

イオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$ ・水クラスターの安定構造に関する理論的研究

○植田敦子\*、北幸海\*、立川仁典\*

\*横浜市大院・生命ナノ

## 【緒言】

イオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  は海拔 10km 前後で存在する事が知られており[1]、大気エアロゾル生成の核になることが示唆されている[2]。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、その水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、マスペクトルの測定だけからイオン核、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原因を明らかにす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。

そこで本研究では、イオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  およびその水クラスター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。

## 【方法】

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精度よく再現できる 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、実験環境温度 333K [3]における自由エネルギーを用いて比較した。

## 【結果】

イオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  における最安定構造は、中央の  $\text{NO}_3^-$  の 1 つの酸素原子に対して両側から 2 つの  $\text{HNO}_3$  が結合し、 $C_2$  対称性を持つ構造が得られた(Fig. 2)。図中の破線は水素結合を表している。最安定構造以外にも  $\text{NO}_3^-$  に対する  $\text{HNO}_3$  の配向が異なる様々な異性体など、エネルギー的に近接した多数の準安定構造が得られた。したがって実験環境下では、複数のイオン核の異性体が同時に存在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み、中央の  $\text{NO}_3^-$  に対して水分子が水素結合を形成している。これは、イオン核での最安定構造が必ずしも一水和物において、最安定となる訳ではないことを意味する(Fig. 3)。従って、水クラスター中のイオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  が高い構造柔軟性を持っていることが考えられる。

## 参考文献

- [1]H. Heitmann and F. Arnold, *NATURE*, **1983**, 306, 747-751.  
 [2]F. Arnold, A. A. Viggiano and H. Schlager, *NATURE*, **1982**, 297, 371-376.  
 [3]K. Sekimoto and M. Takayama, *J. Mass. Spectrom.*, **2011**, 46, 50-60.

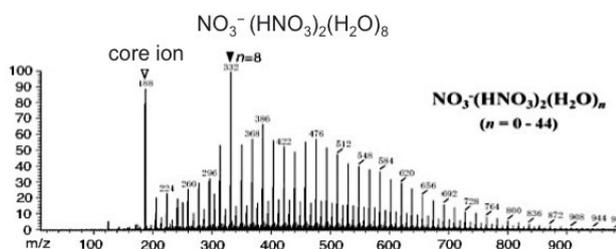


Fig.1 大気圧コロナ放電イオン化法によって得られた  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_n$  のマスペクトル [3]

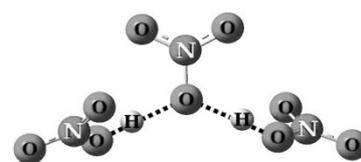


Fig. 2 イオン核  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2$  の最安定構造

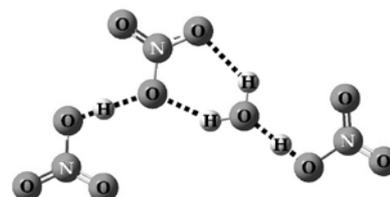


Fig. 3 一水和物  $\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}$  の最安定構造