CO₂-CHF₃ では、赤外線吸収 波長の値はそれぞれ、4.188 μ m と 4.190 μ m であること がわかる。これらの値と CO₂単量体の値を比較すると、 その差は 0.003 μ m と 0.001 μ m であり、ほとんど差が ないことがわかった。また、CO₂へテロ三量体の CO₂ -(1,1,1-C₂H₃F₃)₂ や CO₂-(C₃F₁₂)₂ においても、その値 はそれぞれ 4.192 μ m と 4.189 μ m であり、CO₂単量体 の数値と比較しても、その差はそれぞれ 0.001 μ m と 0.002 μ m であった。したがって、図2に示された4 μ m 付近の赤外線吸収帯に対し、CO₂へテロクラスター(二 量体や三量体) が及ぼす影響はわずかであることがわ かった。

表2 本研究で計算対象とした温室効果ガス						
	11224-12	吸収波長				
初頁名	化子式	CO ₂ -M	CO ₂ -M ₂			
メタン	CH ₄	4.191	4.191			
一酸化二窒素(亜酸化窒素)	N ₂ O	4.191	4.188			
トリフルオロメタン	CHF ₃	4.190	4.190			
ジフルオロメタン	CH ₂ F ₂	4.191	4.191			
フルオロメタン	CH ₃ F	4.192	4.192			
1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン	1,1,1,2,2-C ₂ HF ₅	4.190	4.190			
1,1,2,2-テトラフルオロエタン	1,1,2,2-C ₂ H ₂ F ₄	4.191	4.191			
1,1,1,2-テトラフルオロエタン	1,1,1,2-C ₂ H ₂ F ₄	4.191	4.191			
1,1,2-トリフルオロエタン	1,1,2-C ₂ H ₃ F ₃	4.191	4.191			
1,1,1-トリフルオロエタン	$1,1,1-C_2H_3F_3$	4.191	4.192			
1,1-ジフルオロエタン	$1,1-C_2H_4F_2$	4.191	4.191			
1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン	1,1,1,2,3,3,3-C ₃ HF ₇	4.190	4.190			
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	1,1,1,3,3,3-C ₃ H ₂ F ₆	4.190	4.190			
1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン	1,1,2,2,3-C ₃ H ₃ F ₅	4.190	4.192			
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5,-デカフルオロペンタン	$1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-C_5H_2F_{10}$	4.190	4.190			
パーフルオロメタン	CF_4	4.190	4.188			
パーフルオロエタン	C_2F_6	4.188	4.188			
パーフルオロプロパン	C_3F_8	4.189	4.189			
パーフルオロブタン	C_4F_{10}	4.188	4.188			
パーフルオロシクロブタン	C_4F_8	4.188	4.188			
パーフルオロペンタン	$C_{5}F_{12}$	4.187	4.189			
パーフルオロヘキサン	$C_{6}F_{14}$	4.189	4.189			
六フッ化硫黄	SF_6	4.191	4.191			

Conclusions

本研究から、CO₂単量体では、赤外線吸収波長が一 つの吸収線でしかなく、参考文献 5)にあったような 幅の広い吸収帯は確認できなかった。そこでクラスタ ーに着目し、CO₂クラスターを二量体から六量体まで 評価した。それらの振動計算の結果から、CO₂単量体 では一つであった吸収線が、CO₂ 六量体までを合計す ると 21 本まで増加した。これらのことから、CO₂クラ スターのサイズを大きくすることにより、参考文献 5) から得られたような幅の広い吸収帯ができると考えた。 したがって、CO₂ホモクラスターが赤外線吸収波長に 影響を及ぼし、地球温暖化の原因の一つとなっている ことが示唆された。

CO₂ ヘテロクラスターの二量体と三量体を評価した 結果, CO₂ 単量体とそれぞれのヘテロクラスターにお ける赤外線吸収波長の値を比較したとき、ほとんどその値は変化せず、4.191 µm 付近の値をとることがわかった。したがって、CO2 ヘテロクラスターにおいてはサイズを大きくしても赤外線吸収波長への影響はわずかであると考えた。結果として、CO2 ヘテロクラスターが地球温暖化に対して、影響を及ぼす可能性は低いことがわかった。

結論として、本研究によって、地球温暖化のメカニ ズムの一つを明らかにすることができたと考えられる。

References

1) IPCC 第 4 次 評 価 報 告 書 , http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/message.html (2008 年 8 月現 在).

- 2) 東京大学気候システム研究センター, http://www.ccsr.u-tokyo.ac.jp/jondanka/jwarming1.shtml (2008年8 月現在)
- 3) 京都議定書, http://www.env.go.jp/earth/ondanka/cop.html (2008 年 8 月現在).
- 独立行政法人環境再生保全機構, http://www.erca.go.jp/ (2008 年 8 月現在)
- 5) Wikipedia, http://ja.wikipedia.org/ (2008 年 8 月現在)
- 平尾 公彦, 武次 徹也, "すぐできる量子化学計算ビギナーズ マニュアル" 講談社 (2006).
- 7) 千田 範夫, "分子計算支援システム Winmostar の開発" *出光 技報* (2006), **49**, 106-111.
- 8) Winmostar, http://winmostar.com/(2008年8月現在)
- 9) 第14回 工学院大学全国高等学校理科・科学クラブ研究論文 "分子軌道法を用いた生成熱の算出"鉾田二高生物部化学班
- 10)茅 幸二,西 信之,"クラスター 新物質・ナノ工学のキーテ クノロジー"産業図書 (2001).