

非経験的分子軌道法による硝酸アンモニウム多量体のエネルギー安定化に関する研究

○竹内 淨^{*1,*2}、武田 京三郎^{*2}^{*1} 高千穂大学人間科学部、^{*2} 早稲田大学先進理工学研究科

大気環境中の浮遊粒子状物質(エアロゾル粒子)は、人体の呼吸器系に悪影響を及ぼすとともに、雲粒の核として地球の気候変動に関わる重要な物質である。この粒子状物質の成分である硝酸アンモニウムは、硝酸及びアンモニアの気相反応により形成されるが[1]、生成機構の詳細は未だ解明されていない。筆者らは、これまでに、非経験的分子軌道法を用い、硝酸アンモニウムの単量体では硝酸からアンモニアへのプロトトランスファー(PT)が起こらないが、二量体では、電気双極子が PT を促進しエネルギー安定化に寄与することを報告した[2]。本研究では、クラスターを拡張し、硝酸アンモニウムの多量体(三～八量体)における PT 及びエネルギーの安定化機構を検討した。全ての計算は、Gaussian09を用いて B3LYP/6-311++G(d, p)レベルで行い、構造最適化計算及び基準振動解析により分子の最安定構造を決定した。PT に関しては、二量体では電気双極子による考察を試みたが、三量体以降では双極子の選択に恣意性があるため、本研究では NBO(Natural bond orbital)を用いて計算した静電相互作用によって考察した。

硝酸アンモニウムの N 量体に単量体を 1 つずつ付加し、三～八量体の最安定構造を決定した。その結果、全ての分子構造において PT が生じ、系はイオン構造($[\text{NH}_4][\text{NO}_3]$)を示していた。各多量体において、新たに付加した単量体を受ける電場の強さは $8.16 \sim 8.77 \text{V/nm}$ であった。これは、単量体において、外部電場($4.8 \sim 9.2 \text{V/nm}$)を与えることで PT 構造が安定となる結果と矛盾しておらず、三～八量体構造内で誘発される自己電場により PT が発現することが明らかとなった。この結果、各多量体における構成分子のイオン性が促進され、静電相互作用が系のエネルギー安定化に寄与することが判明した。従って、硝酸アンモニウム多量体では、PT によりイオン構造が形成され、遠方まで影響する静電相互作用を強化し、多量体のエネルギー安定化(凝集エネルギーの増大)に寄与していると考えられた。

[1] A. W. Stelson, S. K. Friedlander, and J. H. Seinfeld: Atmos. Environ., 13, 369 (1979).

[2] J. Takeuchi, Y. Masuda, R. Clark, and K. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., 52, 07630252 (2013).

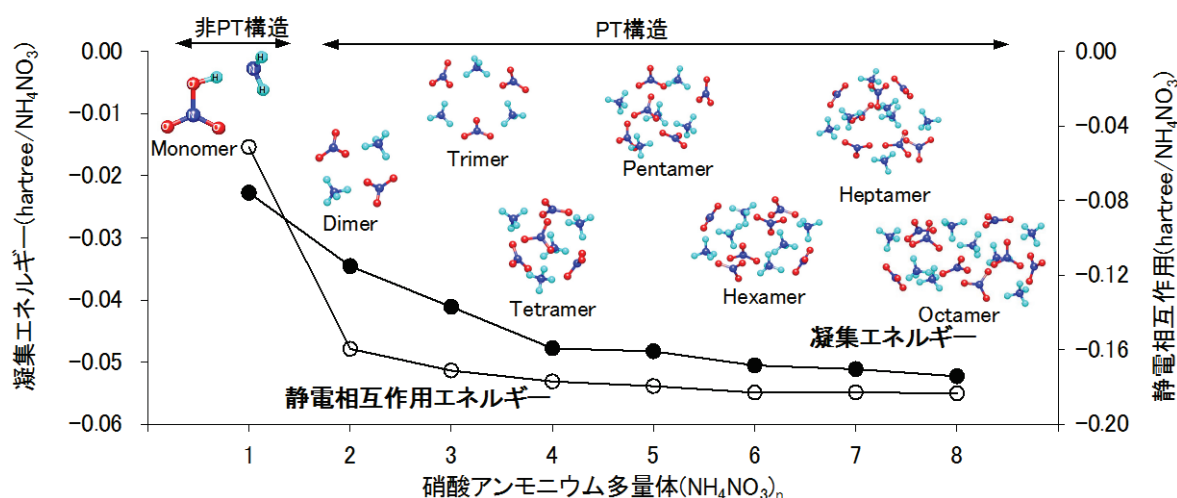


図 硝酸アンモニウム多量体の分子構造、凝集エネルギー及び静電相互作用エネルギー(エネルギーは単位組成(NH_4NO_3)当り。凝集エネルギーは硝酸とアンモニアからの安定分。)