

ab initio 計算による大気負イオン $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および一水和物の安定構造に関する理論的解析

Ab initio investigations of stable geometries of the atmospheric negative ion $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ and its monohydrate

植田 敦子¹, 関本 奏子², 立川 仁典³, 北 幸海²

(¹横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 博士課程3年)

(²横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 准教授)

(³横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科 教授/横浜市立大学データサイエンス学部 教授)

1. 緒言

大気イオンは電荷移動反応やイオン誘発核生成などの多段階反応によって形成され [1]、大気エアロゾルを生成することで大気環境に影響を与えている [2,3]。大気イオンクラスターは有機分子や水分子などから構成され、大気中で物理化学的に重要な役割を担う。大気中の負イオンクラスターは熱帯雨林や動物、建築物に影響を与える酸性雨の原因となる [4]。特に強酸である H_2SO_4 および HNO_3 は水蒸気存在下で H^+ を放出するため、酸性雨の主要因となる [5]。 *in situ* 質量分析を用いた実験では、標高 9~12 km に存在する対流圏上層部において大気負イオン $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の存在が観測されており [6,7]、この領域において主要な負イオンであることも知られている [6]。

近年、関本・高山らは再現性を担保して負イオンを生成可能な大気圧コロナ放電イオン化 (atmospheric pressure corona discharge ionization; APCDI) 法を確立し [8]、大気中に安定な負イオン水クラスター $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ が存在し、さらにマジックナンバーと呼ばれる特異的に安定な水クラスター ($n = 8$) が形成し得ることを質量分析法によって明らかにした [9]。しかし質量分析法に基づく実験的研究だけから、イオン核や水クラスターの詳細を解析することは困難であり、特に安定構造の解明には *ab initio* 計算を用いた理論的解析が必要不可欠となる。

$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 0\sim 4$) の安定構造に関する先行研究として、Drenck らによって密度汎関数理論 (density functional theory; DFT) に基づいた理論的解析が報告されている [10]。彼らは $m + n = 6$, $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$ までの負イオン水和クラスターの安定構造と、各種フラグメント (NO_3^- 、 $m\text{HNO}_3$ 、および $n\text{H}_2\text{O}$) への解離エネルギーを解析し、それを mass-analyzed ion kinetic energy spectrometry (MIKE 法) による測定結果 [11] と比較することで DFT 計算から予測された安定構造の妥当性を評価してい

る。彼らの解析結果は測定結果と整合しているが、一般的に水和クラスターが複数の安定構造を持ち得るにも関わらず、各水和クラスターの安定構造として1種類のみが仮定されている。より信頼できる安定構造の理論的予測を行うためには、負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ やその一水和物でさえ、より広範囲の構造探索が必要不可欠である。

本稿では、負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および一水和物の安定構造の詳細を明らかにすることを目的に、近年我々が行った多体摂動論に基づいた *ab initio* 計算による解析結果 [12] について解説を行う。この解析では、計算化学的見地から考え得る全ての構造を対象とした安定構造の網羅的解析を実施し、また有限温度下におけるエントロピーの寄与を考慮することで安定構造の温度依存性についても考察した。

2. 計算の詳細

負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および一水和物に対する *ab initio* 計算には、二次の Møller-Plesset 摂動論 (MP2) を用い、基底関数は 6-31++G(*d,p*) のガウス型基底関数とした。構造最適化計算における収束性の問題により、基底関数重ね合わせ誤差 (basis set superposition error; BSSE) の補正は行なっていない。得られた全ての局所安定構造に対して、ゼロ点振動エネルギー (zero-point vibration energy; ZPE) と Gibbs の自由エネルギーを調和振動子近似の下で算出した。また、各原子の電荷解析には natural population analysis (NPA) [13] を用いた。全ての計算は量子化学計算プログラムパッケージ GAUSSIAN 09 [14] を用いている。

安定構造の探索では、衝突誘起解離実験 [9] から判明している解離フラグメント (負イオン核は NO_3^- と 2 つの HNO_3 、一水和物ではこれらに加え H_2O) を基本骨格に仮定し、異なる相対距離・相対方位を持った“フラグメントクラスター”を初期構造として複数生成した。各フラグメントの安定構造と原子電荷を図 1 に示す。これら解離フラグメントの基本骨格を初期構造として仮定した場合、フラグメント間に形成する $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 型の分子間水素結合 (hydrogen bond; HB) が、 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および一水和物のエネルギー的な安定性に最も支配的に寄与すると考えられる。表 1 に 2 つのフラグメント間に形成される分子間 HB の大きさ (分子間相互作用エネルギー) を示す。表 1 より、 NO_3^- と HNO_3 間に形成されるイオン性 HB が全てのフラグメントペアの中で最も大きな相互作用エネルギーを持つことがわかる。また、 NO_3^- と H_2O 間の分子間相互作用エネルギーは MIKE 法による測定結果 [11] を定量的に良く再現しており、これは本研究で用いた計算レベル (MP2/6-31++G(*d,p*)) の妥当性を表している。本研究で対象とする $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ および一

水和物では、これらの分子間 HB がクラスターのエネルギー的安定性に支配的に寄与することを考慮し、可能な限りフラグメント間に HB を形成するように初期構造を生成した。生成した初期構造の数はフラグメント間の相対分子方位が異なるものも含めて、負イオン核の場合は 45 種類、一水和物の場合は 218 種類である。また構造最適化計算では一切の拘束条件を課すことなく全幾何学的自由度を最適化した。

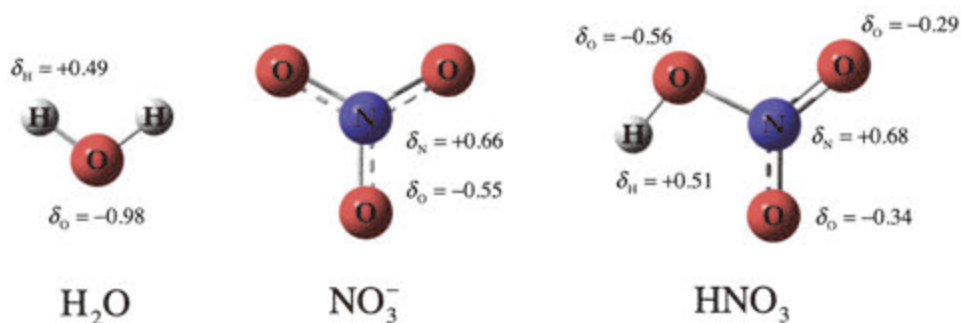


図 1 MP2/6-31++G(*d,p*)レベルの *ab initio* 計算から得られた H_2O 、 NO_3^- 、および HNO_3 の幾何構造と原子電荷。 δ_X は原子 X の NPA 電荷を意味する。

表 1 *ab initio* 計算から得られた 2 つのフラグメント間の分子間相互作用エネルギー (E_{int} , 単位は kcal/mol)。計算レベルは MP2/6-31++G(*d,p*)レベルで、ゼロ点振動補正を行った値を記載した。フラグメント X と Y 間に対して、 E_{int} の値を $E_{\text{int}} \equiv E_{\text{ZPE}}(\text{X}) + E_{\text{ZPE}}(\text{Y}) - E_{\text{ZPE}}(\text{X} \cdots \text{Y})$ で定義した。ここで「 $\text{X} \cdots \text{Y}$ 」はフラグメント X と Y の複合体を、 $E_{\text{ZPE}}(\text{Z})$ はゼロ点振動エネルギーを含めた系 Z の全エネルギーを意味する。

Fragment pair	E_{int}	
	This work	Exptl. [11]
$\text{NO}_3^- \cdots \text{H}_2\text{O}$	14.9	14.6±0.2
$\text{NO}_3^- \cdots \text{HNO}_3$	30.6	—
$\text{HNO}_3 \cdots \text{HNO}_3$ ^{a)}	7.9	—
$\text{HNO}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ ^{b)}	9.2	—

^{a)} HNO_3 間に 2 つの分子間 HB が形成する場合

^{b)} H_2O の O 原子が HNO_3 の H 原子に面する場合

3. 結果と考察

3. 1. 負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$

負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ では、45種類の初期構造に対する構造最適化計算から、計15種類の異なる幾何構造を持つコンフォマーが得られた。本稿では NO_3^- と HNO_3 間で形成されるHB構造に着目し、これら15種類のコンフォマーを便宜上 α と β の2つのグループに分類した。 α グループのコンフォマーでは、 NO_3^- のある1つの酸素原子と2つの HNO_3 がHBを形成しており、 NO_3^- と HNO_3 の分子平面の相対角度が異なる3種類が含まれる。 β グループのコンフォマーは NO_3^- の異なる2つの酸素原子が各々異なる HNO_3 とHBを形成しており、計12種類が含まれる。図2に各コンフォマーの幾何構造と最安定構造である $\alpha 1$ のエネルギーを基準とした相対エネルギー(ΔE_{ZPE})を示す。DrenckらのDFT計算[10]で報告されているB3LYP/6-31++G(*d,p*)レベルでの安定構造は $\beta 9$ に類似した構造である。しかし我々が行ったより高精度なMP2/6-31++G(*d,p*)レベルでの*ab initio*計算は、 $\beta 9$ は最安定構造ではなく、 $\alpha 1$ より1.6 kcal/molだけ高い準安定構造であることを示している。

我々の計算結果は負イオン核の0 Kでの最安定構造が $\alpha 1$ であることを示している。しかし、15種類のコンフォマーの相対エネルギーは3 kcal/molの範囲内にあることから、コンフォマーの相対存在比は温度条件に強く依存すると予想される。そこで本研究では、調和振動子近似の下で算出されたGibbsの自由エネルギーを用いて、各コンフォマーの相対存在比の温度依存性を解析した。本解析において温度 T での i 番目のコンフォマーの相対存在比(p_i)は式(1)で定義される。

$$p_i(T) = \exp\{-\Delta G_i/k_{\text{B}}T\}/Z, \quad Z = \sum_j^{\text{all}} \exp\{-\Delta G_j/k_{\text{B}}T\} \quad (1)$$

ここで、 ΔG_i は i 番目のコンフォマーの相対的なGibbsの自由エネルギーであり、コンフォマーの電子エネルギー、ZPE、エンタルピー項、およびエントロピー項を含む。図3に各コンフォマーの相対存在比 p_i と各グループの存在比の温度依存性を示す。図3(a)より、 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の各コンフォマーの相対存在比は大きく温度に依存し、主たる安定構造(最も大きな存在比を持つコンフォマー)は温度ともに変化することがわかる。具体的には、90 K以下の低温領域では0 Kで最安定であった $\alpha 1$ が、90 Kから350 Kの中間領域では $\alpha 2$ が、350 K以上の高温領域では $\beta 9$ が主たる安定構造に変化している。高温領域における $\beta 9$ の優位性は、主に2つの HNO_3 の最も遅いねじれモード(調和振動数 10 cm^{-1})

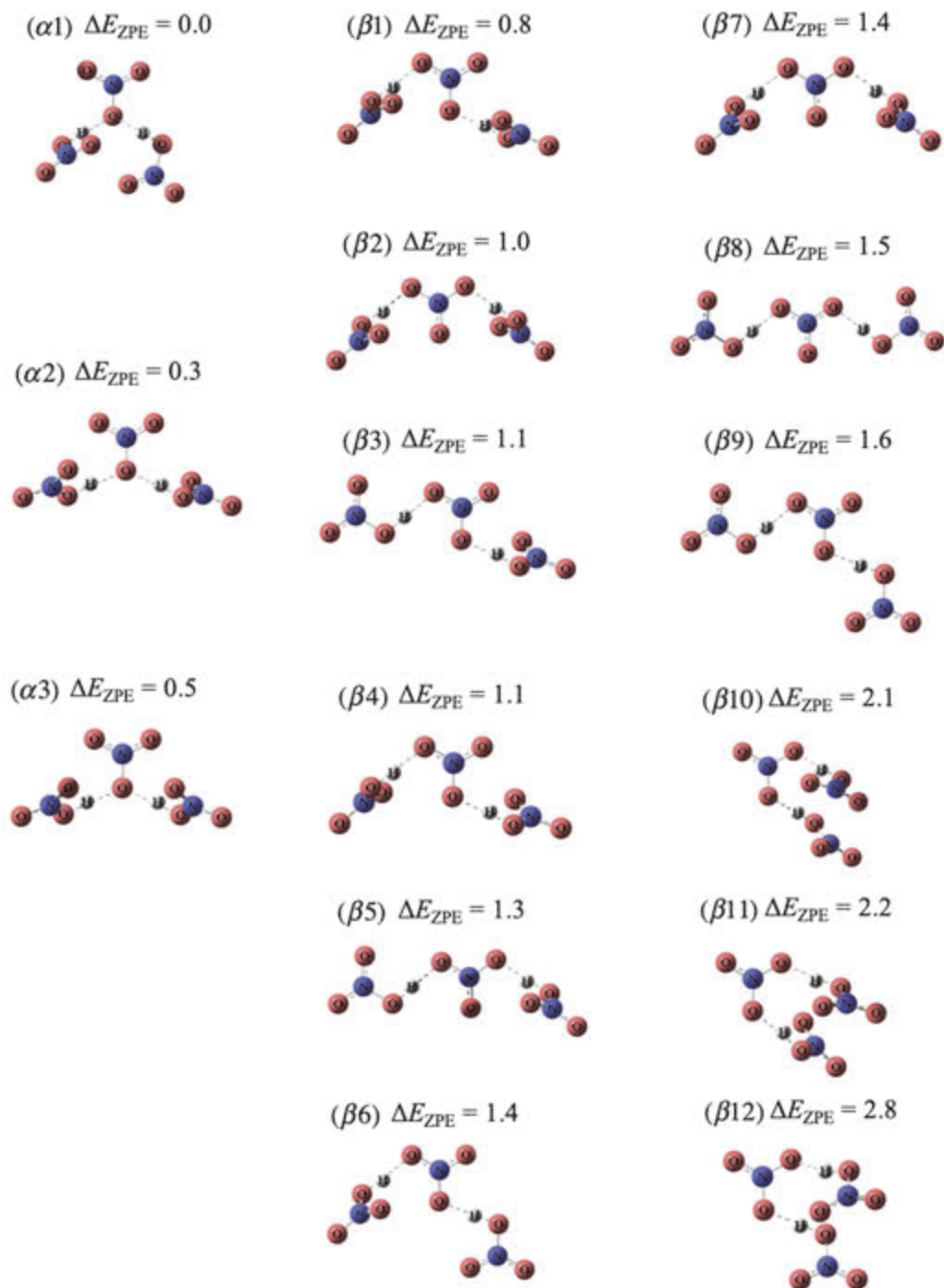


図 2 MP2/6-31++G(d,p)レベルの *ab initio* 計算から得られた $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の安定構造。グループ α , β の分類基準は本文中に記載した。 ΔE_{ZPE} (単位は kcal/mol) は $\alpha 1$ を基準とした各コンフォーマーの相対エネルギーを表しており、ゼロ点振動補正を行った値を記してある。

からのエントロピーの寄与が大きいためだと考えられる。また図 3(b)より、各コンフォーマーのエントロピー効果と各グループのコンフォーマー数の違いを反映して、グループ α と β の存在比は 250 K 付近で逆転することがわかる。このグループ比の逆転温度が、 β 9 が主構造となる温度 (350K) よりも低くなるのはグループ β のコンフォーマーの数的優位性に起因している。

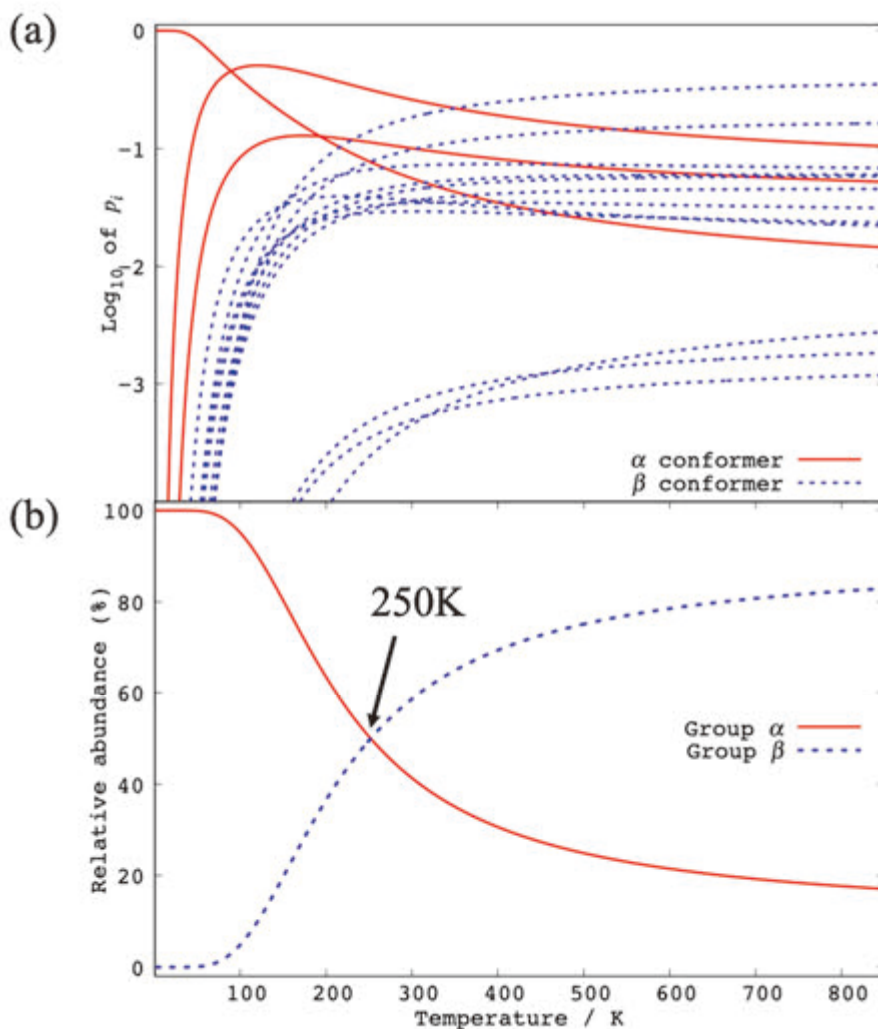


図 3 15 種類の $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)_2$ コンフォーマーの相対存在比の温度依存性(a)と、グループ毎の存在比の総和の温度依存性(b)。存在比は図(a)では常用対数スケールで、図(b)ではパーセントで記してある。グループ α と β に含まれるコンフォーマー数はそれぞれ 3 および 12 である。

3. 2. 一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$

一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ では、218 種類の初期構造に対する構造最適化計算から、90 種類の異なる幾何構造を持つコンフォマーが得られた。本稿では負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の幾何構造や水分子との HB 構造の観点から、90 種類のコンフォマーを便宜上 4 つのグループ (A~D) に分類した。グループ A および B は、3.1 節でグループ α および β に分類したイオン核が H_2O と HB を形成するコンフォマーであり、それぞれ 23 種類および 56 種類の構造を含む。また、グループ A および B のコンフォマーは、全て H_2O がイオン核の外側に存在した構造を持つ (以下“ H_2O -attached 型”と呼ぶ)。グループ C のコンフォマーは H_2O がイオン核の内側に“埋もれた”構造を持っており (以下“ H_2O -embedded 型”と呼ぶ)、10 種類のコンフォマーが含まれる。グループ D に含まれるコンフォマーは 1 種類だけであり、これは H_2O から NO_3^- へプロトン移動が生じたことで得られた、 C_3 対称性をもつ $\text{OH}^-(\text{HNO}_3)_3$ 型のコンフォマーである。図 4 に各グループの最安定構造と 0 K での相対エネルギーを示す。0 K における一水和物の最安定構造は H_2O -embedded 型であるグループ C に含まれる。Drenck らが B3LYP/6-31++G(*d,p*)レベルで報告している構造[10]はグループ B に属している。しかし我々が行ったより高精度な MP2/6-31++G(*d,p*)レベルでの *ab initio* 計算では、彼らの構造は 2.1 kcal/mol だけ不安定な準安定構造となった。

我々の計算結果はイオン核自体の最安定構造が、必ずしも一水和物においても最安定になるとは限らないことを示している。グループ C に属する H_2O -embedded 型コンフォマーの安定性は、クラスター内部に埋もれた水分子に生じる分極によって生じたと考えられる。例えば図 4(C)のコンフォマーでは、水分子の 2 つの水素原子の NPA 電荷(δ_{H})は+0.52 と+0.54 であるが、図 4(A)および図 4(B)のコンフォマーのような H_2O -attached 型のコンフォマーの場合、水素原子の NPA 電荷はどちらも+0.5 となっている。つまり、埋もれた水分子の水素原子の正電荷が増加することで、 H_2O とその他フラグメント間の分子間 HB が増強されたと考えられる。我々の知り得る限り、 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ に関して H_2O -embedded 型のエネルギー安定性はこれまで報告されていない。

一方、全コンフォマーの 84 % (76 種類) が相対エネルギー差 $\Delta E_{\text{ZPE}} = 3$ kcal/mol 以内であることから、負イオン核の場合と同様、一水和物コンフォマーの相対存在比は温度に強く依存すると考えられる。図 5 に式(1)に基づいた各コンフォマーの相対存在比の温度依存性を示す。図 5 (a)は各コンフォマーの相対存在比の温度依存性を、図 5 (b)はグループ毎の総和の温度依存性を表している。図 5 (b)より、まず H_2O -embedded 型コンフォマー (グループ C) は、約 330 K 以下の低温領域において最も存在比が大きいことが

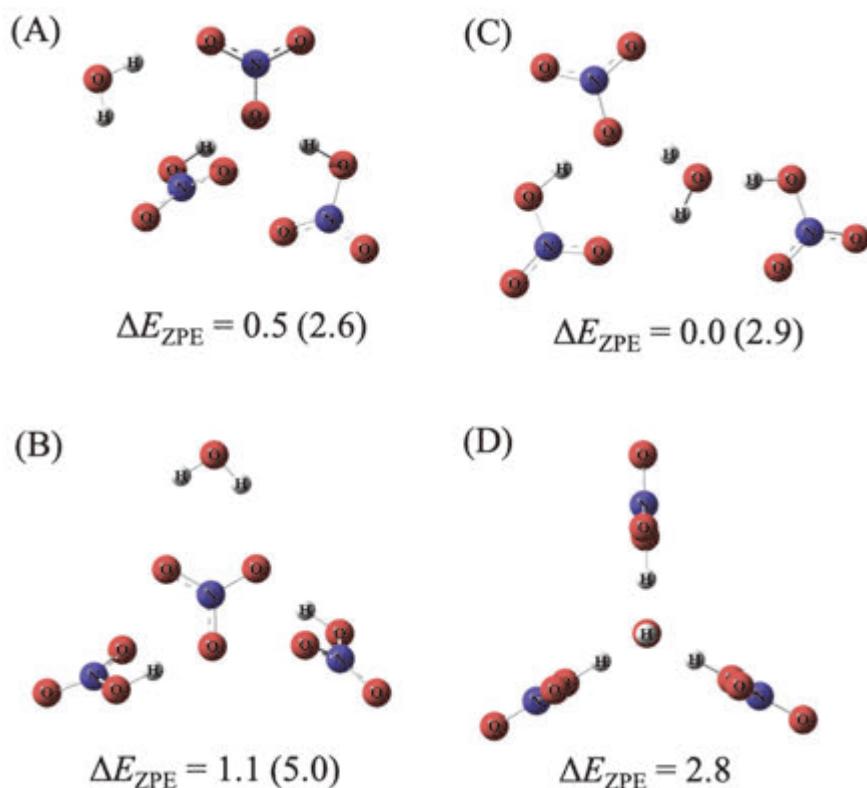


図4 MP2/6-31++G(d,p)の *ab initio* 計算から得られた一水合物 $\text{NO}_3(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の安定構造。グループ A~D 内の最安定構造を示している (グループの分類基準は本文中に記載)。 ΔE_{ZPE} (単位は kcal/mol) は最安定構造である構造(C)からの相対エネルギーを表しており、ゼロ点振動補正を行った値を記してある。括弧内の数値は各グループ内での ΔE_{ZPE} の最大値を意味する。

わかる。そして、 H_2O -attached 型コンフォマー (グループ A および B) では、グループ A は全温度領域において存在比が相対的に小さく、グループ B は 330 K 以上で最も多く存在している。 $\text{OH}^-(\text{HNO}_3)_3$ の存在率はこの温度領域では 1% にも満たない。また、 H_2O -embedded 型と H_2O -attached 型の存在比の逆転は、330K よりも低温側 (270K 付近) で生じている (図 5(b)中の差し込み図を参照)。逆転温度が 330K より低温側へシフトした理由は、逆転温度付近では存在比の大きな H_2O -attached 型コンフォマーの数が多いためである。270K 以上の高温領域において H_2O -attached 型コンフォマーが支配的となる理由は、配位した H_2O の面内変角モードのような $20\sim 30\text{cm}^{-1}$ の遅い分子振動からのエントロピーの寄与によるものだと考えられる。

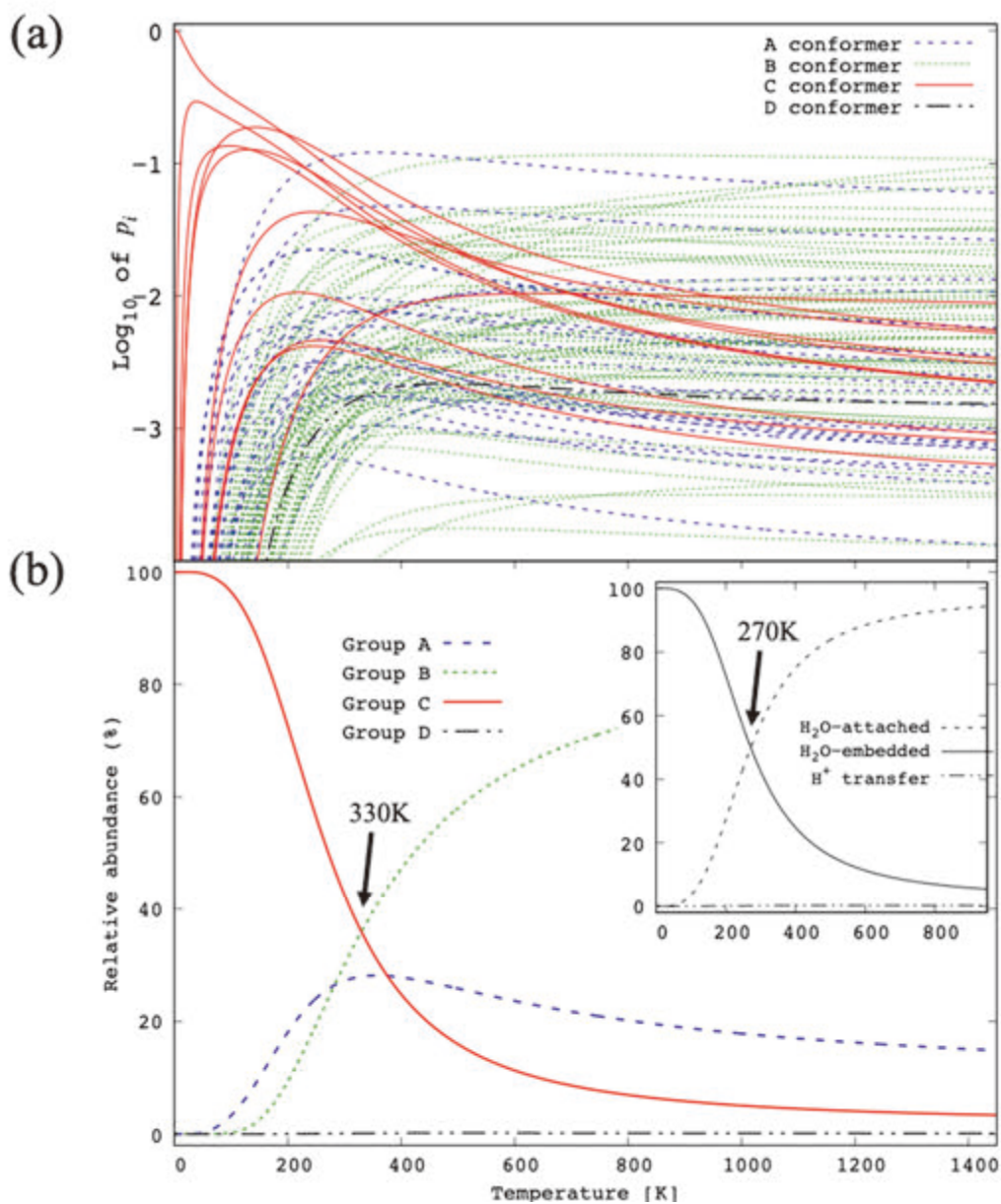


図5 90種類の $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ コンフォマーの相対存在比の温度依存性(a)と、グループ毎の存在比の総和の温度依存性(b)。存在比は図(a)では常用対数スケールで、図(b)ではパーセントで記してある。グループA~Dに含まれるコンフォマー数はそれぞれ23、56、10、1である。

4. まとめ

本稿では、大気中に存在する負イオン $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ およびその一水和物 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ の安定構造の詳細を解析するために、近年我々が行った MP2/6-31++G(d,p) レベルの *ab initio* 計算を用いた広範囲な構造探索の結果[12]について解説を行った。構造探索の結果、 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ に関しては計 15 種類、一水和物に関しては計 90 種類の異なる幾何構造を持ったコンフォーマーが見出された。Drenck らによる密度汎関数理論を用いた既報[10]とは異なり、0K での負イオン核の最安定構造は NO_3^- 中の 1 つの酸素原子と 2 つの HNO_3 がそれぞれ水素結合を形成した構造であることがわかった。また、一水和物の場合の最安定構造はイオン核中に水分子が“埋もれた”構造を持つ H_2O -embedded 型であり、先行研究で報告されているイオン核の外側から水分子が配位する H_2O -attached 型は準安定構造であることがわかった。我々の計算結果は、イオン核自体の最安定構造が必ずしも一水和物においても最安定になるとは限らない、つまり負イオン核 $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$ の水素結合ネットワークはたった 1 つの水分子の存在によって大きく変化し得ることを示している。また、各コンフォーマーの相対存在比の温度依存性の解析を行い、270K 以下の低温領域では H_2O -embedded 型コンフォーマーが、それより高温領域では H_2O -attached 型が主たる安定構造になることを示した。この相対存在比の逆転は、主にフラグメント間に生じる遅い振動モードからのエントロピーの寄与によって生じると考えられる。

5. 最後に

この度は令和 2 年度をもって定年退職される高山光男先生の退職記念号へ寄稿させて頂き、大変光栄に存じます。高山先生の横浜市立大学における研究教育活動と大学運営へのご尽力に深く敬意を払うとともに、今後のご健勝とご多幸をお祈り申し上げます。

引用文献

- [1] F. Yu and R. P. Turco, *Geophys. RES. Lett.*, **27**, 883 (2000).
- [2] J. Fend and D. Möller, *J. Atmos. Chem.*, **48**, 217 (2004).
- [3] R. G. Harrison and K. S. Carslaw, *Rev. Geophys.*, **41**, 1012 (2003).

- [4] A. Singh and M. Agrawal, *J. Environ. Biol.*, **29**, 15 (2008).
- [5] Daniel J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry* (Princeton University, 1999).
- [6] H. Heitmann and F. Arnold, *Nature*, **306**, 747 (1983).
- [7] F. Arnold, *Nature*, **284**, 610 (1980).
- [8] K. Sekimoto and M. Takayama, *Int. J. Mass Spectrom.*, **261**, 38 (2007).
- [9] K. Sekimoto and M. Takayama, *J. Mass. Spectrom.*, **46**, 50 (2011).
- [10] K. Drenck, P. Hvelplund, S. B. Nielsen, S. Panja, K. Stöckel, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **273**, 126 (2008).
- [11] N. Lee, R. G. Keesee, A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.*, **72**, 1089 (1980).
- [12] A. Ueda, Y. Kita, K. Sekimoto, M. Tachikawa, *Prog. Theor. Chem. Phys.*, **31**, 193 (2018).
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **83**, 735 (1985).
- [14] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

