

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-2. ダイナミクス
小項目	1-2-5. 励起分子

概要（200字以内）

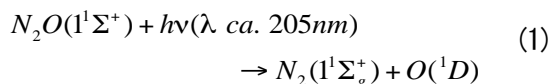
理論化学が切り開く地球化学への応用を紹介する。昨今、二酸化炭素による地球温暖化が深刻な問題となって来ているが、メタンに次いで三番目に問題視されている分子として一酸化二窒素(N_2O)がある。この分子は成層圏における紫外光による光解離過程が主な反応であるが、面白いことに重い同位体種が成層圏に分布している。一方その反対に、軽い同位体種ばかりが地表に存在し、全体での同位体比を決定している。理論による原因解明をここに紹介する。



現状と最前線

大気において窒素分子に次いで存在量が多い窒化物が一酸化二窒素(N_2O)である。ご存知のように窒素分子は極端に不活性な気体であるが、一酸化二窒素はそれに比べると不安定な分子であり、生物地球化学的な窒素循環の中で中心的な役割を果たしている。また、京都議定書の中で取り上げられた温室効果ガスの一つであり、成層圏におけるその酸化反応が触媒となりオゾン層破壊の主な要因となっている。さらに、 N_2O の大気中の濃度が産業化以前のレベルより、約17%も増加しているのが現状である。一方、この大気の N_2O の発生源についてであるが、主に土壌や海洋における微生物からであり、農業で使われる肥料によってその発生が活性化される。ところが、この発生による排出があまりにも不確定であるため、その排出量を見積もることが困難であり、結果として大気における同位体解析を行い、 N_2O の総量試算を強いられ続けている。同位体分布に関する観測は、本来安定とされる同位体元素 ^{14}N 、 ^{15}N 、 ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O を使い、数々の野外実験によりなされている。その中で、重要な同位体種として、 $^{14}N^{14}N^{16}O$ （略して、446）、456、546、556、447、448が上げられる。一酸化二窒素の主な発生源である土壌及び海洋中のバクテリアが対流圏の空気に比べて重い窒素や酸素の同位体含んだ N_2O を消費させ、軽い N_2O を生成している。一方、拡散量が不明ではあったが、大気における一酸化二窒素の減少に関するメカニズムは大変明解である。つまり、90%が成層圏

の紫外線窓領域における光分解（反応式(1)を参照）であり、残り10%が $O(^1D)$ との反応である。反応式は以下の通りである。



この反応は182nm付近に中心を持つ幅の広い吸収ピークに対応する最初の電子吸収帯の低エネルギー側で起こる。さらに、東工大の吉田尚弘教授らの野外観測により同位体濃縮現象が観測され、この現象を零点振動エネルギー（ZPE）モデルを使い、説明されている[Yung and Miller, *Science* 278, 1778, (1997)].ところがその後の野外観測によると、ZPEモデルによって予想される同位体濃縮効果と観測値が2倍の差を生じていることが判明する。

そこで、筆者らは光分解反応(1)の量子論に基づく厳密な波束ダイナミクスを行い、この差を定量的説明することに世界で初めて成功した[Nanbu and Johnson, *J. Phys. Chem. A* 108, 8905, (2004)].この結果の一部を図1に示す。赤線に示すように、556同位体種が最も重たいため、210nm付近の光吸収により、約200‰（per mil, 千分率, 20%に当たる）もの濃縮を起こすことを示唆する。この結果から大気循環シミュレーションにおいても N_2O 分子に関する定量的な見積もりが可能となった。一方、この現象は古くから地球化学において質量依存性同位体効果として議論されてきた問題であるが、つい最近、この現象と反対である非質量依存性同位体効果によるものと思われる現象が目撃されつつある。非質量依存性同位体効果の解明が待たれる。

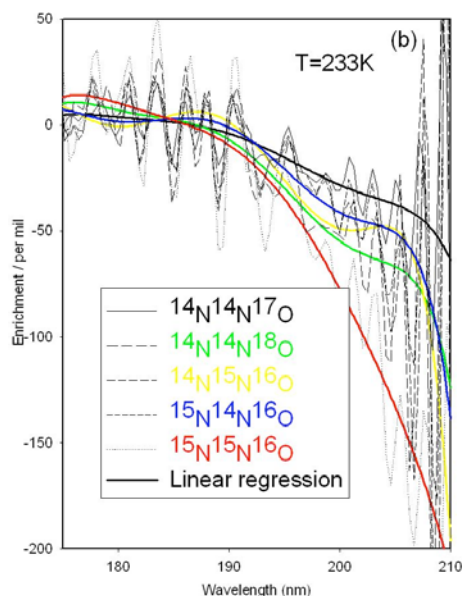


図1 理論同位体分離定数

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

量子論に基づく分子動力学シミュレーションプログラムの開発が必要不可欠である。さらに、超高速に電子励起状態を求めるプログラムの開発も必要不可欠である。特に、実験による解析と同等の計算精度が求められることから、超高精度量子化学計算が必要不可欠である。そのため、次世代スーパーコンピュータも見据えた研究計画を立てる必要がある。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

超高精度計算を実施し、地球形成のメカニズムの解明や星間物質の解析に寄与したい。

キーワード

電子励起状態・量子動力学・同位体濃縮・光解離過程・温暖化ガス

(執筆者：九州大学・情報基盤センター 南部伸孝, 新潟大学・理学部化学 徳江郁雄)