

2P105

大気イオン $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ と その水クラスターの安定構造に関する理論的解析

(横浜市立大学大学院 生命ナノシステム科学)

○植田敦子, 北幸海, 立川仁典

Theoretical analysis for stable structures of atmospheric ion $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ and its water cluster

(Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ.)

○Atsuko Ueda, Yukiumi Kita, Masanori Tachikawa

【序論】

負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ は海拔 10km 前後で待機中に存在している負イオン[1]であり、大気エアロゾル生成の核になり[2]、大気汚染に影響することが示唆されている。近年、関本・高山[3]は大気圧コロナ放電イオン化法を用いて、イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および、そのクラスターのマスペクトルを測定し、水分子が 8 つ配位した $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8$ の特異的な安定性(マジックナンバー)を報告している(Fig. 1)。しかし、マスペクトルの結果のみからは、イオン核およびその水クラスターの構造や、水配位数に対するマジックナンバーの起源についての知見を得ることは困難であり、その解明には第一原理計算による理論的解明が期待されている。また、Drenck ら[4]によって $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造に関する理論的解析が報告されているが、様々な異性体に対して十分な検証は行われていない。

そこで本研究では、マジックナンバーの原因解明および、水クラスター $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造の解明に向けて、まずイオン核とその一水和物に対して、第一原理計算による安定構造解析を行った。

【計算の詳細】

イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の安定構造探索には MP2/6-31++G**レベルの第一原理分子軌道法を用いた。一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ に対しては、計算コストの観点から上記計算レベルでのイオン核の安定構造をよく再現できる M06-2X/6-31++G**レベルの密度汎関数理論を用いた。また、得られた構造のエネルギー的な安定性は、調和振動子近似に基づいた自由エネルギー(実験環境温度 333K [3])によって比較し、電荷の解析には Natural Population Analysis (NPA)を用いた。

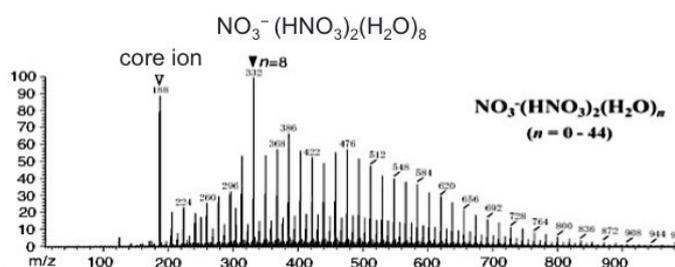


Fig.1 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ のマスペクトル[3]

【結果・考察】

イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ における最安定構造としては、中央の NO_3^- の 1 つの酸素原子に対して両側から 2 つの HNO_3 が結合した C_2 対称性を持つ構造が得られた (Fig. 2 (a))。図中の破線は水素結合を表している。また、最安定構造以外にもエネルギー的に近接した多数の準安定構造が得られた。その一例を Fig. 2 (b) に示す。Fig. 2 (b) の準安定構造は、 NO_3^- の 2 つの酸素原子に対して、2 つの HNO_3 が NO_3^- と同じ平面から配向している。 NO_3^- に対して HNO_3 の配向が異なる様々な異性体も得られ、これらのエネルギー差は約 1 kcal/mol 以下であった。したがって実験環境下では、 HNO_3 の配向が異なるイオン核の異性体が共存するものと考えられる。

一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の最安定構造は、イオン核の内側に水分子が入り込んだ構造となった (Fig. 3 (A))。一方、イオン核としての最安定構造を保持した一水和物 (C_2 対称性) は約 2.7 kcal/mol だけ高い準安定構造として得られた (Fig. 3 (B))。また、既存研究 [4] の構造を M06-2X/6-31++G** レベルで再現した一水和物は、約 3.3 kcal/mol だけ高い準安定構造 (α) として得られた。水分子の NPA 電荷に着目すると、最安定構造 (A) では $\delta_{\text{H}}=+0.54$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.01$ 、準安定構造 (B) では $\delta_{\text{H}}=+0.50$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.02$ 、および準安定構造 (α) では $\delta_{\text{H}}=+0.50$ 、 $\delta_{\text{O}}=-1.02$ であった。この結果より、水分子の分極が大きくなることで水素結合が強くなったため、構造 (A) は最安定になったと考えられる。

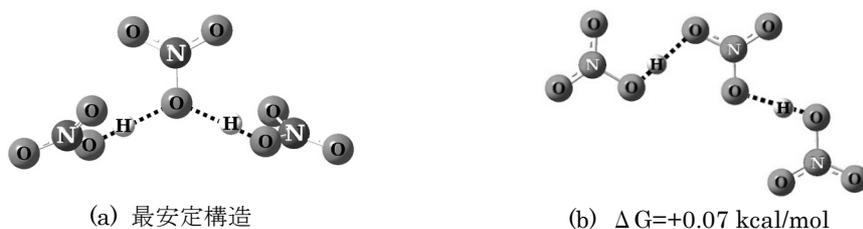


Fig. 2 イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の安定構造

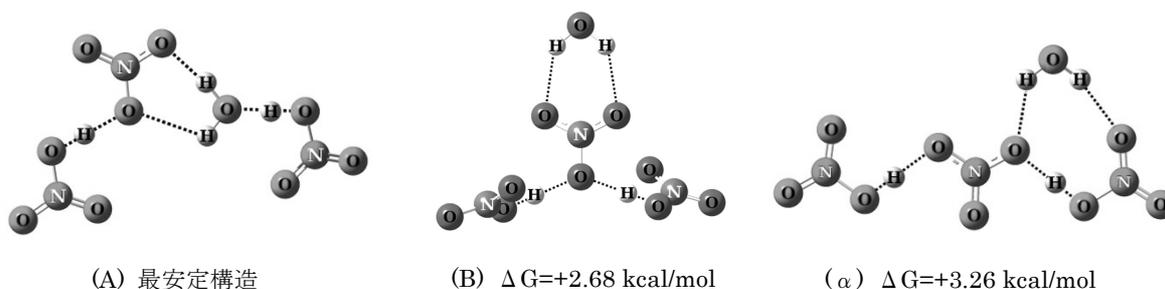


Fig. 3 一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の安定構造

【結論】

本研究では、第一原理計算を用いて負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ およびその一水和物の安定構造解析を行った。どちらの系も高い構造柔軟性を有しており、最安定構造とエネルギー的に近接した複数の準安定構造が得られた。このことから、実験環境下 (333K) では多数の異性体が共存していると考えられる。当日は、分子動力学法を用いたより詳細な安定構造探索の結果についても報告したい。

- [1] H. Heitmann and F. Arnold, *Nature*, **1983**, 306, 747-751. [2] F. Arnold, *Nature*, **1980**, 284, 610-611. [3] K. Sekimoto and M. Takayama, *J. Mass. Spectrom.*, **2011**, 46, 50-60. [4] K. Drenck, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, S. Panja, K. Stöckel, *J. Mass. Spectrom.*, **2008**, 273, 126-131.