

## クラスターイオン誘起による大気エアロゾル

### 生成メカニズムの計算化学的研究

○河野明男<sup>1</sup>、河村洋史<sup>1</sup>、草野完也<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構地球内部ダイナミクス領域（〒236-0001 横浜市金沢区昭和町 3173-25）

<sup>2</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所（〒464-8601 名古屋市千種区不老町）

**【序】** 大気中に広く存在するエアロゾルは、人間の健康に影響を与えるだけでなく、放射の吸収や散乱によって、または雲や降水によって地球環境に多大な影響を与えている。主に硫酸を前駆気体とする新粒子生成は大気中の微小エアロゾル粒子のソースとして重要であり、エアロゾルの個数濃度分布を規定する主要な過程であると考えられている。新粒子生成は核生成過程とそれに引き続く成長過程からなるが、それらの詳細なメカニズムの理解は未だ十分ではない。核生成過程のメカニズムの一つとして、宇宙線やラドンの放射線などによって生成した大気イオンによるイオン誘発核生成過程が提案されている。宇宙線強度は太陽活動、地磁気、宇宙線放出源、宇宙線伝播などによって変動するため、宇宙環境の変化がイオン誘発核生成を通じて地球気候に影響を与えている可能性がある。新粒子生成の数値シミュレーションはその初期過程に生成されるクラスターの熱力学量の値に特に敏感であるため、それらの値を正確に決定することが必要である。本研究では、量子化学計算によりイオン誘発核生成過程の初期に生成されるイオンクラスターの熱力学量を決定するとともに、中性クラスターの結果と比較することによってその安定性を議論する。

**【計算手法と結果】** 水-硫酸-イオン種からなるイオンクラスターおよび対応する中性クラスターの安定構造を電子状態計算により決定し、剛体回転調和振動子近似に基づいて Gibbs エネルギー等の熱力学量を決定した。図 1 にクラスターの密度汎関数法 (MPWB1K/MG3S) によって得られた最安定構造を示す。表 1 にこれらのクラスターの水和に伴う熱力学量の変化を示す。

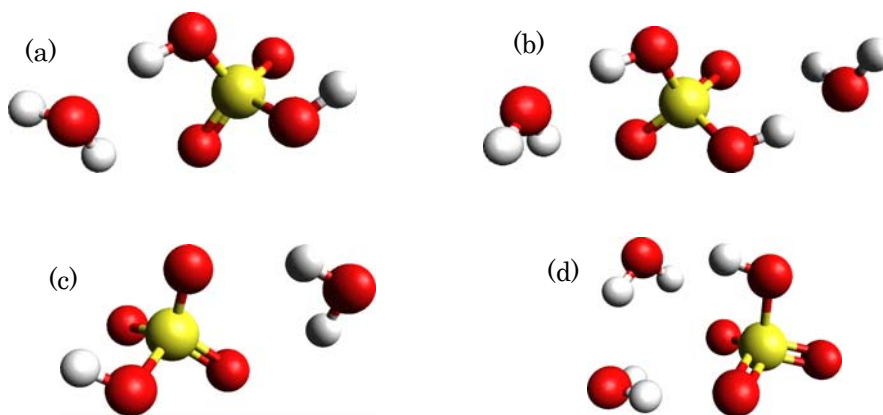


図 1: クラスターの最安定構造。(a)  $(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$  (b)  $(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  (c)  $(\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$   
(d)  $(\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_2$

表 1: 298.15 K, 1 気圧でのクラスター水和過程における電子エネルギー (核間反発含む)  $E$ 、エンタルピー  $H$ 、Gibbs 自由エネルギー  $G$  の変化 (kcal/mol)。

Reaction	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	-12.7	-11.1	-2.3
$(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	-12.3	-10.6	-1.5
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{O})$	-14.5	-12.8	-4.4
$(\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{O})_2$	-15.4	-13.3	-2.9