

# 大気環境分子の分光・化学反応データ計算システム

大学評価・学位授与機構 評価研究部 ○岩田 末廣

Computational Chemistry for Atmospheric Environmental Molecules  
Education and Research Evaluation Division, National Institute of Academic Degrees  
Suehiro Iwata

## Abstract

The theoretical and computational systems are developed for making data sets of spectroscopic properties as well as reactive processes of molecules in atmosphere. The data sets are expected to be accurate enough to be used in place of the experimental data, which are sometimes inaccurate or absent at all. A few important targets are selected as model studies during the three-year projects.

## 1. はじめに

対流圏と成層圏の化学素過程をになう分子の分光学的諸量と化学反応過程に関連する諸量を第1原理量子化学に基づいて計算するシステムを、大気化学研究の課題を解決しながら構築してきた。実際に必要とする物理量・化学量を得るには、さまざまな理論に基礎をおいた複数の計算プログラムを正しく組み合わせなければならない。この研究課題では、それらを系統的にしかも使い勝手のよい形に整理した計算システムの作成を試みた。それは次の3システムにまとめられる。

- ① 分子分光解析計算システム
- ② 化学反応解析計算システム
- ③ 構造予測オンデマンドシステム

これらは相互に関連しており、特に③は、①と②も含む形を意図している。各システムは複数のサブシステムから構成されている。また、マニュアルと公開できるプログラムをweb上で公開する。以下、各システムについてその意図と構成およびその応用計算例を述べる。

## 2. 分子分光解析計算システム

分子や分子クラスターの構造の決定とポテンシャルエネルギー曲面の計算は、分子分光データの予言と解析の基礎である。量子力学の第1原理に基づいた量子化学計算プログラムパッケージには、優れた市販プログラムがある。それらを適切に活用し、さらに独自に開発したプログラム群と組み合わせ、大気分子の構造・分光データを解析・予言するシステムを構築し、いくつかの課題を解決した。

### 2.1 MOLYX ab initio MO パッケージ

このパッケージは、各計算段階 (task) が独立なプログラムとなっていて、拡張性が容易であるように設計されている。Gaussian 98, MOLPRO, GAMESSとの接合も shell scriptsで容易に可能にしている。最新の機能として、ab initio MO による分子間相互作用計算で不可避であったBSSE という誤差を克服する新理論に基づくLP MO taskを加えた。

### 2.2 重原子系精密電子構造計算プログラムパッケージ

様々の大気分子の電子状態や各種スペクトルの詳細な解析のために、通常の量子化学計算ソフトウェアには含まれない、分子中の電子スピンの自由度をあらわに含むスピン軌道相互作用やコリオリ相互作用などの微細構造相互作用ハミルトニアンを配置間相互作用法で効率良く計算するため、分子の二重群、時間反転対称性、スピン依存ユニタリー群などを十分考慮した計算方法を開発しプログラム化した (LSCI, Columbus)。このプログラムと2.3で述べる振動回転・解離を取り扱うプログラム群を用い、酸素分子の振動回転スペクトルの解析及びCl<sub>2</sub>とHCl分子の光解離の詳細を解析した。

一例として、酸素O<sub>2</sub>の最長波長部に現れる弱い吸収の解析例を示す。この吸収帯は禁制で大変弱い吸収である

が、可視部に近いところに位置しているために、大気中の光化学過程のシミュレーションに正確な値が必要となる。表2.1は回転遷移については積分した振動子強度である。大変小さい値（普通は $1/10$ から $1/10^4$ の程度）であるにも拘わらずよい一致を見ている。実験的には、回転遷移の強度決定は困難であるが、理論的にはすべての回転遷移について同程度の精度で計算できるので、大気化学者に貴重なデータを提供することが出来る。

塩素分子 $\text{Cl}_2$ については、可視-近紫外吸収帯の光吸収強度および解離過程について計算した。図2.1は光吸収後 $\text{Cl}(^2P_{3/2})$ と $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ に光分解する時の生成比の波長依存性を最近の観測値と比較したものであり、このような物理量も定量的に計算できることを示した。この解離過程には、3で述べる非断熱過程の正しい考慮が不可欠である。

### 2.3 2原子分子の高精度電子振動回転スペクトルの第1原理シミュレーター

MOLYX (VALVAC task)とMOLPROを組み合わせ、真空紫外部の吸収帯やイオン化準位の複数の励起状態を同時に高精度で計算する手法を確立した。振動回転の波動関数と振動回転準位間の遷移確率計算にはFEMID-FEMIPROPを開発し、使いやすいshell scriptを作成している。CO、 $\text{N}_2$ 、OHとそのイオンに適用し、太陽大気中のCO分子の振動回転温度のシミュレーションやオーロラ中に観測される $\text{N}_2^+$ の発光スペクトルのシミュレーションに応用した。

### 2.4 3原子分子の高精度電子振動回転スペクトルの第1原理シミュレーター

3原子分子のポテンシャル関数を生成する方法として二つの方法を用いている。一つは古典的とも言える三次元スプライン内挿法で、もう一つは核の波動関数計算で重要となる点を効率よくサンプリングする方法である。前者では、4000点もの構造についてMOLPROで電子エネルギーを計算しなければならない。大振幅をしている高い振動励起運動の波動関数を得るためにライス大学のLehoucqらにより開発されたARPACKを利用した。波動関数の解析（節目を見いだす）には分子研の水谷によって開発された分子3次元ビューアを用いた。

なお、核の運動のシュレディンガー方程式を解く方法は、電子状態の場合と違って、未発達な部分が多い。そのために、本研究では様々な試みを行い、上記のプログラムの他に、 $n$ 変数の方程式GENESEnDとEFGnD ( $n=1,2,3$ )を開発している。

### 2.5 多原子分子電子振動スペクトルシミュレーター (FCF)

数原子分子の振動スペクトルは、ほとんどの場合、調和振動子近似で解析できる。しかしながら、電子状態が違えば分子の構造も変わるので、調和振動の座標（基準座標）も変わり、振動波動関数の重なり積分 (Franck-Condon Factor, FCF) の計算は複雑になる。汎用的FCF計算プログラム (momFCF)を整備し、Gaussian 98およびGAMESSの出力から容易にFCFスペクトルを描くことが出来るようにした。

### 2.6 光イオン化効率計算プログラムパッケージ

成層圏-中間圏で起っている原子・分子の光イオン化過程や電子付着過程、光分解過程などを詳細に解析するためには、束縛電子状態だけではなく連続（散乱）状態を含む過程を取り扱う必要がある。そのためのプログラム群を作成した。共鳴状態の計算用に、複素基底関数法を用い、複素数の軌道指数を持つSlater型基底関数をGauss型基底関数で展開する方法を開発した (CSTO, CMOLCD)。

Band( $v'$ , $v''$ )	Exper / $10^{-11}$	Calc / $10^{-11}$
0, 0	0.00836	0.0115
1, 0	0.0802	0.0938
2, 0	0.373	0.40
3, 0	1.11	1.21
4, 0	2.51	2.82
5, 0	5.09	5.49
6, 0	8.36	9.23
7, 0	12.2	13.6
8, 0	15.7	17.8
9, 0	17.9	20.5
10, 0	16.4	20.6

表2.1 酸素分子のHerzberg帯の振動子強度

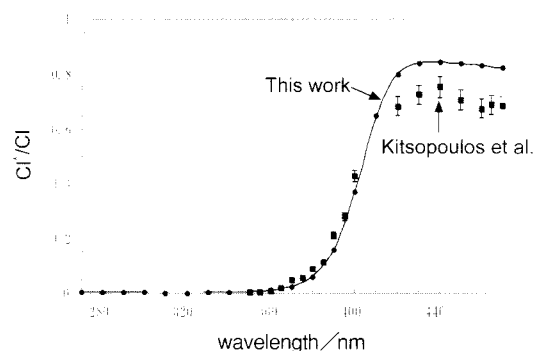


図2.1 塩素分子の解離生成物比波長依存性

### 3. 化学反応解析計算システム

#### 3.1 非断熱波束動力学プログラム

大気化学反応の精密解析のために、近接する電子励起状態との非断熱相互作用を考慮し、波束の量子力学的発展時間依存のシュレディンガー方程式を解くサブシステムを開発した。このシステムによりClO<sub>x</sub>ラジカル連鎖反応によるオゾン破壊プロセスにおいて、反応O(<sup>1</sup>D)+HCl(<sup>1</sup>Σ)の寄与を正しく評価する目的で、HClがO(<sup>1</sup>D)と直接反応してCl + OH及びH + ClOを生じる2つの反応経路について、反応のメカニズム、反応断面積、生成物内部量子状態分布、反応速度を理論的に解析した。

#### 3.2 非断熱遷移確率評価プログラム

松見らは、O(1D)が基底状態の酸素分子と衝突してエネルギーを失活する過程に、非断熱遷移が重要であることを示唆する実験結果を報告している。そこで、Zhu-Nakamura理論に基づく非断熱遷移確率評価プログラムを開発し、図3.1の過程の遷移確率計算に応用し、実験結果を解析した。

#### 3.3 反応軌跡直接追跡プログラム

多原子分子の反応を時間に沿って追跡するには従来の方法では、配座に関し3N-6個(Nは原子数)の自由度の全てに対して電子状態計算を行いグローバルポテンシャルエネルギーの解析形を得なければならず、多大な労力を要する。そこで解析形を作らずに、動力学計算や

スペクトルの計算においてポテンシャルエネルギー(及び核座標によるエネルギー微分係数)が必要になった時点でそれぞれの配座に必要な数値を直接求めることの出来るプログラムシステムを開発し、イオン分子反応に応用した。化学結合の解離や結合の生成及び電子励起状態の反応やスペクトロスコピーにも応用が可能とするため、電子状態の計算部分においてはMCSCF法を用いている。図3.2はC + H<sub>3</sub><sup>+</sup>からCH<sup>+</sup>とH<sub>2</sub>が形成する反応を追跡している。

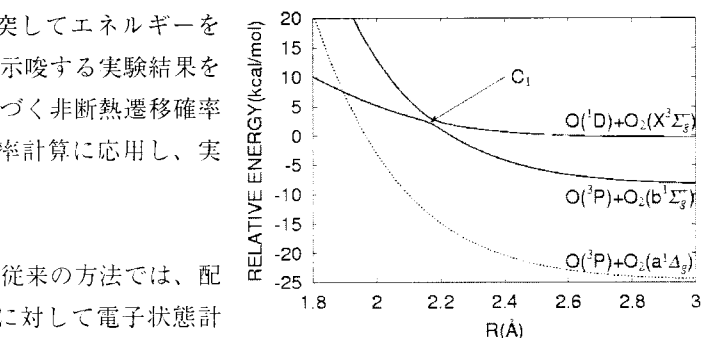


図3.1 1重項酸素原子の失活課程

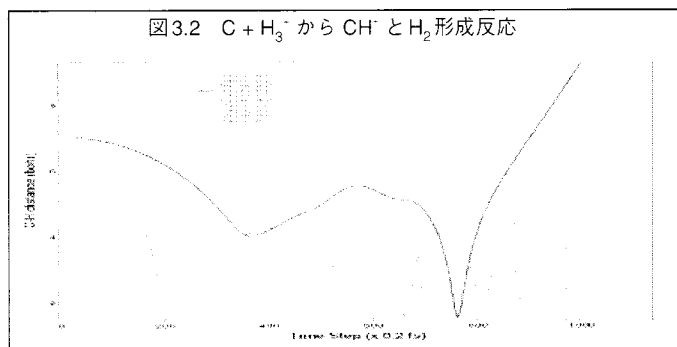


図3.2 C + H<sub>3</sub><sup>+</sup>からCH<sup>+</sup>とH<sub>2</sub>形成反応

#### 3.4 反応中間体解析と反応速度評価サブシステム

大気中では、人間活動による化学物質や、植物が放出している有機化合物などが、複雑な化学反応をしている。これらの反応の速度を見積もるには、遷移状態理論に基礎をおいた方法が用いられる。Gaussian98プログラムとThe Rateプログラムを組み合わせ、反応速度の温度変化を容易に見積もる手続きを作り上げた。OHラジカルと有機化合物の反応に応用している。図3.3は、飽和炭化水素のH原子をOHラジカルが引き抜く反応の速度の温度変化を示している。炭素鎖数が増えると反応速度が著しく増大することが判明した。

### 4. 構造予測オンデマンドシステム

大気化学反応とそれに関与する分子の分光データを理論的に解析・予測する統合システムとして、データベース検索と計算結果を表示する、表示端末に依存しないオンデマンドWebサイトを構築している。このシステムでは、図4.1の構成図に示すように、(a) 幅広い大気化学関連分野

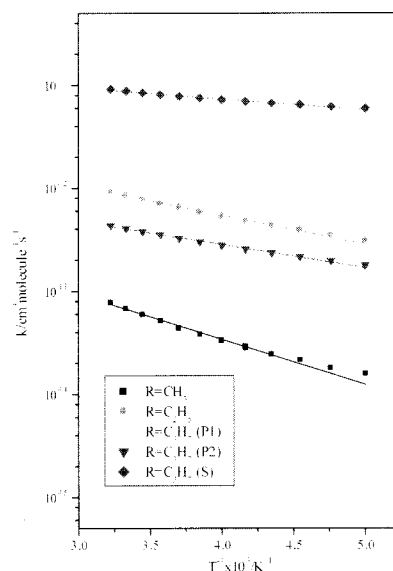


図3.3 OHラジカルと飽和炭化水素の反応速度

の研究者に共通のGUI環境を提供し、(b)すでに計算した結果をデータベースとして蓄積し、そのデータベースの検索利用を可能にし、(c)さらに、上記①分子分光解析計算システムと②化学反応解析計算システムのマニュアル及び一部のプログラムの計算実行環境とリンクし、“オンデマンド”でサーバ(またはクライアントPC)上で計算を実行し、(d)その計算結果の可視化を行う。(b)では、SMILEプロジェクトに関連して、回転定数から分子構造を推定するプログラム(RotMolStr Explorer)を開発、(d)では、電子密度の空間解析による分子の結合様式を調べるプログラム(Sph-AIMY)を開発している。

## 5. まとめ

大気で進行している分子過程を実験的に研究しているグループとの交流を通じて、計算化学が大気科学に寄与するための課題を絞り込み、それら課題遂行に必要な理論・計算手法の開発を図ってきた。その結果、大気科学研究において意味ある数多くの成果が得られた。この過程で、いくつかの一般性高い計算システムが構築でき、計算化学の専門家でない分光学者や大気科学者の利用に提供できる形に整備した。しかしながら、高精度が要求される計算では、さらに理論の発展と効率のよい計算方法の開発とコーディングが必要であり、課題に応じた研究を進めなければならない、一層の実験家と理論・計算化学研究者の共同作業が要請される。本研究課題遂行にあたり、情報ネットワークが活用され、3ないし4カ所に場所が分散して研究が行われたが、計算リソースなどの共用が図られ、無駄の少ない計算環境を実現できた。

## 6. 研究実施体制

理論・計算グループは、岡崎共同研究機構・計算科学研究センター(前分子科学研究所・計算センター)を情報ネットワークの中心に置いて、研究を進めてきた。すべての理論グループがネットワーク上で連携をとりながら計算システムを開発してきた。図6.1は、各システムの関連と主に関与したグループを示している。図6.2は、研究グループ及び研究協力者との研究体制を示している。松見グループからは最新の大気化学研究の情報が理論・計算グループに提供されて、共同研究も進展した。川崎京大教授の主宰する平成12年度科学研究費(企画研究)「大気環境における化学反応素過程の解明」、鷲田京大教授の主宰する平成14年度から始まる科学研究費(特定)「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」の立ち上げにも関与した。

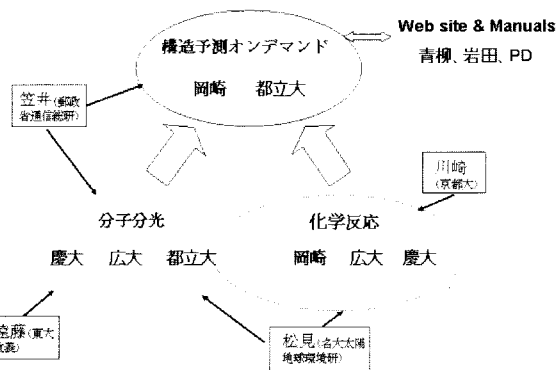


図6.1 研究実施体制

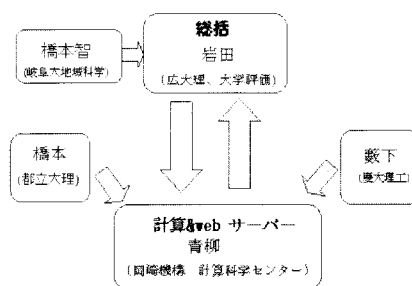


図6.2 開発体制

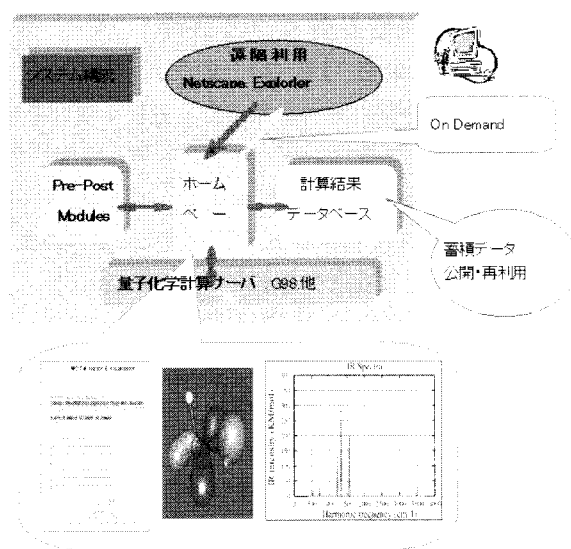


図4.1 オンデマンドシステムのトップページ