

1P117 アンモニアの水和過程に関する理論的研究

(名大院情報科学) 長尾浩道 永江有起彦 小谷野哲之 長岡正隆

【序】

近年、大気や水圏などにおける窒素酸化物の還元剤として、アンモニア(NH₃)を用いてオキシダント濃度を低下させる実用研究が進められている。NH₃(温・常圧で無色で刺激臭のある気体)は、化学繊維や窒素肥料の原材料などとして日常的によく知られた化学物質であり、加圧により容易に液化したり、水への溶解度が異常に大きい(H₂O分子数：NH₃分子数=2.03)という特異的な性質を多くもっている。しかしながら、多くの熱力学的データが存在する一方で、分子レベルでの実験データは非常に少ない。本研究では、分子動力学(MD)シミュレーションを用いた自由エネルギー勾配(FEG)法[1]により、NH₃水溶液の構造及びNH₃分子の水溶液への溶解過程についての理論的研究を行った。溶解過程の自由エネルギープロファイルから、界面におけるNH₃分子の振舞いが詳細に調査され、また、水分子の動径分布関数からNH₃濃度に依存した溶媒和構造が確認された。

【計算方法】

A. 溶解過程の水和自由エネルギー計算

図1に示した3次元周期境界条件を課した基本セル 27.01 × 23.39 × 90.00(Å³)の下部にTIP3P水12バイレイヤー(864分子)を配置させ、最下部の2バイレイヤー(144分子)を固定した。このとき、気液界面は $z=43$ 付近である。自由エネルギー摂動(FEP)法を用いて、PM3法により量子力学的に取り扱ったNH₃1分子を界面の上方よりTIP3P水中へ移動させ、このときの溶解過程の自由エネルギー変化を求めた。FEP法によってNH₃分子を z_i から $z_i \pm \Delta z$ へ変化させたときの自由エネルギー変化 ΔG_i は次式(1)で求められる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{i\pm} &= G_i(z_i \pm \Delta z) - G_i(z_i) \\ &= -k_B T \ln \langle \exp[-\beta\{V(z_i \pm \Delta z) - V(z_i)\}] \rangle_i \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 $\beta=1/k_B T$ 、 $V(z_i)$ は z_i における溶質のポテンシャルエネルギーと溶質-溶媒相互作用エネルギーの和である。尚、本研究では $\Delta z=0.05$ (Å)を採用した。各々のMDシミュレーションは、時間刻み 0.5fs で平衡化後の 90,000ステップをサンプリングした。

B. 動径分布関数

NH₃濃度に依存した溶媒和構造の調査のために、10.02wt%及び20.03wt%濃度のNH₃水溶液の動径分布関数を求めた。一辺 23.68(Å)及び 24.57(Å)の立方体の基本セルの中には、各々NH₃45分子+TIP3P水382分子及びNH₃97分子+TIP3P水366分子を満たし、密度を各々0.956g/cm³及び0.923g/cm³とした。MDシミュレーションは、時間刻み 0.5fsで平衡化後の200,000ステップをサンプリングした。

全ての計算にはAMBER6.0のROAR2.0モジュールを用い、能勢・フーバー鎖アルゴリズムを用いたNVTアンサンブルで温度を300Kに制御した。

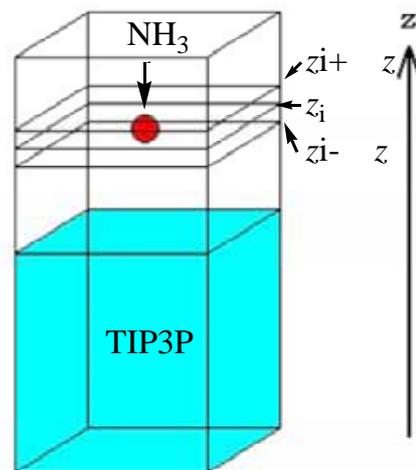


図1 基本セル

【結果と考察】

図 2 はNH₃分子の溶解過程における自由エネルギープロファイルである。現在はまだ計算途中であるが、これまでの結果から水和自由エネルギーは約-3~-5kcal/mol程度であると見積もられ、実験値-4.3kcal/mol[2,3]とよい一致を示すと考えられる。

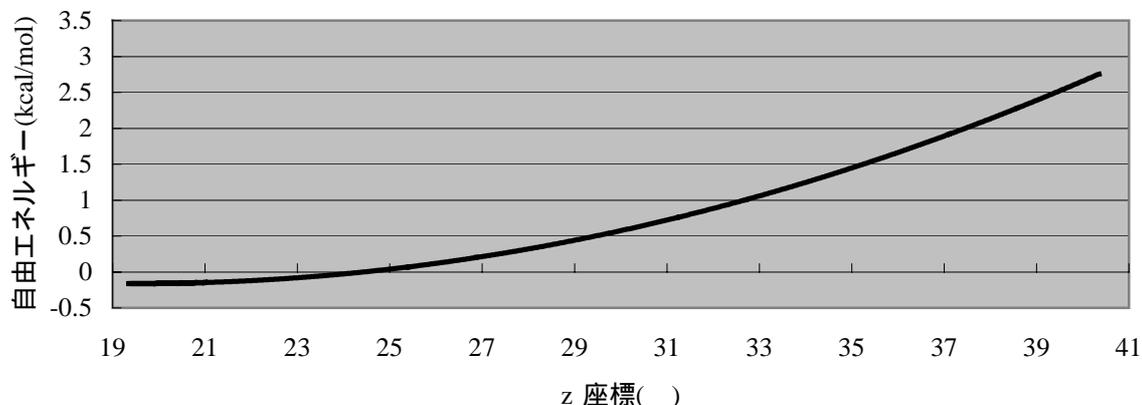


図 2 NH₃分子の溶解過程における自由エネルギー変化

図 3 は、濃度 10.02wt% 及び 20.03wt% のNH₃水溶液におけるNH₃の窒素原子と水分子の水素原子間の動径分布関数である。第 1 ピークは、NH₃の窒素原子の孤立電子対と水素結合する水分子の水素原子を示す。今回調査した濃度範囲では、動径分布関数には大きな違いは確認されなかったが、現在より高濃度での溶媒和構造について調査中である。

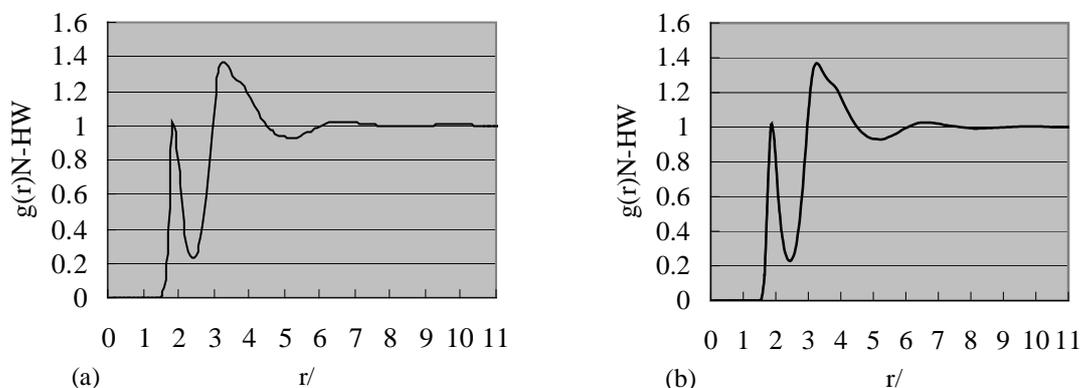


図 3 (a)10.02wt%濃度及び(b)20.03wt%濃度のNH₃水溶液における、NH₃の窒素原子と水分子の水素原子間の動径分布関数。

当日は、溶解過程における界面でのNH₃分子の振舞い及びNH₃濃度に依存した溶媒和構造について詳細な議論をする予定である。

【参考文献】

1. Y.Nagae, Y.Oishi, N.Naruse, and M.Nagaoka, J. Chem. Phys. **119**(2003)7972.
2. V.Barone, M.Cossi and J.Tomasi, J.Chem.Phys. **107**(1997)3210.
3. S.Cabani, G.Mollica, and V.Lepori, J. Sol. Chem. **10**(1981)563.