

星間空間におけるNCCOラジカルの生成機構

(明治学院大) 高橋順子

【はじめに】

NCCOラジカルは、星間分子としては未だ検出されていないが、最も単純なアミノ酸であるglycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)の骨格に当たる分子であり、星間空間中での生命の起源との関連性からも興味深い分子である。NCCOラジカルは、地上の実験ではacetylcyanide ($\text{CO}(\text{CH}_3)(\text{CN})$) やcarbonylcyanide ($\text{CO}(\text{CN})_2$)を光分解することにより生成できることが知られているが(文献1~5)、星間空間中では、このように複雑な分子が生成するのは困難であることから、それらを分解するルートでNCCOラジカルが生成するとは考えにくい。これまでの天体観測結果によれば、分子雲や暗黒星雲の内部に、CO、CN、 HCO^+ 、 COH^+ 、 HCO が一定量存在することが知られているので、それら単純な親分子からNCCOラジカルが生成するルートを考える方が自然である。

また、超低温・超低压の星間空間中では、ほとんど2体衝突による化学反応しか起こらず、外部からのエネルギー供給もないので、発熱反応、かつ、反応途中に入口のエネルギー準位より高い反応障壁を持たない化学反応しか進行できない。そのような化学反応としては、以下の3種類が考えられる。

- (1) 星間気相中でのイオン - 分子反応
- (2) 星間気相中での中性ラジカル - 中性ラジカル反応
- (3) 星間塵表面上でのラジカル - 分子付加反応

本研究では、NCCOラジカルおよびそれに関連する分子種について、上記の反応ルートによる反応ポテンシャルエネルギー面を量子化学計算によって調べ、それらの星間空間中での生成機構と観測可能性について検討した。

【計算方法】

量子化学計算プログラムパッケージGaussian 03を用いて、反応ポテンシャルエネルギー面全体を調べた。B3LYP/6-31G(d)法で平衡構造あるいは遷移状態にある分子の構造最適化と振動解析を行った。さらに、最適化された分子構造のシングルポイントエネルギーをB3LYP/6-311G(d, p)法で計算し、零点補正を行うことにより、相対エネルギーを求めた。

【結果と考察】

A. NCCOラジカル関連分子種の分子構造

量子化学計算によれば、NCCOラジカルの安定な異性体として、CNCOラジカル、COCNラジカル、 C_2NO ラジカルが存在する。NCCOラジカル、CNCOラジカル、COCNラジカルは、いずれもrigidなbent構造を持ち、 C_2NO ラジカルは三員環(C_2N)を持つ。これらのうち、エネルギー的に最も安定なのがNCCOラジカルである。NCCOラジカルについては、実験室での回転スペクトルが検出されている(文献1)。

NCCO⁺イオンの安定な異性体として、CNCO⁺イオン、COCN⁺イオンが存在する。これらは、いずれも直線型構造を持つ。これらのうち、エネルギー的に最も安定なのがNCCO⁺イオンである。NCCO⁺イオンは、未だ実験室で検出されていないが、直線型構造であるため、星間空間中での回転スペクトルの検出が期待できる。

B. NCCOラジカル関連分子種の星間空間中での生成機構

NCCOラジカルおよびそれに関連する分子種の生成反応として星間空間中で進行する可能性のあるものについて、それぞれの反応ポテンシャルエネルギー面を調べ、下表にそれらの特徴をまとめた。

(1) 星間気相中でのイオン - 分子反応

CNラジカルと、HCO⁺イオンあるいはその異性体であるCOH⁺イオン(文献6)とが反応して、NCCO⁺イオンまたはCNCO⁺イオンが生成するルートが考えられるが、1dは吸熱反応であるため不适当であり、1cは反応途中に入口のエネルギー準位より高い反応障壁があるため不适当である。星間気相中で進行可能な反応ルートは、1aおよび1bである。生成したNCCO⁺イオンおよびCNCO⁺イオンは、その後、電子を付加することにより、NCCOラジカルおよびCNCOラジカルを生成できる可能性がある。

(2) 星間気相中での中性ラジカル - 中性ラジカル反応

CNラジカルと、HCOあるいはその異性体であるCOH(文献7)とが反応して、NCCOラジカルまたはCNCOラジカルが生成するルートが考えられるが、2dは反応途中に入口のエネルギー準位より高い反応障壁があるため不适当である。星間気相中で進行可能な反応ルートは、2a、2b、2cである。

(3) 星間塵表面上でのラジカル - 分子付加反応

星間塵表面上には、CO分子が多数蒸着していることが知られている。また、塵が熱浴として働き、反応熱を吸収するので、付加反応が可能である。CNラジカルが星間塵表面上にあるCO分子に付加してNCCOラジカルまたはCNCOラジカルを生成するルート(3aおよび3b)では、反応ポテンシャルエネルギー面上に障壁が全くないので、進行可能である。

	化学反応	反応熱	Entrance barrier	中間体	Exit barrier	進行可能性
1a	CN + COH ⁺ → NCCO ⁺ + H	発熱反応 (40 kcal/mol)	無し	CNCOH ⁺	無し	
1b	CN + COH ⁺ → CNCO ⁺ + H	発熱反応 (32 kcal/mol)	無し	CNCOH ⁺	無し	
1c	CN + HCO ⁺ → NCCO ⁺ + H	発熱反応 (3 kcal/mol)	無し	CNCHO ⁺	有り	×
1d	CN + HCO ⁺ → CNCO ⁺ + H	吸熱反応	無し	CNCHO ⁺	有り	×
2a	CN + COH → NCCO + H	発熱反応 (62 kcal/mol)	無し	CNCOH	無し	
2b	CN + COH → CNCO + H	発熱反応 (51 kcal/mol)	無し	CNCOH	無し	
2c	CN + HCO → NCCO + H	発熱反応 (17 kcal/mol)	無し	CNCHO	無し	
2d	CN + HCO → CNCO + H	発熱反応 (6 kcal/mol)	無し	CNCHO	有り	×
3a	CN + CO → NCCO	発熱反応 (38 kcal/mol)	無し	無し	無し	
3b	CN + CO → CNCO	発熱反応 (27 kcal/mol)	無し	無し	無し	

【参考文献】

- (1) Sumiyoshi et al., Chem. Phys. Lett., 387, 116-123, 2004.
- (2) Furlan et al., Chem. Phys. Lett., 282, 1-6, 1998.
- (3) North et al., J. Phys. Chem., 101, 9224-9232, 1997.
- (4) McGibbon et al., Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes, 121, R11-R18, 1992.
- (5) Yang et al., J. Mass Spectrometry, 30, 184-193, 1995.
- (6) Nakagawa & Amano, J. Mol. Spectrosc., 121, 502, 1987.
- (7) Saito, ApJ, 178, L95, 1972.