

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 μm 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。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

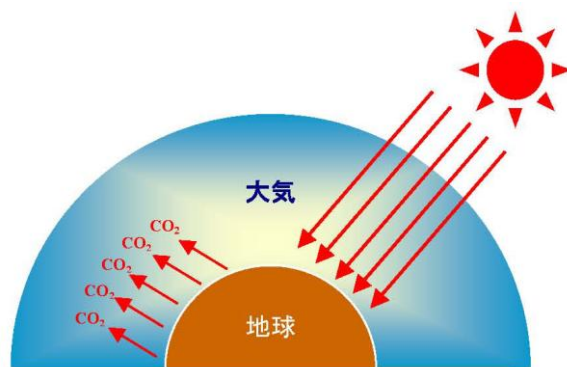


図1 地球温暖化のイメージ

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,

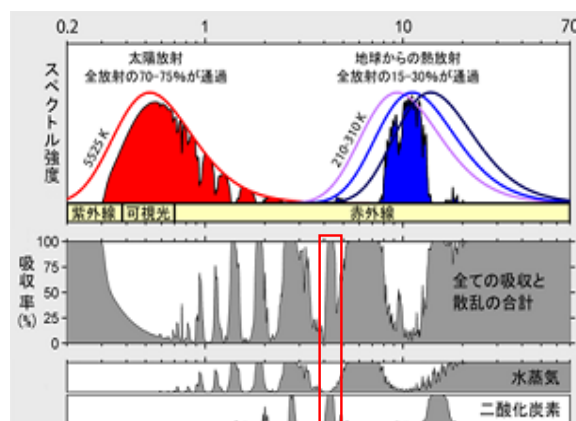


図2 大気による地表輻射の吸収波長⁵⁾

* Corresponding author. e-mail address: ymgstr@***

*** = gmail.com

Present address : 茨城県日立第一高等学校
〒317-0063 茨城県日立市若葉町3-15-1

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は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“CO₂”に由来したこの4 μm 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いており, 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。

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

式(1)をシュレディンガー方程式といい, ψ は波動関数, 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。

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

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。

$$H\psi = E\psi \quad \cdots(3)$$

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。

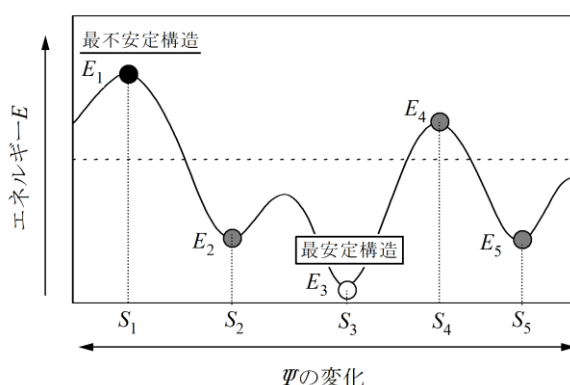


図3 変分原理による解法のイメージ

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 S_1 の持つエネルギーを E_1 , 構造 S_2 の持つエネルギーを E_2 , 構造 S_3 の持つエネルギーを E_3 , 構造 S_4 の持つエネルギーを E_4 , 構造 S_5 の持つエネルギーを E_5 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。 E_1 から E_5 のエネルギーのうち, 最も低い値は E_3 である。したがって, E_3 のエネルギーを持つときの構造 S_3 が最安定構造といえる。

振動計算⁶⁾

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の緑色の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。

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

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。

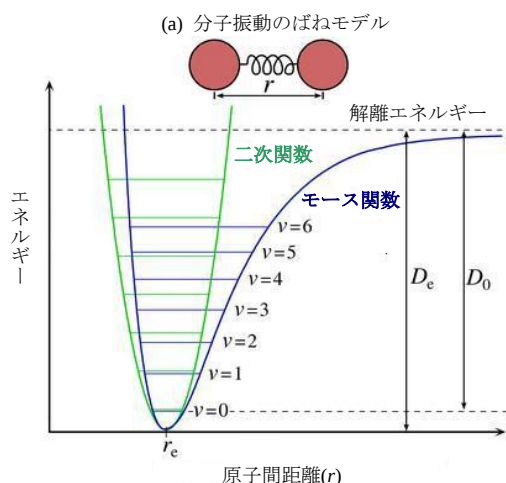


図4 モース関数の概要図と(a)分子振動のばねモデル

$$k = \frac{d^2V}{dx^2} \quad \dots(5)$$

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。

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

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。

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots(7)$$

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 CO_2 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て示した。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、

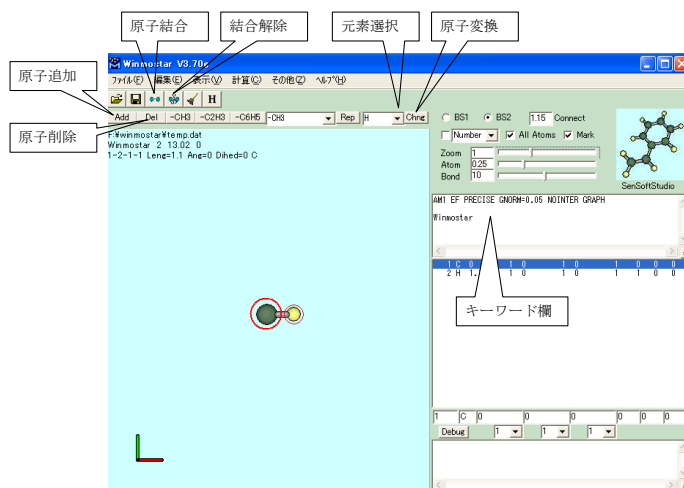


図5 Winmostar の初期画面

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。

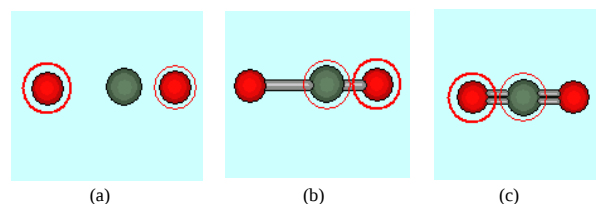
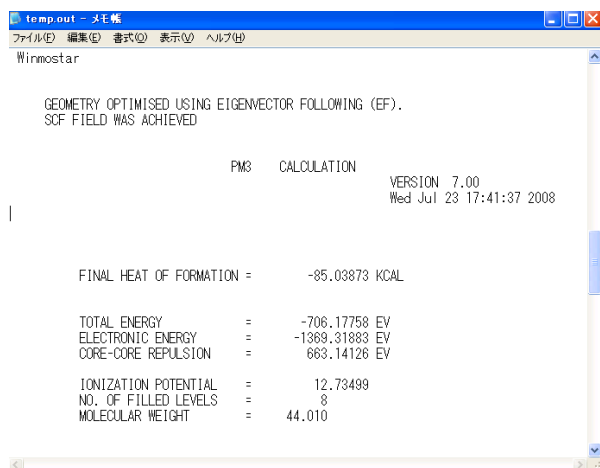


図6 二酸化炭素“ CO_2 ”の作り方 (赤色の球は酸素原子で緑色の球は炭素原子)

(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 CO_2

O 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、 CO_2 分子の初期構造を作製することができる。

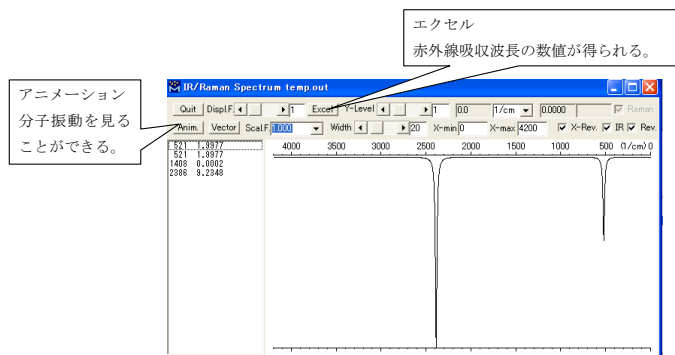
図 5 の初期画面を見ると“キーワードの欄”には AM1 と入力されているので、その AM1 を PM3 と書き換える。ツールバーの計算を選択し、上から三番目の MOP7W70 start を選択すると計算が始まる。計算が終了すると図 7 に示したような出力ファイルが立ち上がる。このとき、計算が成功していれば CO_2 の構造が図 6(b)から図 6(c)のように変化する。それを確認した後、図 7 の出力ファイルを見ると CO_2 の最安定構造が持つ生成熱が FINAL HEAT OF FORMATION の横に表示される。

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4 μm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4 μm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。

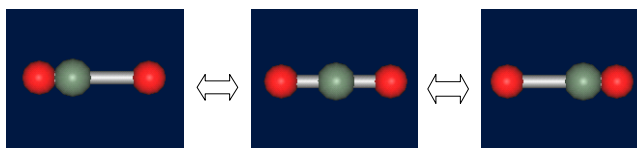
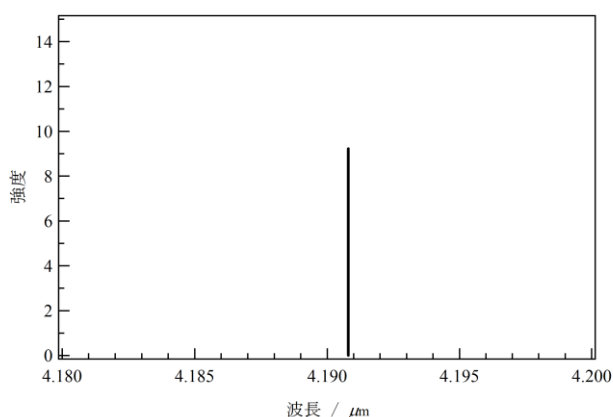
図9 CO₂分子の逆対称伸縮振動

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

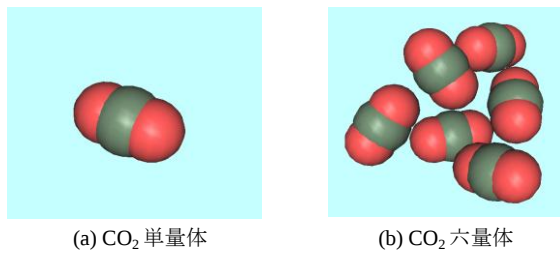


図 11 (a) CO₂ 単量体と(b) CO₂ 六量体の構造

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 CO₂ クラスター “(CO₂)_n 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。(CO₂)_n n = 1–6 までの計算結果より, 図 10 で示されたように CO₂ 単量体では 1 本しかなかった吸収線が, CO₂ 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。

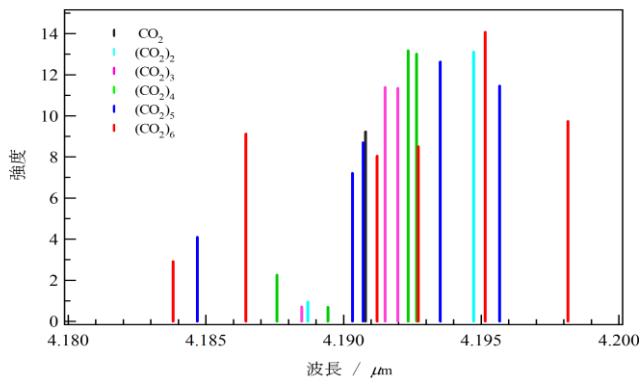


図 12 (CO₂)_n n = 1–6 の赤外線吸収線の総数

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⁹⁾。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 ヘテロクラスターが,

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⁹⁾

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	CHF ₃	11,700
ジフルオロメタン	CHF ₂	650
フルオロメタン	CHF	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 ₃ 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 ₂ F ₆	9,200
パーフルオロプロパン	C ₃ F ₈	7,000
パーフルオロブタン	C ₄ F ₁₀	7,000
パーフルオロシクロブタン	C ₄ F 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 ヘテロ二量体 “CO₂ –M M は表 1 に示した物質” と CO₂ ヘテロ三量体 “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 μm であった。表 2 から CO₂ ヘテロ二量体の CO₂ –C₂F₆ や CO₂ –CHF₃ では, 赤外線吸収波長の値はそれぞれ, 4.188 μm と 4.190 μm 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 μm と 0.001 μm であり, ほとんど差がないことがわかった。また, CO₂ ヘテロ三量体の 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 μm と 4.189 μm 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 μm と

0.002 μm であった。したがって、図 2 に示された 4 μm 付近の赤外線吸収帯に対し、CO₂ ヘテロクラスター (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

物質名	化学式	吸収波長	
		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 ₂ H ₃ F ₃	4.191	4.192
1,1-ジフルオロエタン	1,1-C ₂ H ₄ F 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 ₅ H ₂ F 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 ₂ F ₆	4.188	4.188
パーフルオロプロパン	C ₃ F ₈	4.189	4.189
パーフルオロブタン	C ₄ F ₁₀	4.188	4.188
パーフルオロシクロブタン	C ₄ F 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).
- 4) 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)
- 6) 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” 銚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).