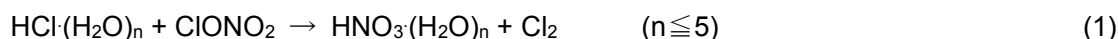


南極成層圏雲表面における塩素分子生成の

反応メカニズムの理論的解析

(阪府大院・理¹, RIMED²) ○岡島 利幸¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

【序論】 オゾン層の破壊は塩素原子が原因であると知られており、特に南極では硝酸塩素(CIONO₂)と塩化水素(HCl)が化学反応を起こしてその破壊が進行していると報告されている。これまでの実験研究や理論研究[1, 2]では極成層圏雲表面における硝酸塩素(CIONO₂)と塩化水素(HCl)との間のプロトン移動反応が解析されてきたが、詳細な反応経路についてはほとんど明らかにされていない。本研究では、量子化学計算を行って反応物の異性体構造を求めた後、プロトン移動反応に着目して、(1)式で表されるクラスター内反応の遷移状態を含む反応経路を明らかにした。



特に配位する水分子が反応に与える影響を調べるために、水和数依存性に着目した。

【計算方法】 HCl-CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 5) クラスターの構造最適化は MP2 波動関数を用いて行い、ポテンシャルエネルギー面上の安定構造であるか、遷移状態であるかを振動解析により確認した。HCl-CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 4) クラスターには 6-311++G(2d, p) および aug-cc-pVTZ 基底関数系を、氷表面を模倣した HCl-CIONO₂·(H₂O)₅ クラスターには、6-311++G(d, p) 基底関数系を適用し、相対エネルギーの計算には信頼度を高めるために aug-cc-pVTZ および 6-311++G(3df, 3pd) 基底関数系を用いた。全ての量子化学計算は Gaussian09 を用いて行った。

【結果と考察】 HCl-CIONO₂·(H₂O)_n (n ≤ 2) クラスターについて(1)式の反応に沿ったエネルギー変化を解析した結果、水和数 n が増加するにつれてエネルギー障壁の低下が見られた。しかしながら、最安定な異性体を基準とした相対エネルギーでみると n=2 クラスターの遷移状態のエネルギーは MP2/aug-cc-pVTZ 法で +7.1 kcal/mol あることから、プロトン移動反応は 2 水和物では進行しにくいことが明らかになった。次に n=3 クラスターについては反応に関わる安定な 3 つの異性体が得られた (図 1)。最安定構造 3A は HCl と 3 つの水分子からなる面に対して平行に CIONO₂ が配位した構造をとる。一方、3C の構造は垂直に配位しており HCl と CIONO₂ の間に 2 つの水分子を介している。これら 3 つの構造から始まる反応のエネルギー変化を図 2 にまとめた。3A および 3B から始まる反応は零点補正を行うと +4.0 kcal/mol のエネルギー障壁が存在するが、二つの水分子を介した 3C から始まる反応はエネルギー障壁が消失することから最も起こりやすい反応であると結論できる。このエネルギー障壁の消失は、プロトンの原子核の量子効果によってプロトントンネリングが起こるためと考えられる。すなわち、一度 3C の構造が生成すれば容易に反応が進行することが期待できる。

これらの結果を踏まえて、n=4 および氷表面を模倣した n=5 クラスターモデルの反応経路の探索

を行った。その結果、3水和物と同様に ClONO_2 と HCl が 2つの水分子を介して環状構造を持つように配位することで反応が容易に進行するという結果が得られた。詳細は当日発表する。また、 Br 原子を含む同様の不均一反応についても解析を行い、比較検討した。詳細は当日発表する。

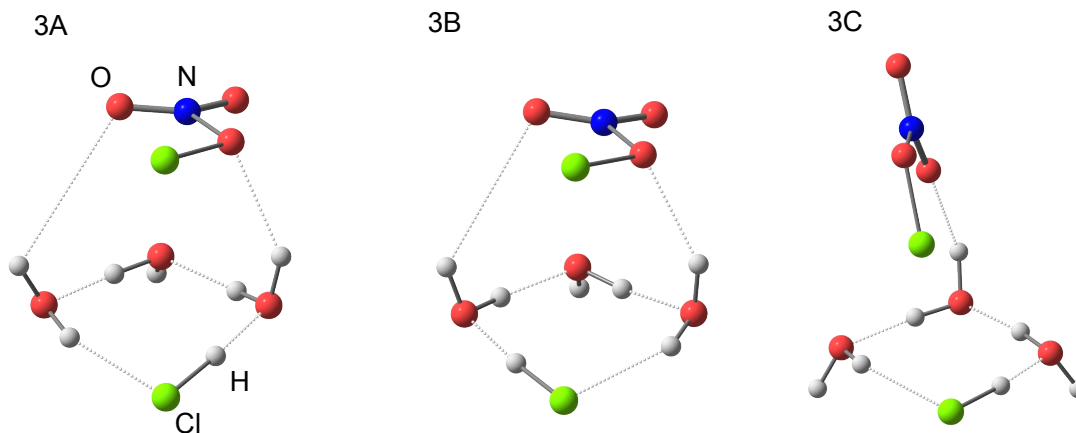


図 1. $\text{HCl}\cdot\text{ClONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスタにおける安定な異性体構造

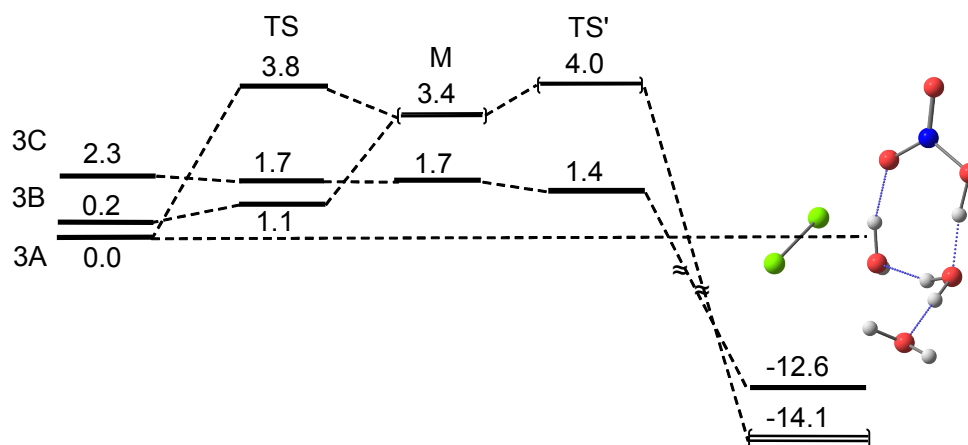


図 2. $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}/\text{MP2}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{d}, \text{p})$ 法を用いて得られた $\text{HCl}\cdot\text{ClONO}_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスタにおける 3 種類の反応経路

【参考文献】

- [1]Jonathan P. McNamara *et al*, J. Phys. Chem. A., 2000, 104, 4030-4044
- [2]Kikyung Nam *et al*, J. Chem. Phys., 2009, 130, 144310
- [3]第 90 春季年会（大阪） 1PC004