

修 士 学 位 論 文

題 名

星間空間における炭素原子及びリン原子の
化学進化に関する理論的研究

指導教員

中谷 直輝

准教授

2021 年 1 月 8 日 提出

東京都立大学大学院

理 学 研 究 科

化 学 専 攻

学修番号

19845433

氏 名

道 明 武 信

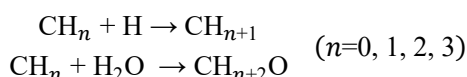
星間空間における炭素原子及びリン原子の化学進化に関する理論的研究

理論計算化学研究室 道明武信

【序】星間空間では有機化合物をはじめとした様々な分子が観測されている。これらの分子の生成プロセスは星の進化や生命の起源を探る上で重要である。特に、生命の起源を探るという観点から、C、N、O、Pなどの元素を含む化合物の化学進化過程は興味深い。OやNの研究は古くから行われているものの、CやPについては地上実験や天文観測の困難さから、その詳細はほとんど未解明のままである。また、生命の素となる種々の有機分子の生成には、星間分子雲中に存在する鉱物と氷の微粒子（星間塵）表面での原子付加反応が重要とされているが、星間塵表面に存在する分子を観測できないことも化学進化メカニズムの解明を難しくさせている。そこで本研究では、CおよびPについて、星間塵表面での化学進化メカニズムの解明を目的として、量子化学計算に基づく理論的研究を行った。

天体の化学組成の傾向を示す分類には、主にメタンの反応により生成される不飽和有機分子が多く存在する WCCC 天体と主にメタノールの反応により生成される飽和有機分子が多く存在する Hot corino 天体がある。メタンは星間塵表面において C へ H が付加することで生成すると考えられるが、原子状炭素の反応やメタノールの生成経路については未解明な部分が多い。そこで本研究では、これまで見過ごされてきた星間塵表面の水分子の関与に着目し、原子状炭素と水分子との反応による極低温下でのメタノール生成の可能性について詳細な検討を行った。

【計算方法】炭素原子の星間塵表面での H 付加反応及び水分子の反応への関与をより詳細に解明するため、メタン生成の中間体となる分子種と水分子の反応について検討を行った。リン含有分子の反応の詳細は発表で議論する。



量子化学に基づいた反応経路の星間塵表面のモデルとして、反応に関与する水分子の数を 1、2、3 分子と増やした場合、および水 20 分子からなる水クラスターを考えた場合の反応経路を比較した。分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用し、DFT 法(ω B97XD 汎関数)を用いて計算を行った。基底関数には 6-311+G**を使用した。プロトンのトンネル効果を考慮するため、IRC 経路に沿った経路積分法を用いて、反応速度定数は HQTST(Harmonic Quantum Transition State Theory)に基づく次の式によって計算した^{[1]**}。

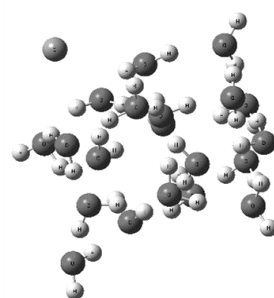


Fig. 1. 水クラスターの例

$$k_{inst} = \sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{NP} \lambda_{l,RS}}{\prod_{l=2}^{NP} |\lambda_{l,inst}|}} \cdot \sqrt{\frac{S_0}{2\pi\hbar}} \cdot \exp\left(-\frac{S_E(\mathbf{y}_{inst}) - S_E(\mathbf{y}_{RS})}{\hbar}\right)$$

【結果・考察】原子状炭素の星間塵表面での反応経路について Fig.2 にまとめた。ここでは炭素原子と水分子を出発物質、メタノールを目的物質とした。縦方向の反応はH付加反応、横方向の反応は水素原子の転移反応となる。矢印の下に数字は水クラスターモデルでの反応の活性化エネルギーを kJ/mol 単位で表したものであり、括弧内の数字は水1分子のモデルの活性化エネルギーである。ここで省略した三重項のCH₂及びCH₃については水分子と反応せず、H付加反応によって最終的にメタンとなる。水クラスター上では水分子を介したプロトン移動によって異性化反応の活性化エネルギーが下がり、特に、CH + H₂O → CH₂OHの反応は活性障壁無しで進むことが分かった。また Table.1 に水1分子モデル、水クラスターモデルの活性化エネルギー及びトンネル効果を考慮した際の10 Kにおける反応の活性化エネルギー及び一次反応とみなした際の半減期をまとめた。トンネル効

果については水1分子で計算している。水素の転移反応や水素付加反応はトンネル効果が支配的な反応プロセスになっていた。これらの結果から、星間塵表面において極低温下であっても、星間塵表面の水分子の反応への寄与やトンネル効果によって、原子状炭素からメタノールへの反応経路が存在することが明らかになった。一方で、三重項カルベンなどからはH付加反応によってメタンが生成すると考えられる。したがって、炭素原子と星間塵表面の水分子との反応によって、極低温の条件下でもメタノール生成の反応経路が存在し、これまで想定されてきた星間塵表面でのメタン生成反応に付随して、競争的に進行しているものと考えられる。メタン及びメタノールは天体の有機分子の傾向を決定する分子であるため、本研究の結果は WCCC 天体及び Hot corino 天体での化学進化を議論する上で重要となる。

【参考文献】

[1] J. B. Rommel *et al* *J. Chem. Phys.*, **134**, 184107 (2011)

$$\ast S_E(\mathbf{y}) = 2^{-1} \sum_{k=1}^{P'} |\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|^2 d_k^{-1} + 2^{-1} \sum_{k=1}^{P'} (d_k + d_{k+1}) V_k, \quad \sum_{k=1}^P d_k = \hbar (k_B T)^{-1}$$

$\mathbf{y} = \mathbf{x}\sqrt{m}$ 、 \mathbf{x} :位置座標、 m :質量、 \hbar :プランク定数、 k_B :ボルツマン定数、 T :温度

V :ポテンシャルエネルギー、 $S_0 = \sum_{k=1}^{P'} |\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|^2 d_k^{-1}$ 、 λ_l : $\mathbf{H}_{k,l}$ の固有値

$$\mathbf{H}_{k,l} = [(\partial^2 S_E)/(\partial \mathbf{y}_k \partial \mathbf{y}_l)] \quad 2[(d_k + d_{k+1})(d_l + d_{l+1})]^{-1/2}$$

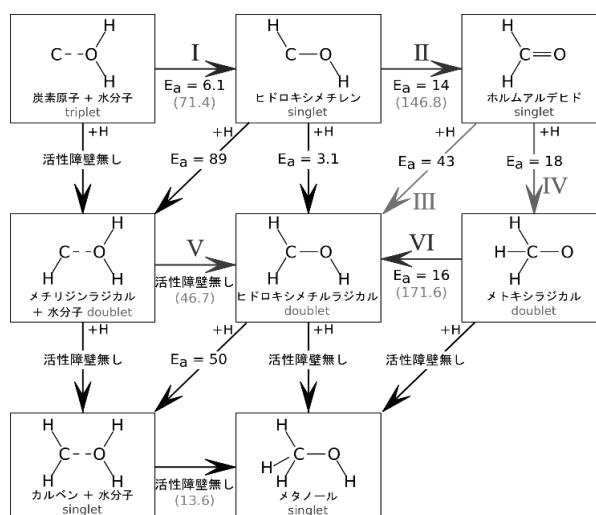


Fig.2. 原子状炭素の反応経路

Table. 1. 活性化エネルギーと半減期

	水一分子 モデル	水クラスター モデル	トンネル効果	
	E _a (kJ/mol)	E _a (kJ/mol)	E _a (kJ/mol)	Half-lives
I : C + H ₂ O → HCOH	71.4	6.1	3.75	13.3 s
II : HCOH → H ₂ CO	146.8	13.8	4.35	2.85 h
III : H ₂ CO + H → CH ₂ OH	42.7	45.8	3.09	10.2 ms
IV : H ₂ CO + H → CH ₃ O	20.4	18.2	2.29	1.70 μs
V : CH + H ₂ O → CH ₂ OH	46.7	活性障壁無し	2.51	17.8 μs
VI : CH ₃ O → CH ₂ OH	141.9	16.7	5.64	396 yr

目次

1	序論	3
1.1	宇宙空間での化学進化	3
1.2	星間空間で観測された分子	4
1.3	星間ガス中の反応	6
1.4	星間塵表面の反応	6
1.5	WCCC 天体及び Hot corino 天体	7
1.6	WCCC 天体及び Hot corino 天体のモデル	8
1.7	星間塵表面のトンネル反応	9
1.8	経路積分法	9
1.9	経路積分分子動力学法	10
1.10	量子遷移状態理論	12
1.11	本研究での量子遷移状態理論の適用	13
1.12	本研究の目的	15
2	炭素原子の反応	16
2.1	目的	16
2.2	計算方法	16
2.3	結果	18
2.3.1	反応 : $C + H_2O \rightarrow HCOH \rightarrow H_2CO$	19
2.3.2	反応 : $CH + H_2O \rightarrow CH_2OH$	24
2.3.3	反応 : $CH_3O \rightarrow CH_2OH$	26
2.3.4	反応 : $CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3OH$	28
2.3.5	反応 : H 付加反応	30

2.3.6	トンネル効果による反応.....	31
2.3.7	反応のまとめ.....	32
3	リンを含む分子の反応	34
3.1	目的	34
3.2	計算方法.....	34
3.2.1	リンを含む分子の気相反応.....	35
3.2.2	PO の星間塵表面反応	37
3.2.3	PN の星間塵表面反応	40
3.2.4	CP の星間塵表面反応	43
3.2.5	CCP の星間塵表面反応.....	46
3.2.6	リン含有分子の反応のまとめ	47
4	全体のまとめ.....	48
5	付録	49
6	参考文献	55

1 序論

1.1 宇宙空間での化学進化

宇宙空間の星間分子雲と呼ばれる領域中では、有機化合物をはじめとした様々な分子が観測されている。図 1 は 2002 年にヨーロッパ天文台で撮影されたオリオン座の馬頭星雲である。馬頭星雲のような星間分子雲は構成物質である星間ガスと星間塵が光を吸収し、他の領域と比べ暗く見える。星間分子雲は恒星と恒星の間の星間空間の中で比較的密度の高い領域である。星間ガス中の水素の個数密度は $10^3\text{--}10^4\text{ cm}^{-3}$ 程度^[1]で、星間空間の平均的な密度は 1 cm^{-3} 程度である^[2]。星間分



図 1 星間分子雲の一例
オリオン座の馬頭星雲

子雲より希薄な領域では、分子は粒子線や電磁波の放射により光解離してしまう。一方、星間分子雲内部では星間塵により、恒星からの放射が弱められるため、分子が安定して存在できる。星間分子雲の一部の領域が重力で収縮すると、分子雲コアと呼ばれるさらに密度の高い領域が生じる。その後分子雲コアは収縮を続け原始星を経て、最終的に太陽系のような恒星や惑星などを形成する。原始星は星形成の初期段階であるが、様々な有機分子が検出されている^{[3][4]}。有機分子は太陽質量の 8 倍以下の低質量原始星でも検出されており、原始星近傍の数百 AU の領域に集中しているため、それらがのちに惑星系にもたらされる可能性を示している。そのため生命の起源を探る上で重要となる。

1.2 星間空間で観測された分子

星間空間中の分子は主に星間ガスで観測される。常温・常圧では不安定なラジカル分子やイオン分子であっても、星間ガスの超高真空・極低温の環境下では安定的に存在できる。1937 年の CH の観測^[12]以来、センチメートル波から紫外線の幅広い観測により、星間ガス中の分子スペクトルの同定が盛んに行われている。2018 年時点では 204 種類の分子が報告されており^[14]、表 1 にまとめた。この論文以降も毎年複数の分子が報告されている^{[15][16][17][17]}。

一方で星間塵表面に存在する分子は検出が困難であるため、ほとんど観測できないものの、 H_2O ^[18]、 CO ^[19]、 CO_2 ^[20]、 CH_4 ^[21]、 CH_3OH ^[22]、 NH_3 ^[23]については検出されている。星間塵表面の反応を解明する上では不十分であるため、星間塵表面を模した実験が行われている^{[10][25][26]}。しかし、常温・常圧では不安定なラジカルやイオンの分子の反応は依然として未解明であることが多い。

表 1 星間分子雲中で観測された分子

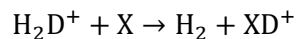
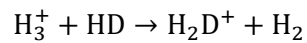
2 原子分子		3 原子分子		4 原子分子	5 原子分子	6 原子分子	7 原子分子
CH	CP	H ₂ O	N ₂ O	NH ₃	HC ₃ N	CH ₃ OH	CH ₃ CHO
CN	NH	HCO ⁺	MgCN	H ₂ CO	HCOOH	CH ₃ CN	CH ₃ CCH
CN ⁺	SiN	HCN	H ₃ ⁺	HNCO	CH ₂ NH	NH ₂ CHO	CH ₃ NH ₂
OH	SO ⁺	OCS	SiCN	H ₂ CS	NH ₂ CN	CH ₃ SH	CH ₂ CHCN
CO	CO ⁺	HNC	AlNC	C ₂ H ₂	H ₂ CCO	C ₂ H ₄	HC ₃ N
H ₂	HF	H ₂ S	SiNC	C ₃ N	C ₄ H	C ₃ H	C ₆ H
SiO	N ₂	N ₂ H ⁺	HCP	HNCS	SiH ₄	CH ₃ NC	c-C ₂ H ₄ O
CS	CF ⁺	C ₂ H	CCP	HOCO ⁺	c-C ₃ H ₂	HC ₂ CHO	CH ₂ CHOH
SO	PO	SO ₂	AlOH	C ₃ O	CH ₂ CN	H ₂ C ₆	C ₆ H ⁻
SiS	O ₂	HCO	H ₂ O ⁺	l-C ₃ H	C ₅	C ₅ S	CH ₃ NCO
NS	AlO	HNO	H ₂ Cl ⁺	HCNH ⁺	SiC ₄	HC ₃ NH ⁺	HC ₅ O
C ₂	CN ⁻	HCS ⁺	KCN	H ₃ O ⁺	H ₂ CCC	C ₅ N	
NO	OH ⁺	HOC ⁺	FeCN	C ₃ S	CH ₄	HC ₄ H	
HCl	SH ⁺	SiC ₂	HO ₂	c-C ₃ H	HCCNC	HC ₄ N	
N ₂ Cl	HCl ⁺	C ₂ S	TiO ₂	HC ₂ N	HNCCC	c-H ₂ C ₃ O	
AlCl	SH	C ₃	CCN	H ₂ CN	H ₂ COH ⁺	CH ₂ CNH	
KCl	TiO	CO ₂	SiCSi	SiC ₃	C ₄ H ⁻	C ₅ N ⁻	
AlF	ArH ⁺	CH ₂	S ₂ H	CH ₃	CNCHO	HNCHCN	
PN	NS ⁺	C ₂ O	HCS	C ₃ N ⁻	HNCNH	SiH ₃ CN	
SiC		MgNC	HSC	PH ₃	CH ₃ O		
		NH ₂	NCO	HCNO	NH ₃ D ⁺		
		NaCN		HOCN	H ₂ NCO ⁺		
				HSCN	NCCNH ⁺		
				HOOH	CH ₃ Cl		
				l-C ₃ H ⁺			
				HMgNC			
				HCCO			
				CNCN			

8 原子分子	9 原子分子	10 原子分子	11 原子分子	12 原子分子	13 原子分子	フラーレン
HCOOCH ₃	CH ₃ OCH ₃	(CH ₃) ₂ CO	HC ₉ N	C ₆ H ₆	c-C ₆ H ₅ CN	C ₆₀
CH ₃ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ OH	HO(CH ₂) ₂ OH	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN		C ₆₀ ⁺
C ₇ H	CH ₃ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CHO	CH ₃ CH ₂ OCH O	i-C ₃ H ₇ CN		C ₇₀
CH ₃ COOH	HC ₇ N	CH ₃ C ₅ N	CH ₃ COOCH ₃			
H ₂ C ₆	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ CHCH ₂ O				
CH ₂ OHCHO	C ₈ H	CH ₃ OCH ₂ OH				
HC ₆ H	CH ₃ CONH ₂					
CH ₂ CHCHO	C ₈ H ⁻					
CH ₂ CCHCN	CH ₂ CHCH ₃					
NH ₂ CH ₂ CN	CH ₃ CH ₂ SH					
CH ₃ CHNH	HC ₇ O					
CH ₃ SiH ₃						

1.3 星間ガス中の反応

星間ガスは主成分が水素原子や水素分子である。また、温度が 10~50 K、圧力が 10^{-10} Pa とされ、超高真空・極低温な領域である。星間ガスは非常に希薄であるため、反応熱が吸収されず、付加反応がほとんど起こらないとされる。気相反応ではラジカルやイオンなどの交換反応が支配的である。ここで気相中の様々な交換反応のうち、重水素に関する反応を議論する。

初期の星間ガス中に重水素は主に HD の形で存在しているが、気相中では以下の反応が起こる。



これらの交換反応は発熱反応であり、10 K 程度の極低温では吸熱反応となる逆反応が起きない。そのため時間の経過とともに様々な分子へ重水素が濃縮されていく。水素を含む分子について重水素に置換された分子とそうでない分子の割合を観測することで、その天体の経過時間を計る指標となる。

1.4 星間塵表面の反応

星間塵は氷に覆われた炭素質物質やケイ酸塩などの微粒子であり、大きさは 0.1 μm 以下程度である。星間塵表面では星間塵に反応熱が吸収されるため、付加反応をする場となる。星間塵表面でできた分子は反応熱によって、あるいは星形成の進行とともに起こる分子雲の温度上昇によって星間塵から気相中へと蒸発する。これにより、気相反応のみでは生成できない分子であっても気相中で観測されるため、星間塵表面反応が重要となる。

星間塵表面反応を考える上で、トンネル効果が重要となる。星間塵表面の極低温下では、量子効果による粒子の波動性が顕著となり、トンネル反応が起こりやすくなる。中でも存在量の多い H 原子は質量が小さいため量子効果の影響を受けやすく、トンネル効果による反応や星間塵表面上の拡散に有利である。そのため、星間塵表面反応の中で

も特に H 付加反応が重要とされる。H 付加反応が起こるには H の星間塵表面への吸着及び星間塵表面上の拡散が起こる必要がある。H 原子は一つの星間塵に一日に一つの割合で衝突する^{[2][6]}。星間塵を覆う氷表面には様々な深さのポテンシャルサイトが存在しており、条件によって拡散速度が異なる^{[7][8][9]}。氷星間塵はアモルファス氷と多結晶氷が存在している。アモルファス氷では熱的拡散が支配的である。結晶氷ではトンネル効果が支配的な短距離拡散と熱的拡散が支配的な長距離拡散が混在している^[10]。星間塵表面の反応のメカニズムが次第に判明しつつある。

1.5 WCCC 天体及び Hot corino 天体

低質量原始星は天体によって化学組成が異なる。飽和有機分子が検出されている天体^{[3][4]}は Hot Corino 天体と呼ばれている。100 K 以上と暖かい温度であり、大質量原始星である Hot Core と区別するために名付けられた。一方で、 C_2H , C_4H_2 , C_6H などの不飽和有機分子を多く含む天体は WCCC(Warm Carbon Chain Chemistry)天体と呼ばれている^{[27][28]}。25 K 以上で星間塵表面から蒸発する CH_4 の反応により不飽和有機分子が生成されることから名付けられた。

もう一つの化学組成の特徴として重水素が挙げられる。重水素と水素の宇宙元素存在比は 1.5×10^{-5} であるが、星間分子雲中の水素を含む分子と重水素置換された分子の存在比は $n(XD)/n(XH) \sim 10^{-3} - 10^{-1}$ である^{[29][30][31][32][33]}。このような現象を重水素濃縮という。Hot corino 天体と WCCC 天体は分子の重水素濃縮度も異なる傾向がある。一般に Hot corino 天体では重水素濃縮度が高く、WCCC 天体は重水素濃縮度が低いとされている。重水素濃縮度の高いほど時間の経過した天体となるので、Hot corino 天体は星形成に至るまでが遅い、WCCC 天体は星形成に至るまで速い傾向がある。

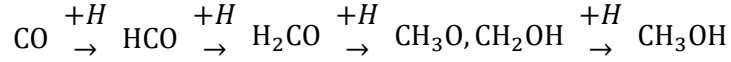
1.6 WCCC 天体及び Hot corino 天体のモデル

Sakai らによって、WCCC 天体と Hot corino 天体の星形成に至るまでの時間と組成比の違いについて、炭素を含む分子の化学進化のモデルが提唱されている^[5]。これは初期の星間分子雲が重力収縮により原始星に至るまでの時間や温度、気相中の組成について議論されたものである。初期の星間分子雲では炭素原子は C, C^+ の形で多く存在している。これらは気相反応により炭素鎖分子を生成する。炭素鎖分子とは $HC_{2n+1}N, C_nH, C_nH_2, C_nN, C_nO, C_nS$ といった分子である。これらの分子は酸素を含む分子との気相反応により次第に分解され、安定な CO 分子となる。この CO への変換の時間スケールは 3×10^5 年とされ、これは分子雲の収縮により星形成へ至るまでの時間スケールである $10^5 - 10^6$ 年に匹敵する。炭素鎖分子が CO に変換される際、周囲の天体の影響により分子雲の収縮が遅い場合では、CO が豊富になり、星間塵表面に吸着する。CO は星間塵表面で H 付加反応により CH_3OH などの飽和有機分子が生成する。星間塵表面に蓄積された飽和有機分子は原始星形成による温度上昇により気相へ蒸発する。このようにして飽和有機分子が豊富となった天体が Hot corino 天体として分類される。一方、分子雲の収縮が自由落下に近く速い場合、炭素鎖分子が CO へ十分に变換されず、星間塵に吸着する。星間塵表面では炭素鎖分子は H 付加反応により CH_4 が生成するとされる。星間塵表面に蓄積された CH_4 は原始星形成による温度上昇により気相へ蒸発する。 CH_4 は気相反応により再び炭素鎖分子へとなる。このようにして不飽和有機分子が豊富となった天体が WCCC 天体として分類される。分子雲の収縮の速さの違いが炭素鎖分子から CO への変換の量の差を生み、化学組成を左右することになる。

このモデルは観測された天体の重水素濃縮度と化学組成を説明づけるものになる。しかし、重水素濃縮度が高く、星形成に至るまでの時間の長い天体でも不飽和有機分子が豊富にあるといった天体も観測されている^[28]。このモデル以外にも天体の化学組成の違いを生じる環境的要因がある可能性が高い。

1.7 星間塵表面のトンネル反応

CO は星間塵表面の H 付加反応によって CH₃OH へ変換されると考えられており、温度 10 K の H₂O-CO 氷へ H を照射した実験ではホルムアルデヒドやメタノールが生成することが明らかになっている^[34]。



このとき、CO, H₂CO の H 付加反応は活性化エネルギーが 15 kJ mol⁻¹, 21 kJ mol⁻¹ と非常に大きく、アレニウスの式に従うとすると 10 K という極低温下では反応が進行しない。しかし、極低温下では量子効果が顕著になり、トンネル反応として進行する。

量子効果がどの程度現れるかは熱的ド・ブロイ波長の表式が指標になる。これによれば、低温であるほど、低質量であるほど量子効果が現れやすい。10 K で H 原子について熱的ド・ブロイ波長を求めると 5.2 Å となる。H 付加反応や H の転移反応が星間塵表面でトンネル効果が顕著となるのはこのためである。

量子効果を記述する方法の一つに経路積分法^{[35][36][37]}が考案されている。経路積分法を分子に適用したものが経路積分分子動力学法^[38]である。この方法により分子中の原子核の量子効果を記述できる。この方法を遷移状態理論に応用したものが量子遷移状態理論^{[39][40][41]}であり、トンネル効果を考慮した反応速度を理論的に予測する方法の一つとなる。1.8 で経路積分法について、1.9 で経路積分分子動力学法について、1.10 で量子遷移状態理論について説明する。

1.8 経路積分法

Feynman^[37]によれば、経路積分法における虚時間 $\tau = it = \beta\hbar$ における状態 A から B への遷移の確率振幅は式(1)で与えられる。

$$\begin{aligned} K_{A \rightarrow B} &= \int \cdots \int \exp\left(-\frac{S}{\hbar}\right) dx_1 \cdots dx_{p-1} \\ &= \int_A^B \exp\left(-\frac{S}{\hbar}\right) Dx \end{aligned} \quad (1)$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ であり、 T は温度である。 S は作用積分であり、後述で説明する。一行目の右辺は P 分割された虚時間に対して、 A から B の中間座標となる x_1, x_2, \dots, x_{N-1} を通る経路を取るものとなる。 x_1, x_2, \dots, x_{N-1} についての積分はあらゆる経路の総和を取るようになる。量子系では量子ゆらぎにより一意的に粒子の経路が決まらないが、経路積分法では粒子の始点と終点を結ぶような無数の経路についての作用積分を取ることで確率分布が得られる。

作用積分は動力的な性質を記述するもので、異なる経路に対して作用積分は異なる値を持つ。波動性を持たない古典系での粒子の運動の様子は最小作用の原理に従う。 t_A を初期時刻、 t_B を終端時刻として、ラグランジアン L を用いた作用積分 S の表式は式(2)になる。

$$S = \int_{t_A}^{t_B} L dt \quad (2)$$

作用積分は $J \cdot s$ の次元を持つ。作用積分が極値を持つような経路が古典系の粒子の運動となる。このとき $\frac{\delta S}{\delta q} = 0$ である。これにより古典系では一意的に運動の経路が決定される。

1.9 経路積分分子動力学法

Shiga^[38]によれば、経路積分分子動力学法は、一つの原子核の確率密度を P 個の粒子の統計平均で再現するという考えである。 P 個の粒子はイメージとも呼ばれる。虚時間での N 原子系の経路積分分子動力学法での分配関数は式(3)となる。

$$Z = \prod_{i=1}^N \left[\left(\frac{m_i P}{2\pi\beta\hbar} \right)^{\frac{3P}{2}} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_P \right] \exp \left[\sum_{k=1}^P \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{P}{\beta\hbar} \right)^2 (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1})^2 + \frac{V(\mathbf{x}_k)}{P} \right\} \right] \quad (3)$$

このとき、 m_i は原子の質量である。 \mathbf{x}_k は k 番目のイメージでの分子の位置座標であり、 $V(\mathbf{x}_k)$ は k 番目のイメージでのポテンシャルエネルギーである。この分配関数から N 原

子系の原子核の正準集合を得るのに、式(4)のような有効的な相互作用ポテンシャル V_{eff} を持つ NP 粒子系に対して、古典分子動力学を行うということである。

$$V_{\text{eff}} = \sum_{k=1}^P \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{P}{\beta \hbar} \right)^2 (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1})^2 + \frac{V(\mathbf{x}_k)}{P} \right\} \quad (4)$$

二原子分子の原子核の確率密度と $P=4$ の時の経路積分分子動力学法の概念図となる。経路積分分子動力学この V_{eff} の一項目はイメージ同士の相互作用で、ばねによるポテンシャルエネルギーとみなせる。隣り合った番号のイメージにばねが繋がれている描像になる。二項目は分子のポテンシャルエネルギーによる項となる。波動性を持つ 1 個の原子核をばねで繋がれた P 個のイメージからなるリングポリマーの統計平均で再現している。

ばねにつながれた

二原子分子の原子核の確率密度

リングポリマーによる近似^[43]

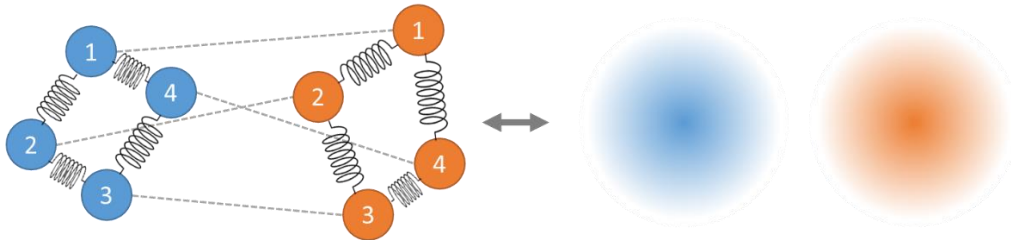


図 2 リングポリマーによる近似と二原子分子の原子核の確率密度

ばねは温度及び質量によって依存し、高温や大きい質量では大きいばね定数となり、 P 個の粒子はほぼ同じ位置に定まる。一方で低温や小さい質量では小さいばね定数となり、 P 個の粒子は広がりを持って位置することになる。 P 個の粒子の広がりをもって、波動性を担保している。ばねによるポテンシャルエネルギーと分子のポテンシャルエネルギーの和を $J \cdot s$ の次元にしたものが作用積分 S に相当する。

$$S = \beta \hbar \left[\frac{m}{2} \left(\frac{P}{\beta \hbar} \right)^2 (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_{k-1})^2 + \frac{V(\mathbf{x})}{P} \right] \quad (5)$$

1.10 量子遷移状態理論

古典論による遷移状態理論では N 個の粒子に対するポテンシャル曲面上の鞍点が遷移状態になる。

量子遷移状態理論では、ポテンシャル曲面上ではなく作用曲面上で考える。 NP 個の粒子に対する作用曲面上での鞍点がインスタントンと呼ばれる状態となる。インスタントンの分配関数の虚数部 $\Im(Z_{inst})$ と反応物の分配関数 Z_{RS} を用いて反応速度定数 k_{inst} を算出する^[41]。

$$k_{inst} = \frac{2}{\beta\hbar} \frac{\Im(Z_{inst})}{Z_{RS}} \quad (6)$$

N 粒子系で N' 次元の自由度を持つとき、量子遷移状態理論に基づいた反応速度定数を求める式は以下の通りである^[40]。

$$k_{inst} = \sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{N'P} \lambda_{l,RS}}{\prod_{l=2}^{N'P} |\lambda_{l,inst}|}} \cdot \sqrt{\frac{S_0}{2\pi\hbar}} \cdot \exp\left(-\frac{S(\mathbf{y}_{inst}) - S(\mathbf{y}_{RS})}{\hbar}\right) \quad (7)$$

※ $S(\mathbf{y}) = 2^{-1} \sum_{k=1}^P |\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|^2 d_k^{-1} + 2^{-1} \sum_{k=1}^P (d_k + d_{k+1}) V_k$, $\sum_{k=1}^P d_k = \beta\hbar$, $\mathbf{y} = \mathbf{x}\sqrt{m}$ 、 \mathbf{x} :位置座標、 m :質量

\hbar :ディラック定数、 k_B :ボルツマン定数、 T :温度、 V :ポテンシャルエネルギー、 RS :反応物状態、 $inst$:インスタントン

$S_0 = \sum_{k=1}^{P'} |\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|^2 d_k^{-1}$ 、 λ_l : $H_{k,l}$ の固有値、 $H_{k,l} = [(\partial^2 S)/(\partial y_k \partial y_l)]$ $2[(d_k + d_{k+1})(d_l + d_{l+1})]^{-1/2}$

J. Kästner はこれに基づき反応 $\text{HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ について 11 K において半減期 2.87 時間と計算した^[42]。実験による半減期の測定によると、11 K で半減期は共存する分子に依存するが、Ar: 1.8 時間, Kr: 2.0 時間, Xe: 2.3 時間, N_2 : 7.0 時間であった^[44]。

また、J. Kästner は同様にして反応 $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{COD} \rightarrow \text{CH}_3\text{CDO}$, $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOH}$ について 11 K での半減期を 171 分、4400 年、139 日と計算した^[42]。 $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ の実験による半減期の測定によると、11 K で半減期は共存する分子に依存するが、Ar: (66 ± 5) 分, Kr: (196 ± 4) 分, Xe: (251 ± 2) 分であった^{[44][45]}。

トンネル効果の反応の半減期は計算する系によって桁が大きく変わるため、理論予測による値は半減期の実験値とのずれは少なく、ある程度信頼のおける値といえる。

1.11 本研究での量子遷移状態理論の適用

本研究では式(7)を古典論であるアレニウスの式(8)と対応させることで、量子効果の換算活性化エネルギー E_a^{inst} を式(9)で定義した。また、指数関数の係数を換算頻度因子 A^{inst} を式(10)で定義する。 E_a^{inst} 及び A^{inst} は温度によって依存するが、本研究では星間塵表面を想定し 10 K の値を採用する。

量子遷移状態理論に基づいた反応速度定数を求める式

$$k_{inst} = \sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{N'P} \lambda_{l,RS}}{\prod_{l=2}^{N'P} |\lambda_{l,inst}|}} \cdot \sqrt{\frac{S_0}{2\pi\hbar}} \cdot \exp\left(-\frac{S(\mathbf{y}_{inst}) - S(\mathbf{y}_{RS})}{\hbar}\right) \quad (7)$$

アレニウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (8)$$

換算活性化エネルギー E_a^{inst} と換算頻度因子 A^{inst}

$$E_a^{inst} = k_B T \cdot \frac{S(\mathbf{y}_{inst}) - S(\mathbf{y}_{RS})}{\hbar} \quad (9)$$

$$A^{inst} = \sqrt{\frac{\prod_{l=1}^{N'P} \lambda_{l,RS}}{\prod_{l=2}^{N'P} |\lambda_{l,inst}|}} \cdot \sqrt{\frac{S_0}{2\pi\hbar}} \quad (10)$$

IRC 計算による遷移状態から反応物及び生成物へ向かう反応座標を求め、その構造やポテンシャルエネルギーを用いて、インスタントン理論に適用した。インスタントンでの作用積分を求める際の手続きについて説明する。

$$S(y) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^P \frac{|\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|^2}{d_k} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^P (d_k + d_{k+1}) V_k \quad (11)$$

IRC 計算で求めた反応座標にイメージを置く。P=8 のとき、図 3 のようになる。このとき k 番目と P-k+1 番目のイメージは同じ反応座標になる。k=1 と k=P/2 のイメージのポテンシャルエネルギーは同じになるようにする。温度により k=1 のイメージの反応座標は異なる。極低温の場合、k=1 は生成物の状態となる。

このとき d_k については

$$\sum_{k=1}^P d_k = \beta \hbar \quad (12)$$

を満たす。 $d_k = \frac{\beta \hbar}{P}$ とすると、インスタントンが定めるには低温領域で大きな値の P が必要となる。 d_k を調整することで、小さい値の P でインスタントンが定まる^[40]。

$$d_k = \frac{|\mathbf{y}_k - \mathbf{y}_{k-1}|}{\sqrt{2 \left(\frac{V_k + V_{k-1}}{2} \right) - V_{RS}}} \quad (13)$$

一項目は原子の位置座標 \mathbf{x}_k と質量 m で定まる質量加重座標 \mathbf{y}_k から得られる。二項目は k 番目のイメージのポテンシャルエネルギー V から得られる。

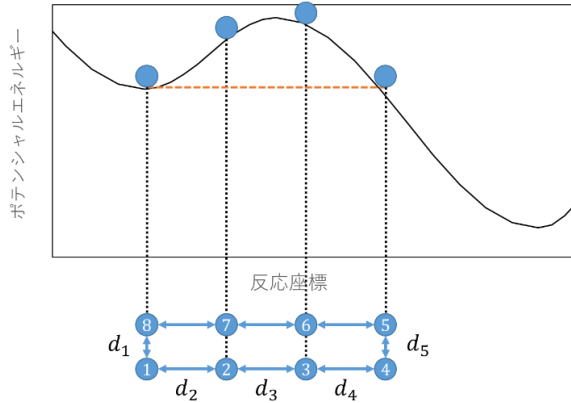


図 3 反応座標とイメージ

式(14),(15)^[40]を使って $H_{k,l}$ を定め、その固有値 λ_l を求めることで、換算頻度因子が算出される。

$$H_{k,l} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y_k \partial y_l} \right) \frac{2}{\sqrt{(d_k + d_{k+1})(d_l + d_{l+1})}} \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial y_k \partial y_l} \right) = \begin{cases} \left(\frac{1}{d_k} + \frac{1}{d_{k+1}} \right) \delta_{k,j} - \frac{1}{d_{k+1}} \delta_{k-1,j} - \frac{1}{d_{k+1}} \delta_{k,j-1} + \frac{\partial^2 V_k}{\partial \mathbf{y}^2} \delta_{k,j}, & k \leq \frac{P}{2} \\ \left(\frac{1}{d_k} + \frac{1}{d_{k+1}} \right) \delta_{k,j} - \frac{1}{d_{k+1}} \delta_{k-1,j} - \frac{1}{d_{k+1}} \delta_{k,j-1} + \frac{\partial^2 V_k}{\partial \mathbf{y}^2} \delta_{k,j}, & k \geq \frac{P}{2} \end{cases} \quad (15)$$

1.12 本研究の目的

星間空間での有機化合物に着目した際、生命の起源を探るという観点から、炭素、窒素、酸素、リンなどの元素を含む化合物の化学進化過程は興味深い。酸素や窒素の研究は古くから行われている。一方反応性が高い炭素やリンの分子については、地上実験の困難さから反応の詳細は未解明のままである。そこで本研究では、炭素およびリンについて、星間空間での化学進化メカニズムの解明を目的として、量子化学計算に基づく理論的研究を行った。

星間空間の反応として気相反応と星間塵表面反応を検討した。気相反応では反応物よりエネルギーが低い状態のみを経由するような交換反応が進行する。星間塵表面の反応では、星間塵表面は極低温であるため、活性障壁が非常に低い発熱反応のみが進行する。星間塵表面に存在する水分子の反応の寄与やトンネル効果を検討し、活性障壁の低い反応の探索を行った。本稿の2では原子状炭素の星間塵表面反応を、3ではリン含有分子の気相反応及び星間塵表面反応に関して議論する。

炭素を含む分子は星間空間で検出された分子の種類が多い。また、天体によって組成が異なり、WCCC 天体と Hot corino 天体のような分類がなされている。これらの天体の化学進化モデルのなかで、反応性の高さから原子状炭素の反応の詳細が未解明となっている。原子状炭素の星間塵表面の反応の詳細を量子化学に基づき解析することで、天体の化学進化モデルをより正確にすることが重要となる。

リンを含む分子は気相で検出された分子の種類は六種類であり、炭素、窒素、酸素を含む分子と比べると少ない。気相中に存在する可能性のある分子の探索を目的として、量子化学に基づき進行すると考えられる気相反応の検討を行った。また、検出された分子が星間塵表面に吸着した後の化学種については未解明である。これは星間塵表面の分子は検出が困難であることが要因である。検出されたリン含有分子について星間塵表面の反応の詳細を量子化学に基づき解析することで、リンの星間塵表面での形態の予測を行った。

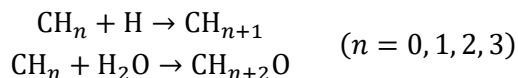
2 炭素原子の反応

2.1 目的

WCCC 天体における CH_4 は星間塵表面において $\text{C} \rightarrow \text{H}$ が付加することで生成すると考えられるが、その反応性の高さから原子状炭素の反応の詳細が未解明となっている。原子状炭素が氷表面に化学吸着するという報告^[46]があり、本研究では星間塵表面の水分子の反応への関与に着目した。原子状炭素と水分子との反応による極低温下での CH_3OH 生成の可能性について検討を行った。

2.2 計算方法

炭素原子の星間塵表面での H 付加反応及び水分子の反応への関与をより詳細に解明するため、メタン生成の中間体となる分子種と水分子の反応について検討を行った。



分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用し、DFT 法(ωB97XD 汎関数)を用いて計算を行った。基底関数には 6-311+G**を使用した。反応経路の探索には反応物、遷移状態、生成物の構造最適化を行った。遷移状態には IRC 計算で反応経路の確認を行った。反応経路の星間塵表面のモデルとして、反応に関与する水分子の数を 1、2、3 分子と増やした場合、および水 20 分子からなる水クラスターを考えた場合の反応経路を比較した。このとき水クラスターは分子動力学アニーリング計算から得られたアモルファス氷を使用した^[46]。

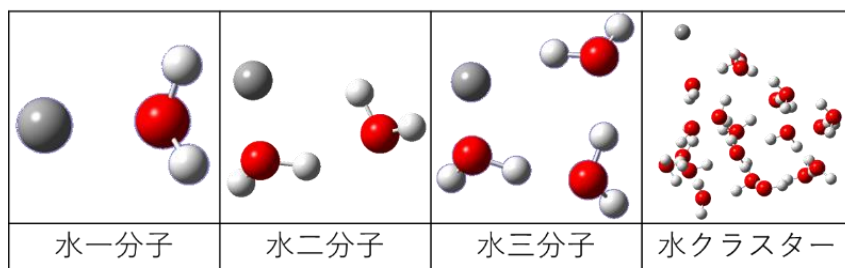


図 4 $\text{C} \cdots \text{H}_2\text{O}$ の星間塵表面モデル

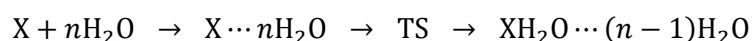
ある反応 $R \rightarrow TS \rightarrow P$ について反応物R、遷移状態TS、生成物Pのエネルギーから、活性化エネルギー E_a 、反応熱 ΔH_r は次のように求める。

$$E_a = E(TS) - E(R)$$

$$\Delta H_r = E(P) - E(R)$$

ΔH_r が負の時発熱反応になる。

ある分子 X と水分子の反応



について、 $X + nH_2O$ はXと nH_2O が無限遠にある状態、 $X \cdots nH_2O$ はXが nH_2O に吸着している状態である。分子Xの真空中のエネルギー $E(X)$ として、吸着エネルギー E_{ads} を次のように定義する。

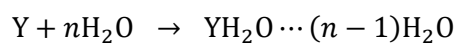
$$E_{ads} = [E(X) + E(nH_2O)] - E(X \cdots nH_2O)$$

このとき $E(nH_2O)$ は nH_2O の構造最適化によって求めた構造のエネルギーであり、水一分子のエネルギーの n 倍ではない。活性化エネルギー E_a 、反応熱 ΔH_r は以下のようになる。

$$E_a = E(TS) - E(X \cdots nH_2O)$$

$$\Delta H_r = E(XH_2O \cdots (n-1)H_2O) - E(X \cdots nH_2O)$$

また TS が存在せず、以下の反応が自発的に起こる系が存在する。



このとき、 $E(Y \cdots nH_2O)$ が定義できないため、 E_{ads} は値を無しとする。反応熱 ΔH_r は以下のようになる。

$$\Delta H_r = E(XH_2O \cdots (n-1)H_2O) - [E(X) + E(nH_2O)]$$

2.3 結果

図 5 に検討した反応経路を示す。実線は H 付加反応、破線は水分子の異性化反応である。

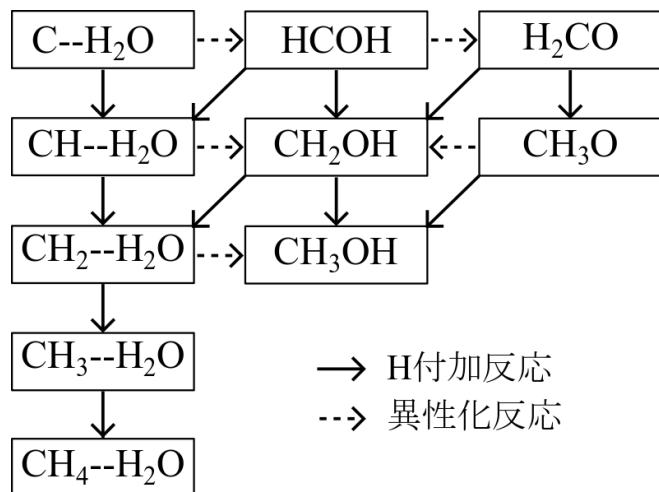


図 5 反応経路

異性化反応について検討した結果を 2.3.1 から 2.3.4 で、H 付加反応について検討した結果を 2.3.5 で述べる。

2.3.1 反応 : $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$

まず原子状炭素と水から HCOH(ヒドロキシメチレン)ができる反応についてまとめる。



ここで $n=1,2,3,20$ が水 1 分子、2 分子、3 分子及び水クラスターモデルに対応する。原子状炭素は三重項が基底状態である。準安定状態である一重項の原子状炭素は真空中で三重項の原子状炭素と比べ $174.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ だけ不安定であると計算された。どちらの状態も水との異性化で HCOH ができ、発熱反応となる。表 2 に原子状炭素は三重項及び一重項の各モデルの吸着エネルギー E_{ads} 、活性化エネルギー E_{a} 、反応熱 $\Delta_{\text{r}}H$ をまとめた。水クラスターモデルでは吸着サイトによって反応性が異なるため、ここでは計算した中で活性化エネルギーが最も低い系の値を使用している。このとき、一重項の原子状炭素は水が二分子以上ある場合、HCOH への反応は活性障壁無しで進行する。三重項についてみると、水分子を増やすにつれて活性化エネルギーが大きく下がることが分かる。

表 2 反応の吸着エネルギー E_{ads} 、活性化エネルギー E_{a} 、反応熱 $\Delta_{\text{r}}H$ (kJ mol^{-1})

C--H ₂ O→HCOH						
モデル	Triplet(基底状態)			Singlet		
	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_{\text{r}}H$	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_{\text{r}}H$
1H ₂ O	47.5	71.4	-229.3	95.9	40.6	-454.4
2H ₂ O	79.4	36.0	-191.2	—	<0	-580.4
3H ₂ O	85.4	21.4	-163.5	—	<0	-585.6
cluster	87.1	6.1	-138.0	—	<0	-529.3

水一分子から水三分子までのモデルの反応物、遷移状態、生成物の構造を図 6 にまとめた。この図では反応物と遷移状態について原子間の距離を記している。図 7 は水一分子と水三分子の反応の模式図で、このときの水三分子モデルの水分子中の水素原子の動きが着目すると、水分子の水素原子が三つ同時に他の分子へと動いている。この動きはプロトンリレーと呼ばれる。図 6 の反応物の原子間距離に着目すると、水分子を増やすにつれて C-O 間距離が短くなる。これは水分子との相互作用の増大を示し、水分子を

増やすにつれて E_{ads} が増加することを反映している。また、反応物と遷移状態の原子間距離に着目すると、水分子を増やすにつれて原子間距離の変化が少なくなる傾向がある。構造変化が小さくなることで、活性化エネルギーが下がると考えられる。こういったことからプロトンリレーは異性化反応の活性化エネルギーが下がる要因となる。

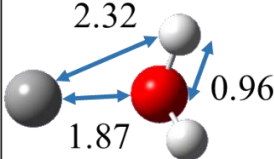
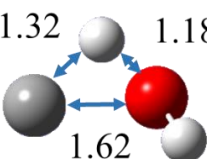
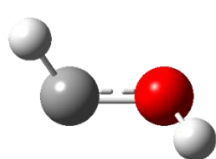
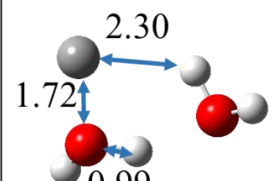
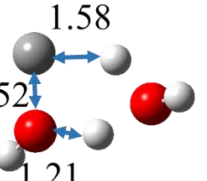
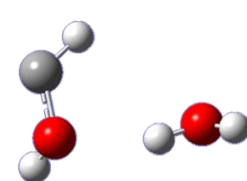
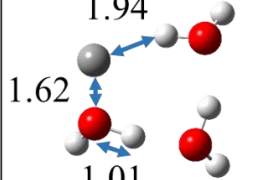
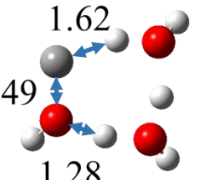
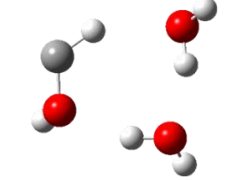
	C -- H ₂ O	TS	HCOH
水一分子			
水二分子			
水三分子			

図 6 反応の構造と原子間距離(Å)

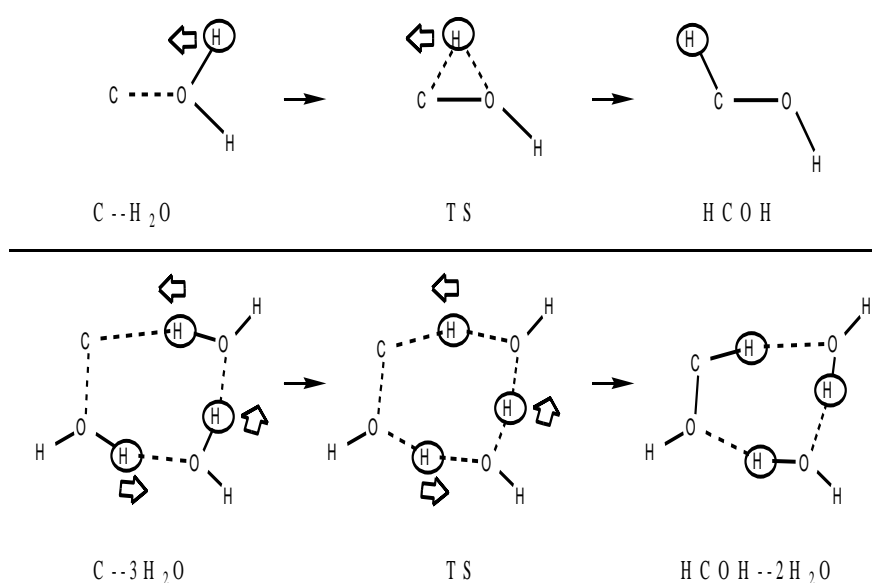


図 7 反応の模式図

水クラスターモデルでは水 3 分子モデルに比べ、さらに活性化エネルギーが低下する。水クラスターでの水分子の触媒作用を検証した。図 8 の左の図は水クラスターモデルの構造で、右図は水クラスターモデルの一部の模式図である。プロトンリレーを行う場を水色で示し、プロトンリレーに関与しない水分子を黄色で示している。右上図は元の水クラスターモデルの構造であり、この系で IRC 計算を行った。右下図は IRC 計算で求めた構造から黄色で示した水分子一つを取り除いた構造である。IRC 計算では生成物から反応物までの構造が得られるが、その一部の構造に対して水分子を一つ取り除き、一点計算によりエネルギーを求めた。図 9 に IRC 計算及び水分子を一つ取り除いた構造のエネルギーダイアグラムを示す。緑線が IRC 計算のもので、橙線が水分子を一つ取り除いた構造のものである。ここでは、それぞれの反応物に相当する構造のエネルギーを 0 として、各点での構造のエネルギーをプロットしている。水クラスターではプロトンリレーに加え、プロトンリレーに関与しない周りの水分子によって遷移状態が安定化するという水の触媒作用が見られることがわかった。

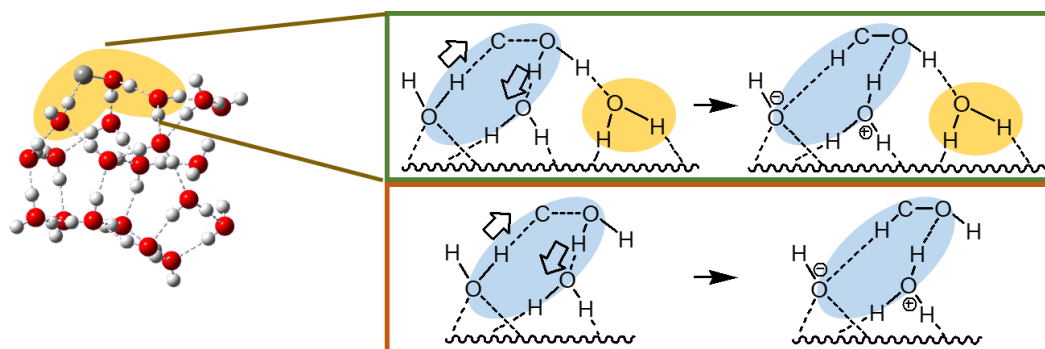


図 8 水クラスターモデルの水分子の触媒作用の検証の際の構造

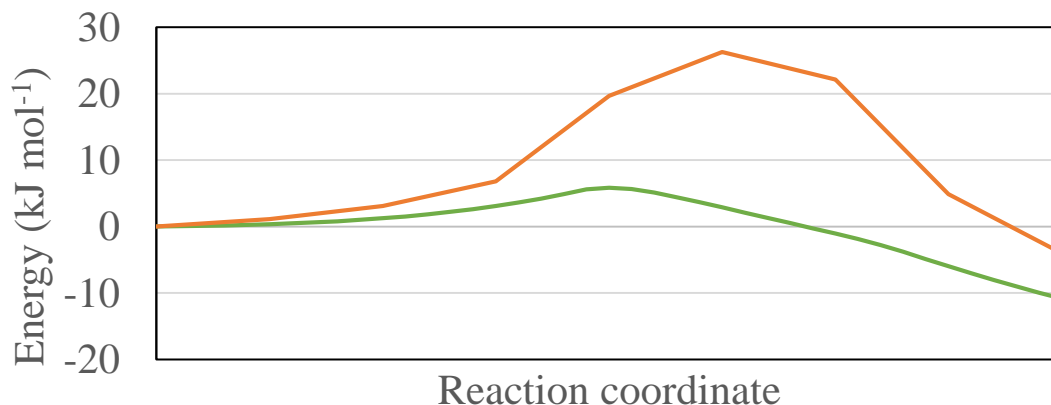
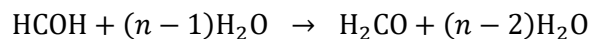


図 9 水クラスターモデルの水分子の触媒作用の検証のエネルギーダイアグラム



HCOH(ヒドロキシメチレン)は一重項が基底状態である。準安定状態である三重項 HCOH は一重項 HCOH と比べ、真空中で 99.4 kJ mol^{-1} だけ不安定であると計算された。表 3 にこれらの各モデルの吸着エネルギー E_{ads} 、活性化エネルギー E_{a} 、反応熱 $\Delta_{\text{r}}H$ をまとめた。水一分子から水三分子までのモデルの反応物、遷移状態、生成物の構造を図 10 にまとめた。この反応でもプロトンリレーや水クラスターにおける水分子の触媒作用によって活性化エネルギーが下がることがわかる。 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOH}$ と比べると、一重項 HCOH の異性化反応は水一分子モデルのから水三分子モデルへの活性化エネルギーの低下率が高い。

表 3 吸着エネルギー E_{ads} 、活性化エネルギー E_{a} 、反応熱 $\Delta_{\text{r}}H$ (kJ mol^{-1})

HCOH→H ₂ CO						
モデル	Singlet(基底状態)			Triplet		
	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_{\text{r}}H$	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_{\text{r}}H$
1H ₂ O	—	146.8	-340.9	—	139.0	-27.3
2H ₂ O	53.5	45.4	-286.7	17.3	97.6	-21.0
3H ₂ O	91.3	19.7	-247.7	28.0	46.9	-24.4
cluster	76.2	13.8	-162.1	39.4	75.9	2.1

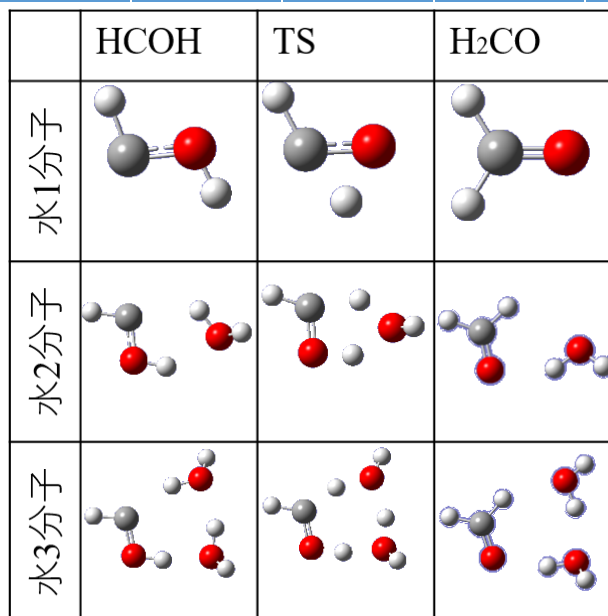


図 10 反応の構造

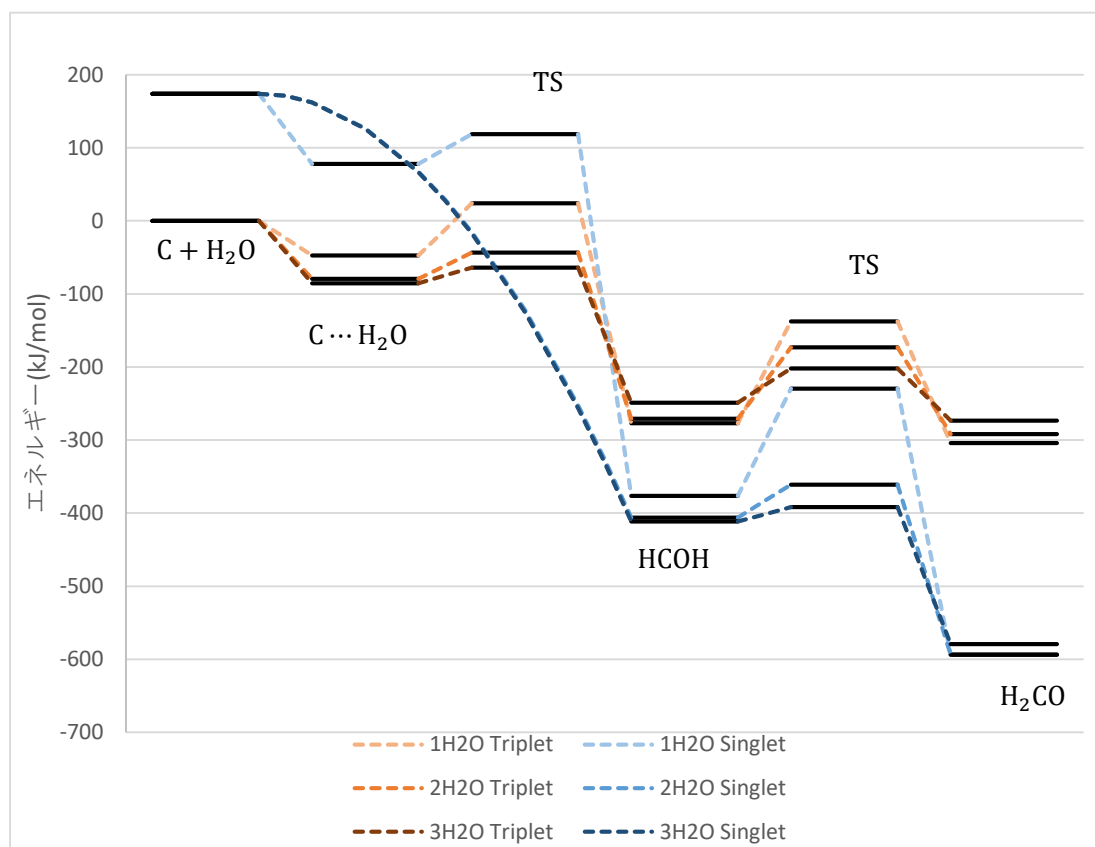


図 11 反応のエネルギーダイヤグラム

一連の反応 $C + H_2O \rightarrow HCOH \rightarrow H_2CO$ のエネルギーダイヤグラムを図 11 に示す。ここでは三重項の C と nH_2O のエネルギーの和を 0 としている。星間塵表面での反応を考えると、C の吸着エネルギーや HCOH への変換の反応熱が遷移状態を超えるために消費されると反応が進行される。逆に反応の前にこれらのエネルギーが星間塵に行き渡ってしまうと、反応せずに終わってしまう。

2.3.2 反応 : $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

CH (メチリジンラジカル)は二重項が基底状態である。準安定状態の四重項 CH は二重項 CH と比べ、真空中で 60.8 kJ mol^{-1} だけ不安定と計算された。四重項 CH_2OH は安定に存在せず、 $\text{C}\cdots\text{H}_2\text{O}$ と H に解離してしまう。四重項で反応 $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}\cdots\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ を計算すると $E_{\text{ads}} = 11.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{\text{a}} = 249.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{r}}H = -10.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。発熱反応であるものの、活性化エネルギーが非常に大きい。また、この反応は CH の解離反応であるため、水分子の反応の寄与は考えにくい。このため、四重項 CH は星間塵表面では水分子と反応しないと結論付けた。したがって、ここでは二重項 CH と水分子の反応のみを議論する。

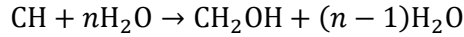


表 4 に各モデルの吸着エネルギー E_{ads} 、活性化エネルギー E_{a} 、反応熱 $\Delta_{\text{r}}H$ をまとめた。水 1 分子から水 3 分子までのモデルの反応物、遷移状態、生成物の構造を図 12 にまとめた。この反応もプロトンリレーによって活性化エネルギーが下がる。さらにこの反応では水クラスターモデルで活性障壁無しで進む吸着サイトが存在することが分かった。星間塵表面でこの反応が進行するということを示す。吸着サイト次第で反応性が変わるので、必ずしも活性障壁無しで進むわけではないことに注意したい。反応のダイアグラムを図 13 に示す。

表 4 反応の活性化エネルギー (kJ mol^{-1})

モデル	CH--H ₂ O→CH ₂ OH		
	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_{\text{r}}H$
1H ₂ O	62.0	46.7	-229.3
2H ₂ O	113.2	9.7	-191.2
3H ₂ O	134.4	4.1	-163.5
cluster	—	<0	-385.5

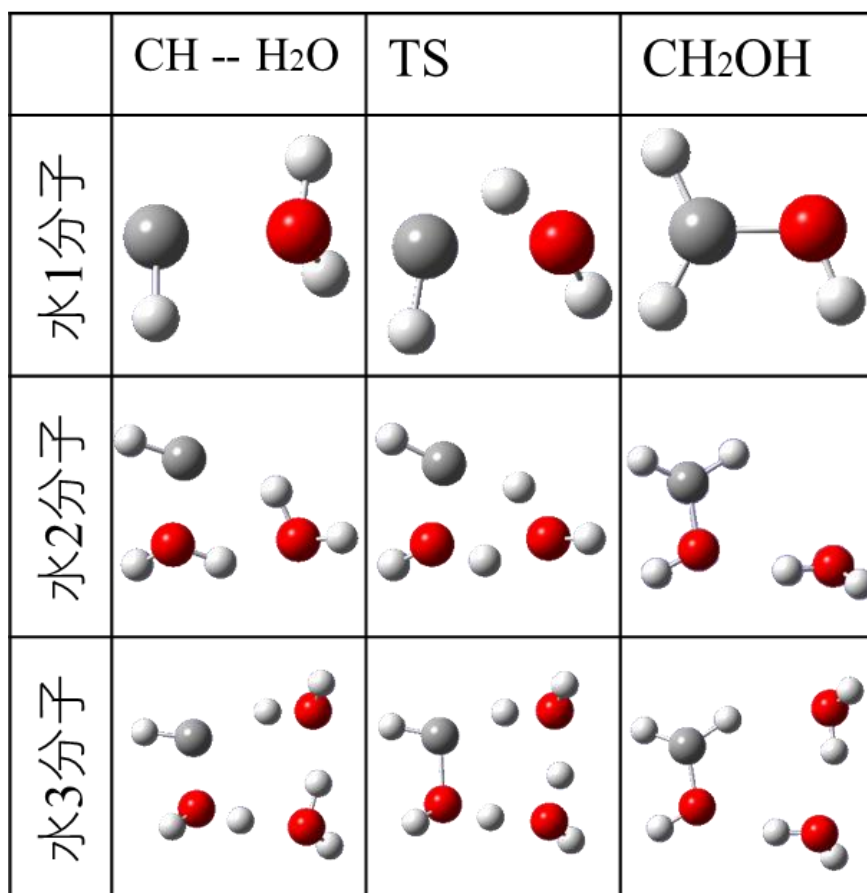


図 12 反応の構造

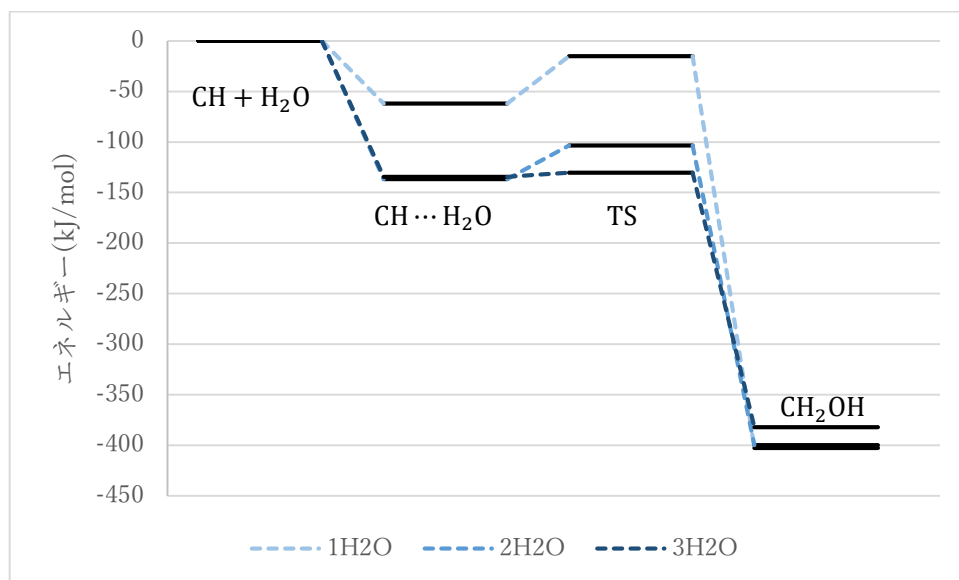


図 13 反応のエネルギーダイアグラム

2.3.3 反応 : $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

CH_3O (メトキシラジカル)は二重項が基底状態である。表 5 にこれらの水 1 分子、2 分子、3 分子及び水クラスターモデルの活性化エネルギーをまとめた。水 1 分子から水 3 分子までのモデルの反応物、遷移状態、生成物の構造を図 14 にまとめた。反応のダイアグラムを図 13 に示す。この反応でもプロトンリレーによって活性化エネルギーが下がることがわかる。

表 5 反応の活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$			
モデル	E_{ads}	E_{a}	$\Delta_r H$
1H ₂ O	—	141.9	-29.7
2H ₂ O	23.0	125.9	-39.5
3H ₂ O	43.2	78.6	-44.9
cluster	39.8	16.7	-39.5

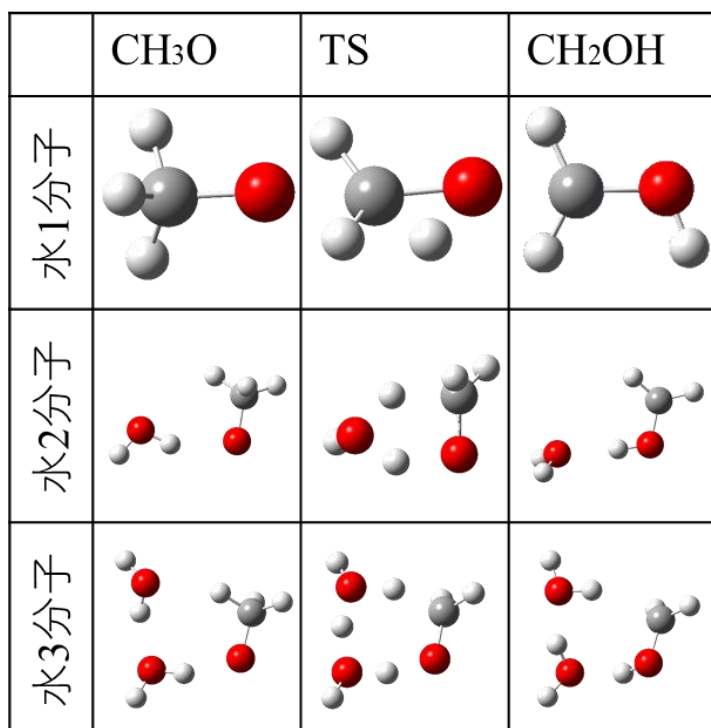


図 14 反応の構造

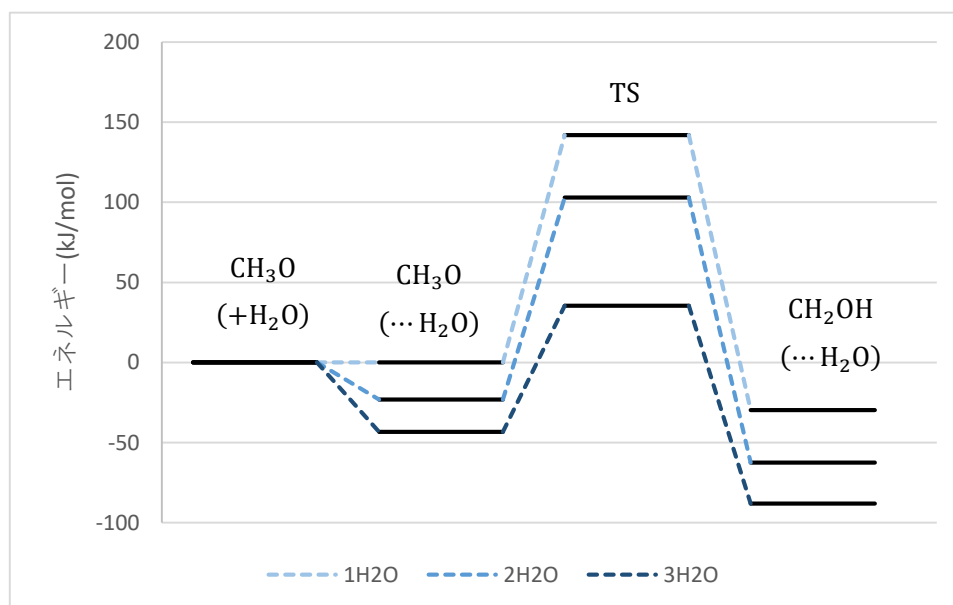


図 15 反応のエネルギーダイアグラム

2.3.4 反応 : $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

CH_2 (カルベン)は三重項が基底状態である。水分子との反応でできる CH_3OH は三重項では CH_3O と H に解離してしまう上、反応物よりも不安定となり吸熱反応になる。そのため三重項 CH_2 は水分子とは反応しない。

三重項 CH_2 と比べ一重項 CH_2 は、気相で 51.3 kJ mol^{-1} だけ不安定である。一重項 CH_2 は水分子と反応して CH_3OH を生成する。表 6 にこれらの水 1 分子、2 分子、3 分子及び水クラスターモデルの活性化エネルギーをまとめた。水 1 分子モデルの反応物、遷移状態、生成物の構造を図 16 にまとめた。反応のダイアグラムを図 17 に示す。このとき、水が 2 分子以上ある場合、プロトンリレーによって活性障壁無しで反応が進むことが分かった。これもまた星間塵表面で起こることが予想される。

表 6 反応の活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$			
	E_{ads}	E_a	$\Delta_r H$
1H ₂ O	-70.2	13.8	-229.3
2H ₂ O	—	<0	-191.2
3H ₂ O	—	<0	-163.5
cluster	—	<0	-138.0

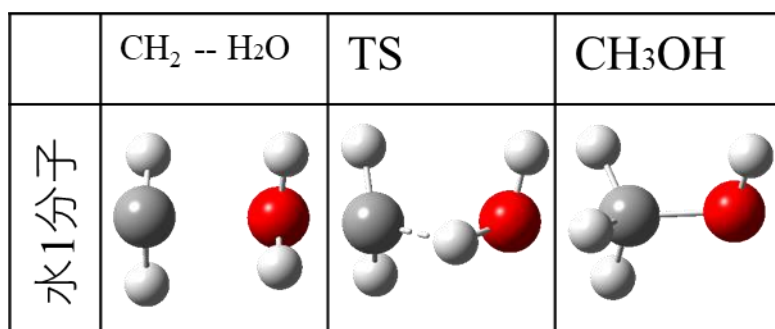


図 16 反応の構造

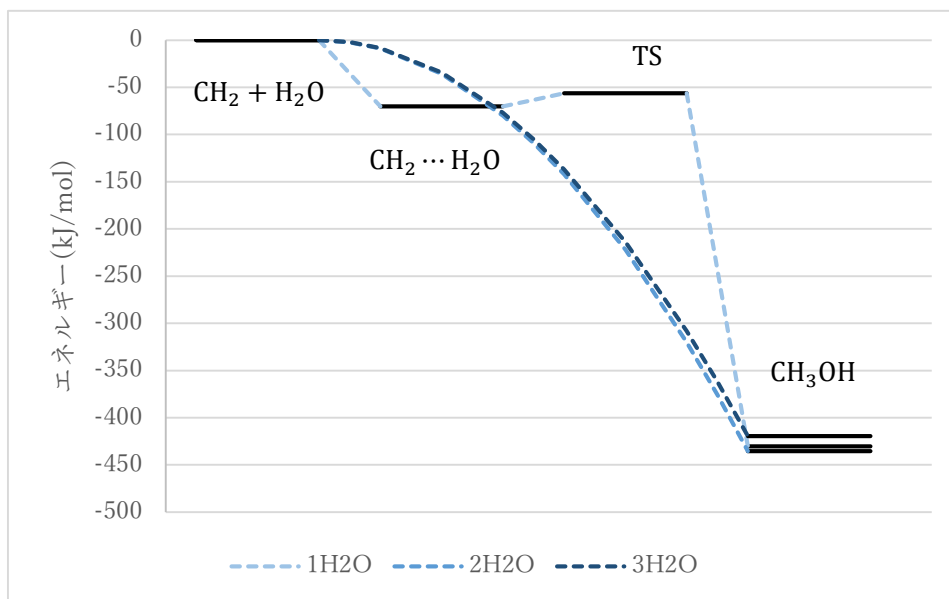


図 17 反応のエネルギーダイヤグラム

図 18 にこれまでの反応の水 1 分子、2 分子、3 分子及び水クラスターモデルの活性化エネルギーをまとめた。このうち活性障壁無しで進むのは、反応 $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ の水クラスターモデル、反応 $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の水 2 分子、3 分子、クラスターモデルである。この図からそれぞれの反応で水分子を増やした際の活性化エネルギーの低下が分かる。

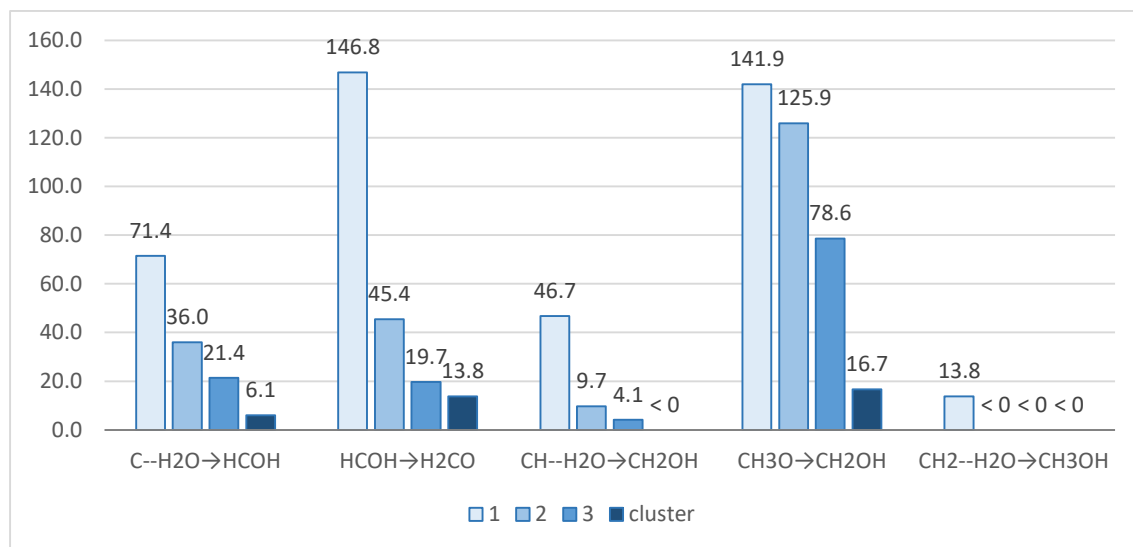


図 18 反応の活性化エネルギー

2.3.5 反応：H 付加反応

H 付加反応では、以下の反応については活性障壁無しで進行する。

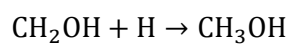
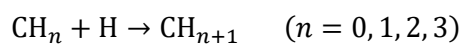
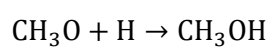
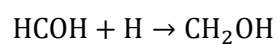


表 7 に活性障壁のある H 付加反応の活性化エネルギーをまとめた。活性化エネルギーの低い反応

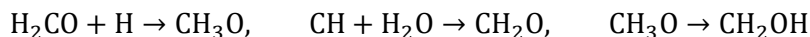
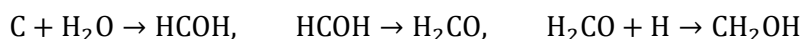


は極低温下でも進むと考えられる。

表 7 H 付加反応の活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

Reaction	Ea
$\text{HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	3.1
$\text{HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{C} \cdots \text{H}_2\text{O}$	89.2
$\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	42.7
$\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	20.4
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH} \cdots \text{H}_2\text{O}$	49.8
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	1.9

2.3.6 トンネル効果による反応



以上の反応についてトンネル効果を考慮した。用いた反応系は余剰な水分子の無い系である。表 8 は古典論での活性化エネルギーと量子効果での活性化エネルギーに相当する量及びその半減期をまとめたものである。量子効果での温度は 10 K としている。星間塵表面では他の水分子に起因するポテンシャルエネルギーの変化により反応速度は変わる可能性があることに注意すべきである。トンネル効果を考慮した際、分子雲の星形成までの時間スケールである 10^5 – 10^6 年に比べ、速い反応速度で進行する可能性があることが分かった。また、H ラジカルが星間塵に吸着する頻度は 1 日 1 回であるので、反応 I, II, V といった異性化反応は H 付加反応と競合して起こることが予想される。

表 8 古典論の E_a と量子効果の換算活性化エネルギー E_a^{inst} と半減期

Reaction	古典論	量子効果	
	E_a (kJ /mol)	E_a^{inst} (kJ /mol)	Half-life
I : $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOH}$	71.4	3.75	13.3 s
II : $\text{HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$	146.8	3.95	2.85 h
III : $\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	42.7	3.09	10.2 ms
IV : $\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$	20.4	2.29	1.70 μs
V : $\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	46.7	2.51	17.8 μs
VI : $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	141.9	5.64	396 yr

2.3.7 反応のまとめ

図 19 に炭素原子と水分子からメタノールが生成する反応過程をまとめた。横方向の反応は水素の転移反応、下方向の反応は H 付加反応である。矢印の下に数字については水素の転移反応では、水クラスターモデルによる活性化エネルギー(単位 kJ mol⁻¹)、H 付加反応については、余剰な水分子の無い系での活性化エネルギー(単位 kJ mol⁻¹)である。括弧内の数字は水一分子モデルでの活性化エネルギーである。水素の転移反応では、水分子を増やすにつれて活性化エネルギーが大きく下がることが分かった。また、I-V の反応についてはトンネル効果が支配的な反応プロセスとなっていた。これらの反応は最終的にメタノールを生成する反応経路となる。一方で、三重項カルベンなどからは H 付加反応によってメタンが生成すると考えられる。

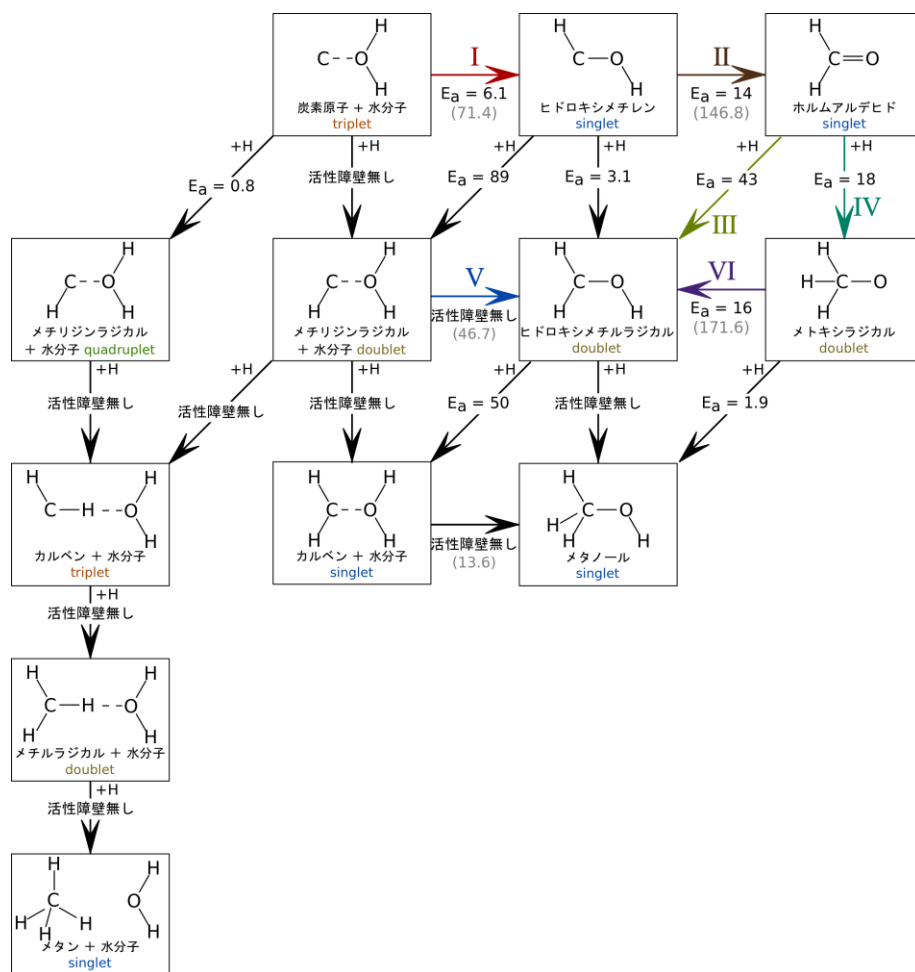


図 19 メタノール生成に至る反応経路

炭素原子と星間塵表面の水分子との反応によって、極低温の条件下でもメタノール生成の反応経路が存在することが判明した。このことは、これまで想定されてきた星間塵表面でのメタン生成反応に付随して、競争的に進行しているものと考えられる。メタンは不飽和有機分子の生成源として、メタノールは飽和有機分子の生成源として考えられている。これらは天体の有機分子の組成を決定する分子であるため、本研究の結果は WCCC 天体及び Hot corino 天体での化学進化を議論する上で重要となる。

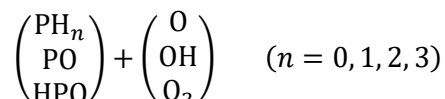
3 リンを含む分子の反応

3.1 目的

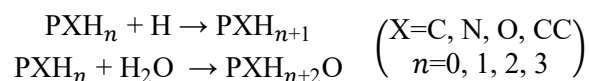
リンを含む分子は星間空間で PO, PN, CP, HCP, CCP, PH₃ の六種類のみ検出されている。これは C を含む分子に比べ種類の非常に少ないものとなっている。そのため、リンの星間空間での反応は未解明である。量子化学に基づいて気相反応並びに星間塵表面反応を解析し、星間空間で生成されうる分子を推定することで、今後の星間空間のリンの研究の足掛かりを得ることが目的となる。

3.2 計算方法

リンについては新たな PO 結合を作る反応について着目した。気相反応では反応ネットワーク^[47]をもとに P, PH, PH₂, PH₃, PO, HPO と O, OH, O₂ との反応について検討を行った。



星間塵表面反応では気相中で観測された分子種 PO, PN, CP, CCP の H 付加反応及び水分子との反応を検討した。



分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用し、DFT 法(ω B97XD 汎関数)を用いて計算を行った。基底関数には 6-311+G**を使用した。反応経路の星間塵表面のモデルとして、反応に関与する水分子の数を 1、2、3 分子および水 20 分子からなる水クラスターを考えた場合の反応経路を比較した。

3.2.1 リンを含む分子の気相反応

気相では極低温により吸熱反応が起こらない。反応物より生成物が不安定であると吸熱反応になるため、反応しない。また、極低温下で活性障壁を超えることが困難であるため、遷移状態が生成物より不安定である反応はほとんど起こらない。気相は希薄であるため、付加反応が起こると反応熱を放出するために解離してしまう。そのため気相では生成物から自発的に安定な状態を経て、別の状態に解離するといった交換反応のみが起こる。

以下の反応について気相中でどのような交換反応が起こるか検討した。

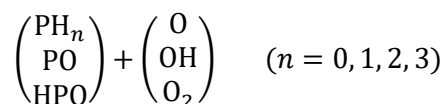


表 9 に計算の結果起こりうる交換反応をまとめた。これらのエネルギーのダイアグラムは付録参照。

ここには載っていない以下の反応は反応物や遷移状態が生成物より不安定な反応しか存在しないため、気相中では反応しない。

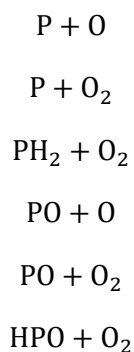


表 9 でできる分子のうち、HPO, POH, PO₂, HPOH, PO₂H はまだ星間で検出されておらず、今後の観測の解析でこれらの分子の存在の可能性を考慮する必要がある。

表 9 気相反応とその反応熱(kJ mol⁻¹)

Reaction	State	
$P + OH \rightarrow PO + H$	Triplet	-114.8
$PH + O \rightarrow PO + H$	Singlet	-245.3
$PH + OH \rightarrow PO + H_2$	Doublet	-251.9
$PH + OH \rightarrow HPO + H$	Doublet	-86.8
$PH + OH \rightarrow POH + H$	Doublet	-42.7
	Quadruplet	-42.7
$PH + OH \rightarrow P + H_2O$	Doublet	-34.3
	Quadruplet	-201.7
$PH + O_2 \rightarrow PO_2 + H$	Singlet	-203.0
$PH + O_2 \rightarrow PO + OH$	Singlet	-182.9
$PH_2 + O \rightarrow PH + OH$	Doublet	-105.8
$PH_2 + O \rightarrow PO + H_2$	Doublet	-357.7
$PH_2 + O \rightarrow HPO + H$	Doublet	-192.5
$PH_2 + O \rightarrow POH + H$	Doublet	-148.5
$PH_2 + OH \rightarrow PH + H_2O$	Singlet	-176.9
$PH_2 + OH \rightarrow HPOH + H$	Singlet	-22.8
$PH_2 + OH \rightarrow HPO + H_2$	Singlet	-199.1
$PH_2 + OH \rightarrow POH + H_2$	Singlet	-77.2
$PO + OH \rightarrow PO_2 + H$	Singlet	-20.1
$HPO + O \rightarrow PO_2 + H$	Triplet	-178.7
$HPO + O \rightarrow PO + OH$	Triplet	-158.6
$HPO + OH \rightarrow PO_2H + H$	Doublet	-83.9
$HPO + OH \rightarrow PO_2 + H_2$	Doublet	-185.4
$HPO + OH \rightarrow PO + H_2O$	Doublet	-229.8

3.2.2 PO の星間塵表面反応

PO の H 付加反応でできる化合物は図 20 に示す。またそのときの活性化エネルギーと反応熱を表 10 に示す。反応 $\text{PO} + \text{H} \rightarrow \text{POH}$, $\text{HPO} + \text{H} \rightarrow \text{HPOH}$ を除き、活性障壁のないまたは活性化エネルギーの低く、極低温下でも進行する反応となる。

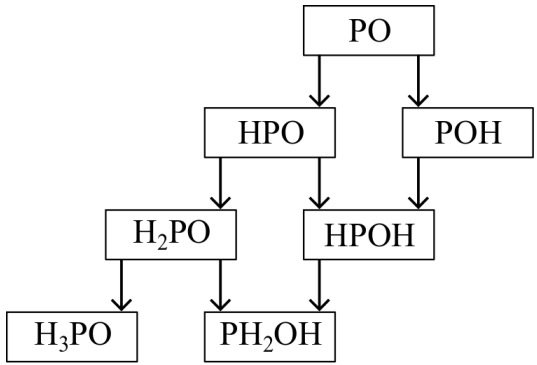


図 20 PO の H 付加反応

表 10 H 付加反応の活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

		Ea
$\text{PO} + \text{H} \rightarrow \text{HPO}$	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	3.4
$\text{PO} + \text{H} \rightarrow \text{POH}$	Singlet	33.5
	Triplet	25.9
$\text{HPO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}$	Doublet	3.3
$\text{HPO} + \text{H} \rightarrow \text{HPOH}$	Doublet	21.9
$\text{POH} + \text{H} \rightarrow \text{HPOH}$	Doublet	活性障壁無し
$\text{H}_2\text{PO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}$	Singlet	活性障壁無し
$\text{H}_2\text{PO} + \text{H} \rightarrow \text{PH}_2\text{OH}$	Singlet	4.1
$\text{HPOH} + \text{H} \rightarrow \text{PH}_2\text{OH}$	Singlet	活性障壁無し

PO, HPO の水分子との反応の活性化エネルギーを表 11 にまとめた。このときの反応式を図 21 に示す。プロトンリレーによって活性化エネルギーが下がる傾向があることが分かった。

表 11 反応の活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

Ea		
PO + H ₂ O → P(OH) ₂	1H ₂ O	78.6
	2H ₂ O	32.0
	3H ₂ O	28.7
PO + H ₂ O → HPOOH	1H ₂ O	142.3
	2H ₂ O	116.5
	3H ₂ O	91.5
HPO + H ₂ O → HP(OH) ₂	1H ₂ O	57.2
	2H ₂ O	23.4
	3H ₂ O	25.9
HPO + H ₂ O → H ₂ POOH	1H ₂ O	163.9
	2H ₂ O	107.5
	3H ₂ O	50.7

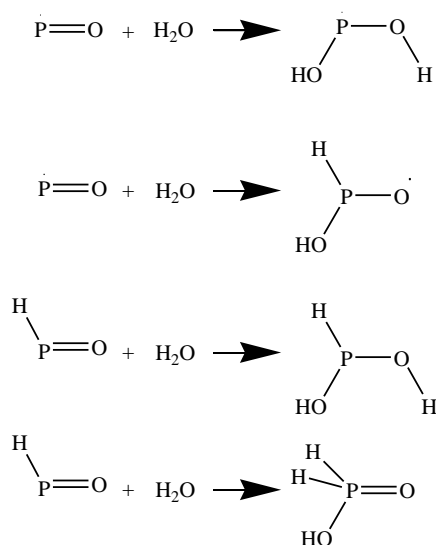


図 21 PO, HPO の水との反応式

H_nPO の H 付加反応で活性化エネルギーの高いもの、水分子との反応で活性化エネルギーの低いものについてトンネル効果を検討した。表 12 は古典論と量子効果の活性化エネルギー及びその半減期をまとめたものである。斜字となっているものは A^{inst} の計算が完了せず、暫定的な値となっている。H 付加反応はトンネル効果により進行する。一方、水分子との反応については分子雲の星形成までの時間スケールと近いので、星間塵への吸着までの時間や星間塵表面での H 付加反応を考慮すると不利な反応であると考えられる。

表 12 古典論の E_a と量子効果の換算活性化エネルギー E_a^{inst} と半減期

Reaction	古典論	量子効果		
	E_a (kJ/mol)	E_a^{inst} (kJ/mol)	A^{inst} (s ⁻¹)	Half-life
PO + H → POH	25.9	1.75	1.0×10^{15}	$1.0 \mu s$
HPO + H → HPOH	21.9	2.20	2.7×10^{14}	0.78 ms
PO + H ₂ O → P(OH) ₂	78.6	5.55	5.5×10^{15}	3.7×10^5 yr
HPO + H ₂ O → HP(OH) ₂	57.2	5.04	1.0×10^{15}	4.4×10^3 yr

3.2.3 PN の星間塵表面反応

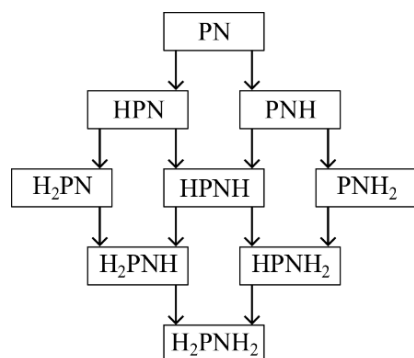


図 22 PN の H 付加反応

PN の H 付加反応でできる化合物は図 22 に示す。またそのときの活性化エネルギーと反応熱を表 13 に示す。反応 $\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{HPN}$, $\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{PNH}$, $\text{H}_2\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PNH}$ を除き、活性障壁のないまたは活性化エネルギーの低く、極低温下でも進行する反応となる。

表 13 H 付加反応の活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

		Ea
$\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{HPN}$	Doublet	8.5
$\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{PNH}$	Doublet	16.2
$\text{HPN} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PN}$	Singlet	5.2
	Triplet	3.1
$\text{HPN} + \text{H} \rightarrow \text{HPNH}$	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	14.0
$\text{PNH} + \text{H} \rightarrow \text{HPNH}$	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	5.4
$\text{PNH} + \text{H} \rightarrow \text{PNH}_2$	Singlet	3.5
	Triplet	14.9
$\text{H}_2\text{PN} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PNH}$	Doublet	活性障壁無し
$\text{HPNH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PNH}$	Doublet	4.4
$\text{HPNH} + \text{H} \rightarrow \text{HPNH}_2$	Doublet	8.6
$\text{PNH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HPNH}_2$	Doublet	活性障壁無し
$\text{H}_2\text{PNH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PNH}_2$	Singlet	活性障壁無し
$\text{HPNH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{PNH}_2$	Singlet	活性障壁無し

H_nPN の水分子との反応の活性化エネルギーを表 14 にまとめた。このときの反応式を図 23 に示す。プロトンリレーによって活性化エネルギーが下がる傾向があることが分かった。

表 14 反応の活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

Ea		
PN + H_2O → NHPHOH	1 H_2O	133.8
	2 H_2O	68.3
	3 H_2O	57.5
HPN + H_2O → NHPHOH	1 H_2O	111.6
	2 H_2O	49.9
	3 H_2O	43.4
PNH + H_2O → NH_2POH	1 H_2O	78.6
	2 H_2O	41.1
	3 H_2O	41.4
HPNH + H_2O → NH_2PHOH	1 H_2O	82.8
	2 H_2O	29.9
	3 H_2O	26.7

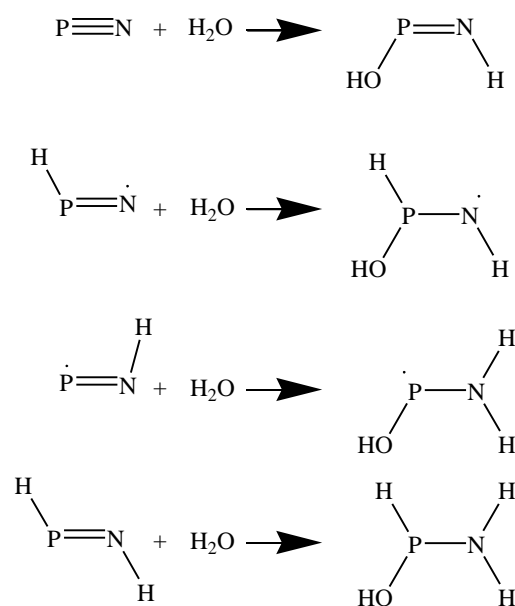


図 23 PN, HPN, PNH, HPNH の水との反応

H_nCP の H 付加反応で活性化エネルギーの高いもの、水分子との反応で活性化エネルギーの低いものについてトンネル効果を検討した。表 15 は古典論と量子効果の活性化エネルギー及びその半減期をまとめたものである。斜字となっているものは A^{inst} の計算が完了せず、暫定的な値となっている。H 付加反応はトンネル効果により進行する。一方、水分子との反応については分子雲の星形成までの時間スケールと比べるので、非常に遅いので星間塵表面では起こらない。

表 15 古典論の E_a と量子効果の換算活性化エネルギー E_a^{inst} と半減期

Reaction	古典論	量子効果		
	E_a (kJ/mol)	E_a^{inst} (kJ/mol)	A^{inst} (s ⁻¹)	Half-life
PN + H → HPN	8.5	1.53	1.0×10^{15}	67 ns
PN + H → PNH	16.2	2.12	1.0×10^{15}	78 μs
H ₂ PN + H → HPNH ₂	8.6	1.44	1.0×10^{15}	24 ns
HPN + H ₂ O → NHPHOH	78.6	8.18	1.0×10^{15}	1.1×10^{20} yr
HPNH + H ₂ O → NH ₂ PHOH	82.8	7.04	1.0×10^{15}	1.3×10^{14} yr

3.2.4 CP の星間塵表面反応

CP の H 付加反応でできる化合物は図 24 に示す。またそのときの活性化エネルギーと反応熱を表 16 に示す。反応 $\text{HCP} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CP}$, $\text{HCP} + \text{H} \rightarrow \text{HCPH}$, $\text{H}_2\text{CPH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{CPH}$ を除き、活性障壁のないまたは活性化エネルギーの低く、極低温下でも進行する反応となる。また、CPH は三重項より一重項の方が安定であるが、一重項の CPH は自発的に HCP へ異性化してしまう。

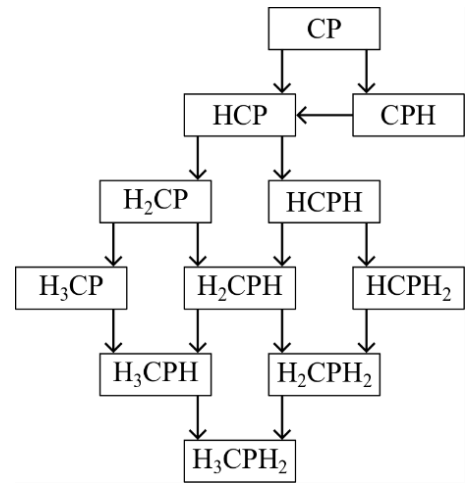


図 24 CP の H 付加反応

表 16 H 付加反応の活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

		Ea
CP + H → HCP	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	21.9
CP + H → CPH	Triplet	4.6
HCP + H → H ₂ CP	Doublet	13.1
HCP + H → HCPH	Doublet	8.2
H ₂ CP + H → H ₃ CP	Singlet	13.8
	Triplet	5.0
H ₂ CP + H → H ₂ CPH	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	7.7
HCPH + H → H ₂ CPH	Singlet	活性障壁無し
	Triplet	13.8
HCPH + H → HCPH ₂	Singlet	2.9
	Triplet	3.6
H ₃ CP + H → H ₃ CPH	Doublet	活性障壁無し
H ₂ CPH + H → H ₃ CPH	Doublet	7.6
H ₂ CPH + H → H ₂ CPH ₂	Doublet	5.0
HCPH ₂ + H → H ₂ CPH ₂	Doublet	3.4
H ₃ CPH + H → H ₃ CPH ₂	Singlet	活性障壁無し
H ₂ CPH ₂ + H → H ₃ CPH ₂	Singlet	活性障壁無し

H_nPC の水分子との反応の活性化エネルギーを表 17 にまとめた。このときの反応式を図 25 に示す。プロトンリレーによって活性化エネルギーが下がる傾向がある。

表 17 反応の活性化エネルギー(kJ mol^{-1})

Ea		
$CP + H_2O \rightarrow CHPOH$	$1H_2O$	93.2
	$2H_2O$	22.9
	$3H_2O$	17.9
$CP + H_2O \rightarrow PHCOH$	$1H_2O$	135.3
	$2H_2O$	45.6
$HCP + H_2O \rightarrow CH_2POH$	$1H_2O$	157.4
	$2H_2O$	95.8
	$3H_2O$	108.1
$HCP + H_2O \rightarrow PHCHOH$	$1H_2O$	207.5
	$2H_2O$	157.2
$H_2CP + H_2O \rightarrow CH_3POH$	$1H_2O$	133.7
	$2H_2O$	93.6
	$3H_2O$	79.1
$H_2CP + H_2O \rightarrow PHCH_2OH$	$1H_2O$	155.5
	$2H_2O$	93.1
$HCPH + H_2O \rightarrow CH_2PHOH$	$1H_2O$	133.7
	$2H_2O$	93.6
	$3H_2O$	79.1
$HCPH + H_2O \rightarrow PH_2CHOH$	$1H_2O$	155.5
	$2H_2O$	93.1
$H_2CPH + H_2O \rightarrow CH_3PHOH$	$1H_2O$	131.9
	$2H_2O$	87.9
	$3H_2O$	94.3
$H_2CPH + H_2O \rightarrow PH_2CH_2OH$	$1H_2O$	174.5
	$2H_2O$	136.9

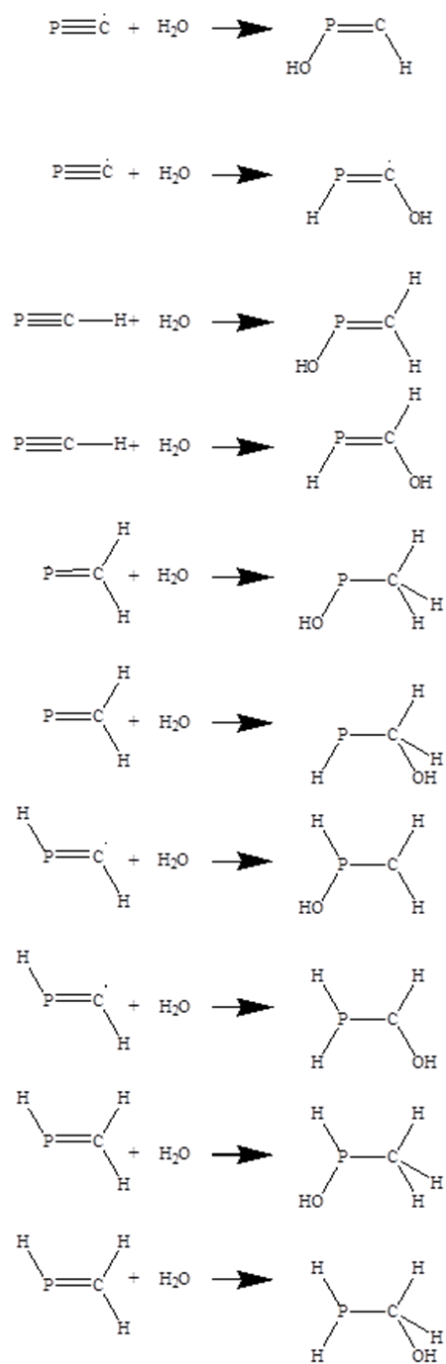


図 25 H_nCP の水との反応

H_nCP の H 付加反応で活性化エネルギーの高いもの、水分子との反応で活性化エネルギーの低いものについてトンネル効果を検討した。表 18 は古典論と量子効果の活性化エネルギー及びその半減期をまとめたものである。斜字となっているものは A^{inst} の計算が完了せず、暫定的な値となっている。H 付加反応はトンネル効果により進行する。一方、水分子との反応については分子雲の星形成までの時間スケールと比べるので、非常に遅いので星間塵表面では起こらない。

表 18 古典論の E_a と量子効果の換算活性化エネルギー E_a^{inst} と半減期

Reaction	古典論	量子効果		
	E_a (kJ/mol)	E_a^{inst} (kJ/mol)	A^{inst} (s ⁻¹)	Half-life
HCP + H → H ₂ CP	13.1	1.76	1.0×10^{15}	1.1 μs
HCP + H → HCPH	8.2	1.42	8.9×10^{14}	20 ns
H ₂ CPH + H → H ₃ CPH	7.6	1.42	1.0×10^{15}	18 ns
H ₂ CPH + H → H ₂ CPH ₂	10.2	1.83	1.0×10^{15}	2.4 μs
CP + H ₂ O → CHPOH	93.2	11.26	1.0×10^{15}	1.3×10^{36} yr

3.2.5 CCP の星間塵表面反応

CCP の水分子との反応の活性化エネルギーを表 19 にまとめた。このときの反応の構造を図 26 に示す。水一分子モデルでは水分子の H が P へ転移する反応になるが、水が二分子以上のモデルだと水分子の H が端の C へ転移するという反応経路が求まった。CCP + H₂O → HCCPOH の反応はプロトンリレーによって活性化エネルギーが非常に低くなり、これは星間塵表面で起こると考えられる。

表 19 反応の活性化エネルギー(kJ mol⁻¹)

Ea		
CCP + H ₂ O → CCPHOH	1H ₂ O	165.2
CCP + H ₂ O → HCCPOH	2H ₂ O	9.6
	3H ₂ O	1.7

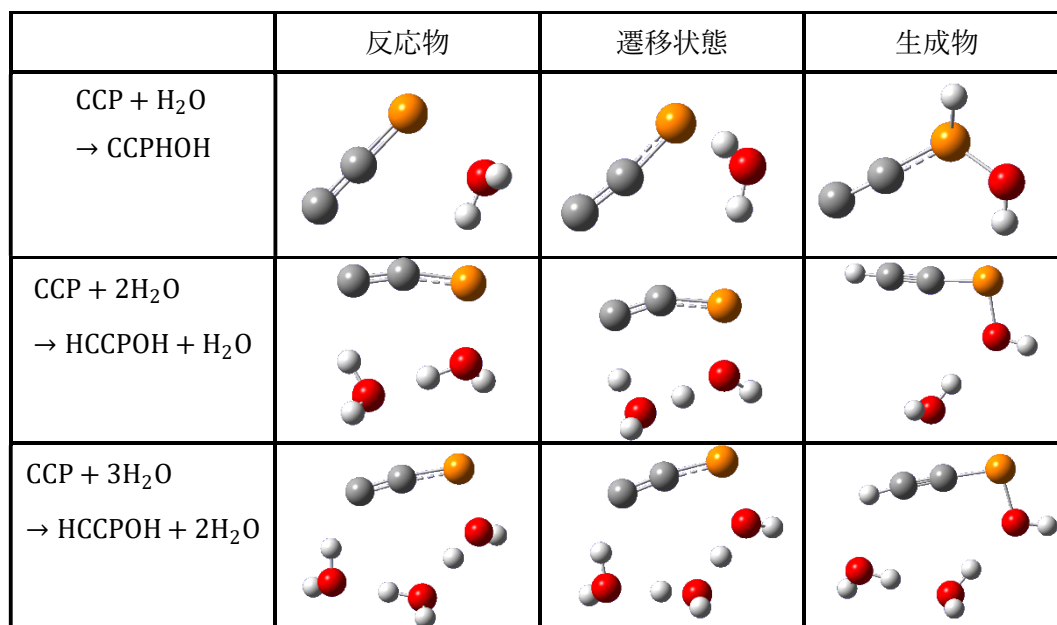


図 26 CCP の水分子との反応の構造

3.2.6 リン含有分子の反応のまとめ

P, PH, PH₂, PO, HPO の気相反応について、量子化学に基づいた反応経路を解明した。これにより、これまで星間空間で検出されなかった HPO, POH, PO₂, HPOH, PO₂H といった分子が生成する反応経路が存在することが分かった。星間空間での新たな分子の検出の可能性が示唆された。

PO, PN, CP, CCP の星間塵表面反応について、H 付加反応と水分子との反応を検討した。PO, PN, CP の H 付加反応は低い活性障壁またはトンネル効果によって反応が進行する。水分子との反応はプロトンリレーやトンネル効果を考慮しても、星間塵表面では反応が進行するとは考えにくいものであった。H 付加反応により PO は H₃PO, PH₂OH へ、PN は H₂PNH₂ へ、CP は H₃CPH₂ へとなる。これらの分子がリン化学種の星間塵表面での形態として予想される。中でも H₃PO, PH₂OH はリン酸の前駆体として考えられている^[48]。

一方で、CCP と水分子の反応はプロトンリレーによって活性障壁が下がり、星間塵表面でも反応が進行し、HCCPOH が生成すると示唆された。この反応は新たな PO 間結合を形成する重要な反応になると考えられる。

4 全体のまとめ

今回の研究では、実験が困難な星間塵表面や気相での反応について量子化学に基づく解析を行った。星間塵表面では氷表面の水分子の反応の寄与やトンネル効果を検討した。

原子状炭素に関する研究では、星間塵表面で水分子との反応が進行する。これは氷表面の水分子の触媒作用やトンネル効果に起因する。この反応によって、原子状炭素からメタノール生成への反応経路が存在することが明らかになった。メタノールは様々な飽和有機分子の生成源とされるため、天体の飽和有機分子と不飽和有機分子の組成を考える上で重要となる。

量子化学計算に基づいてリン化学種の気相反応を検討した。これにより、星間で未検出の分子が気相反応で生成することが判明した。

リン化学種の星間塵表面反応では、トンネル効果による H 付加反応が進行する。これによって PO, PN, CP の星間塵表面での形態が予測された。特に PO は H 付加反応により、リン酸の前駆体として考えられる PH_2OH や H_3PO が生成する。CCP は水分子との反応で HCCPOH を生成し、新たな PO 間結合の形成に重要であると考えられる。

これらの量子化学計算に基づいた結果により、気相や星間塵表面の化学種への理解が深まったと言える。

5 付録

P の気相反応のエネルギーダイアグラム

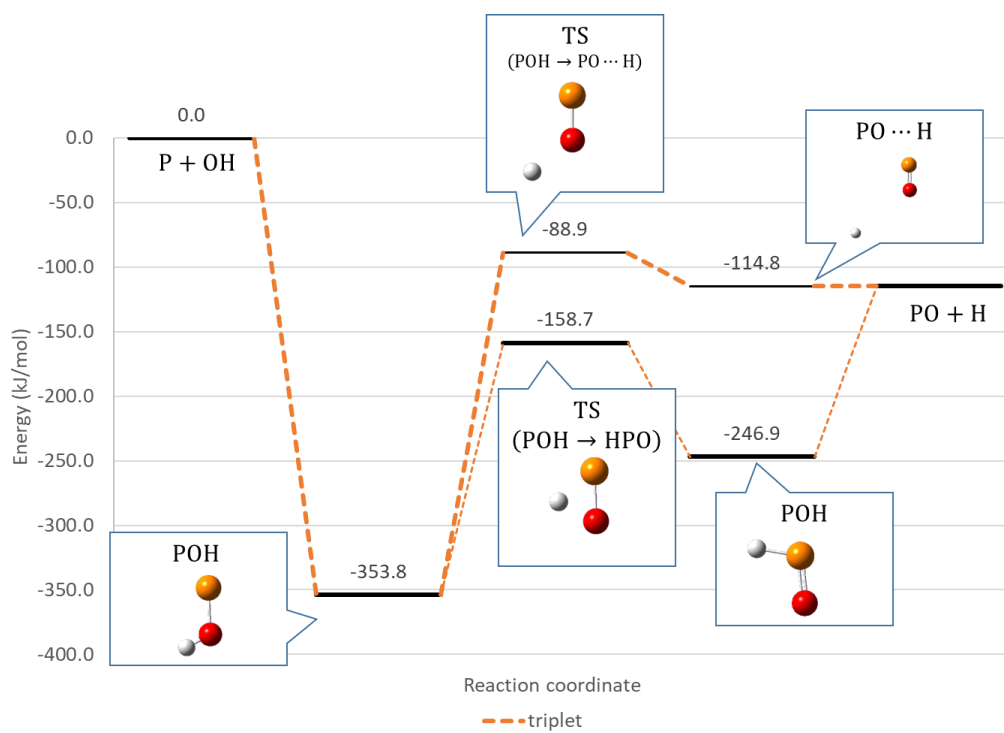


図 27 $\text{P} + \text{OH} \rightarrow \text{PO} + \text{H}$

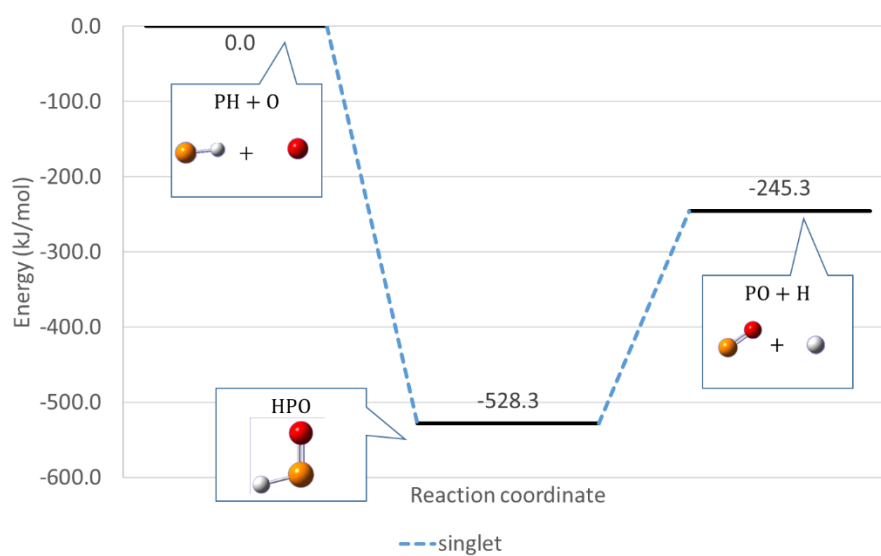
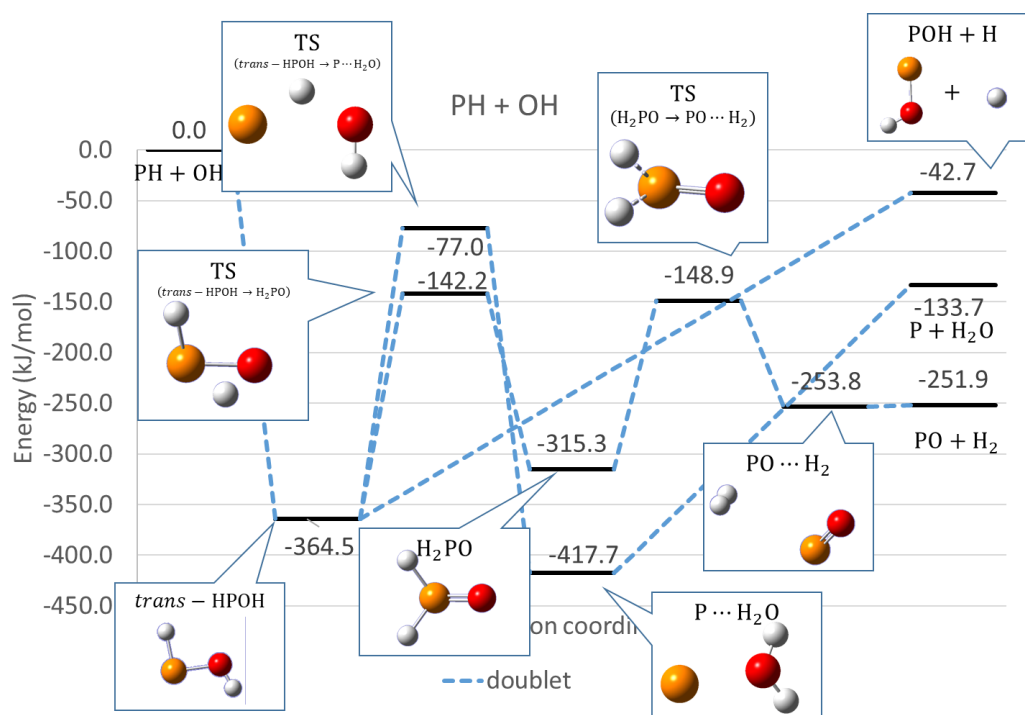
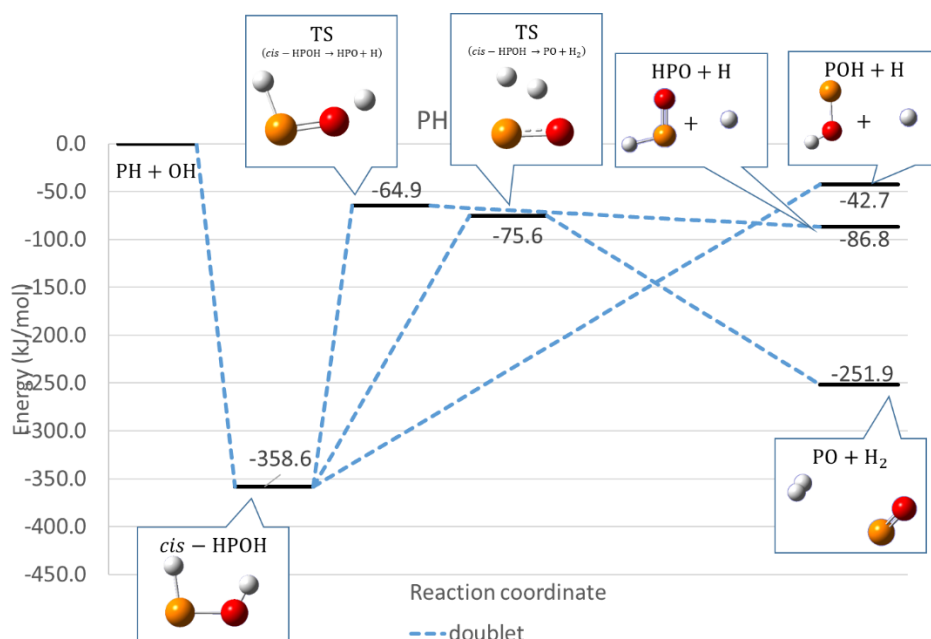


図 28 $\text{PH} + \text{O} \rightarrow \text{PO} + \text{H}$



☒ 29 $\text{PH} + \text{OH} \rightarrow \text{POH} + \text{H}, \text{P} + \text{H}_2\text{O}, \text{PO} + \text{H}_2$



☒ 30 $\text{PH} + \text{OH} \rightarrow \text{POH} + \text{H}, \text{HPO} + \text{H}, \text{PO} + \text{H}_2$

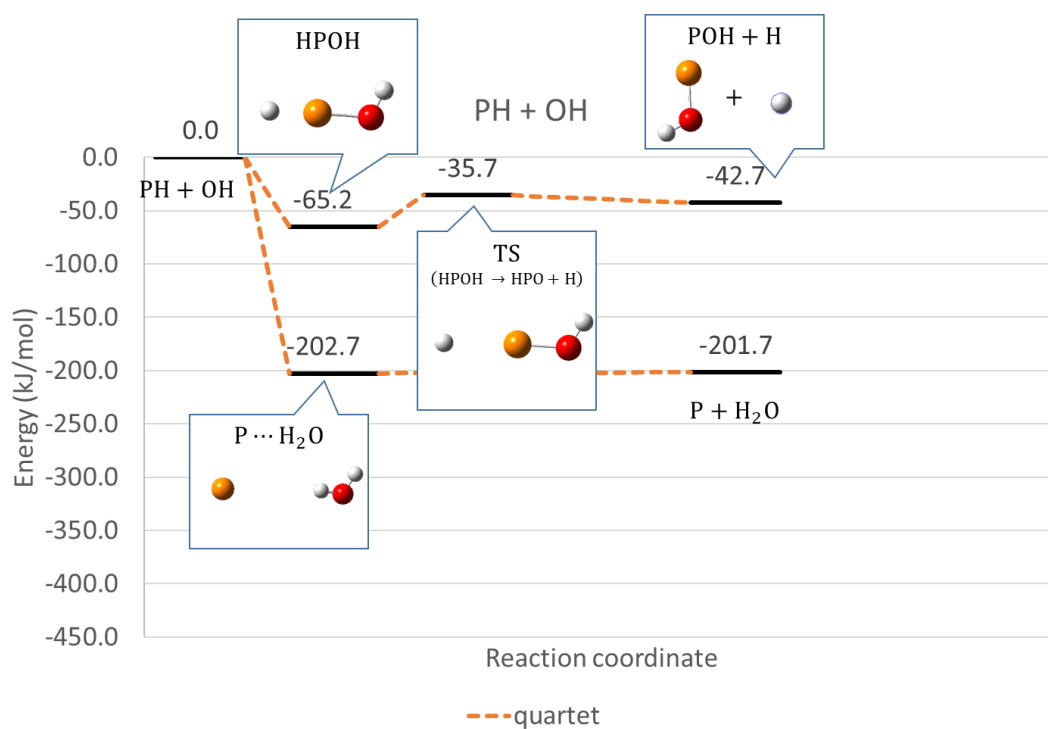


图 31 $\text{PH} + \text{OH} \rightarrow \text{POH} + \text{H}, \text{P} + \text{H}_2\text{O}$ (四重項状態)

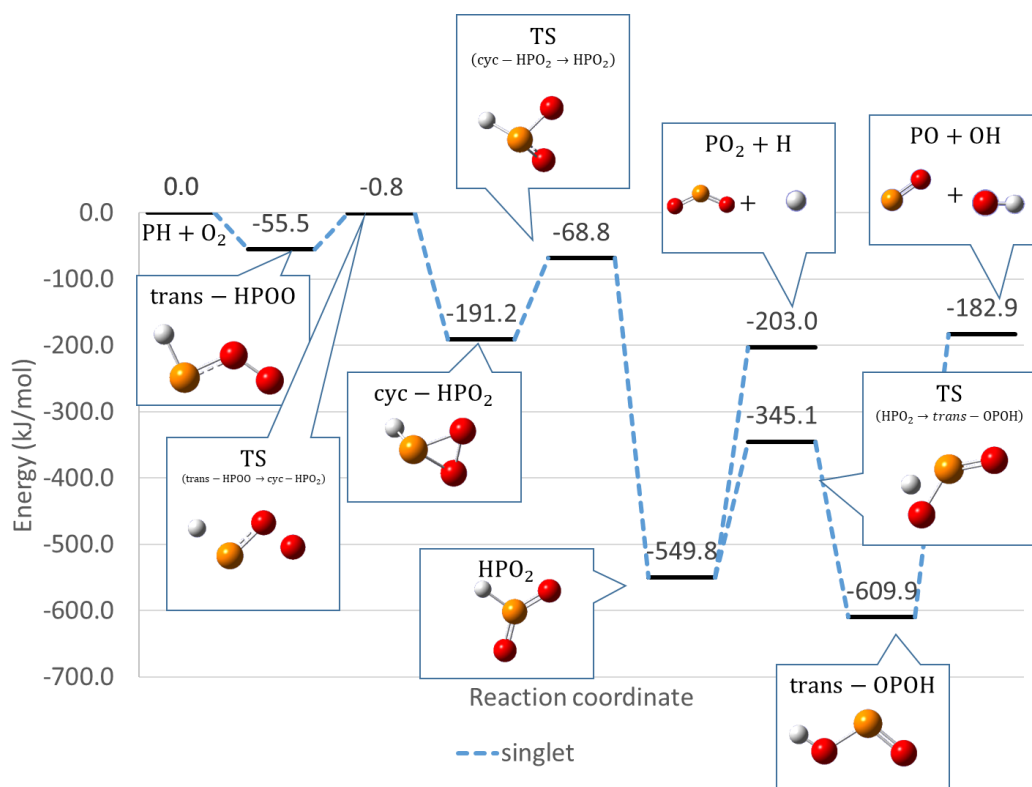
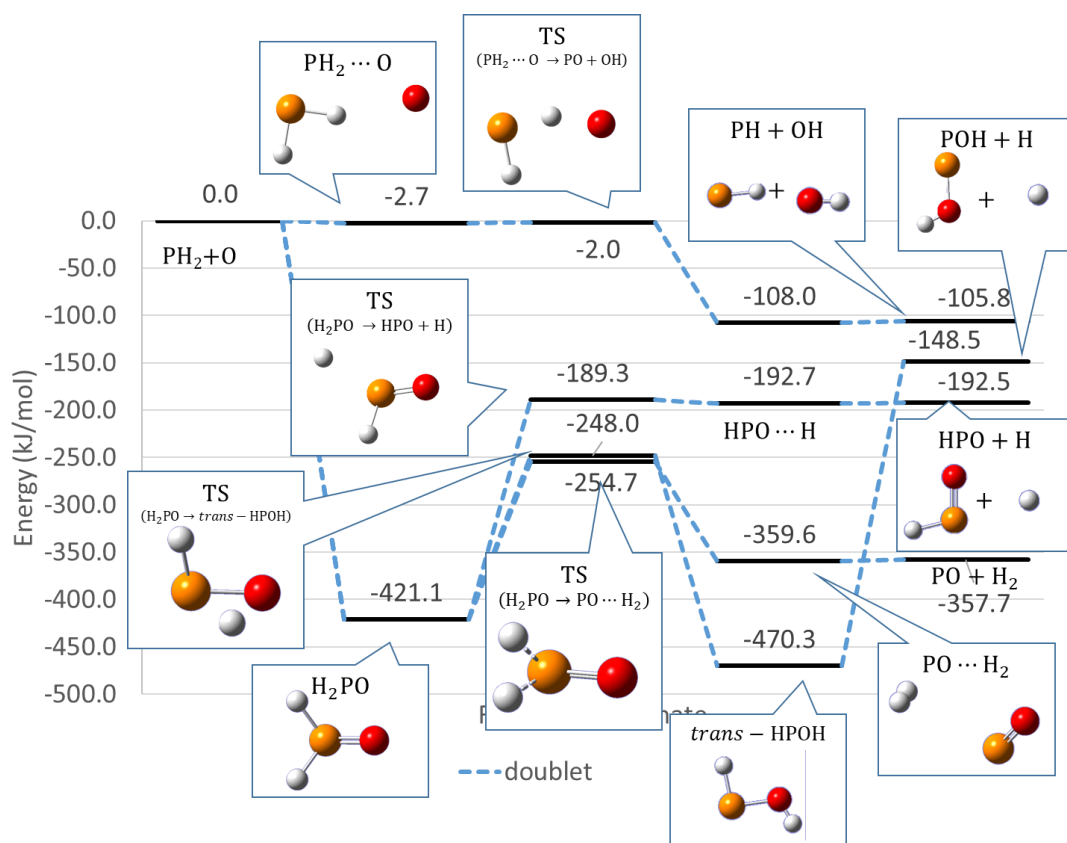
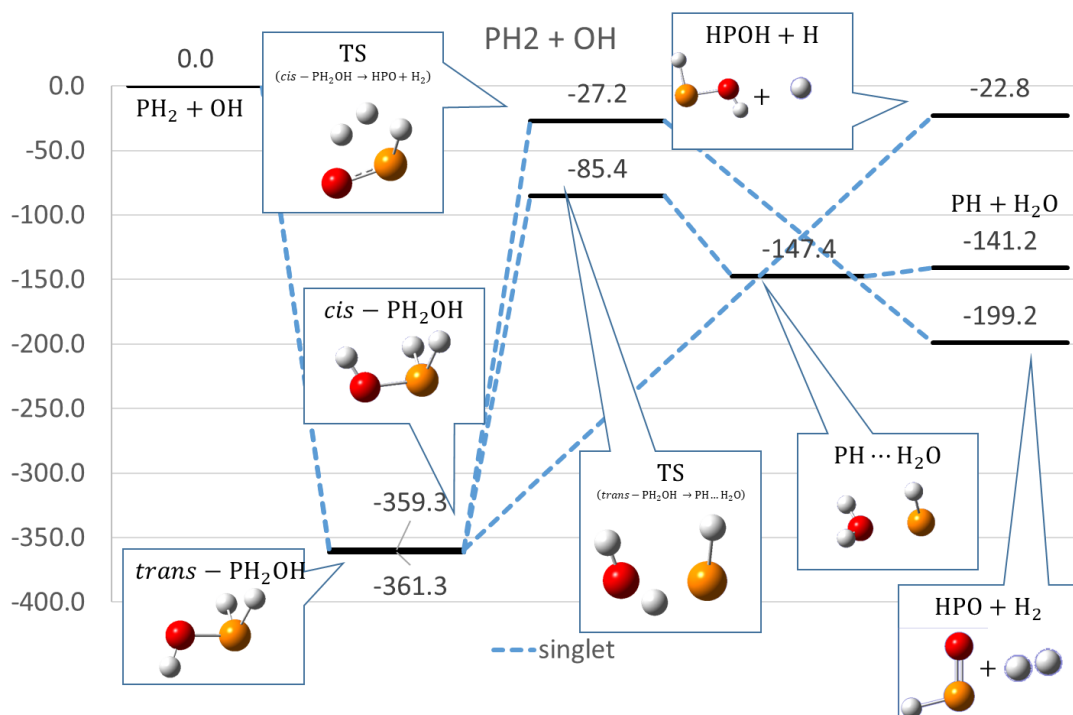


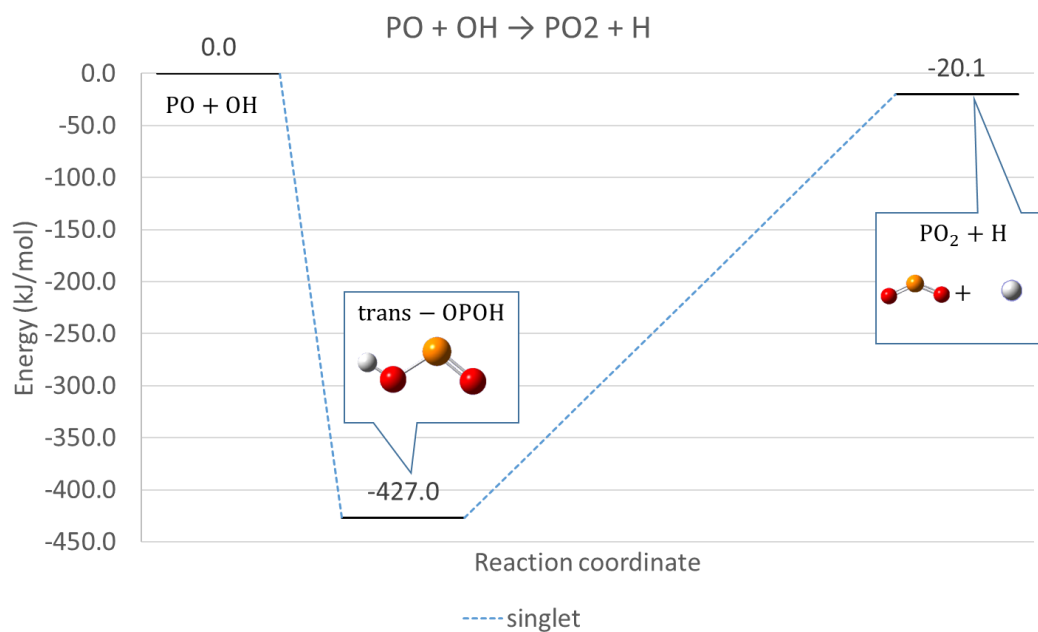
图 32 $\text{PH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2 + \text{OH}, \text{PO} + \text{OH}$



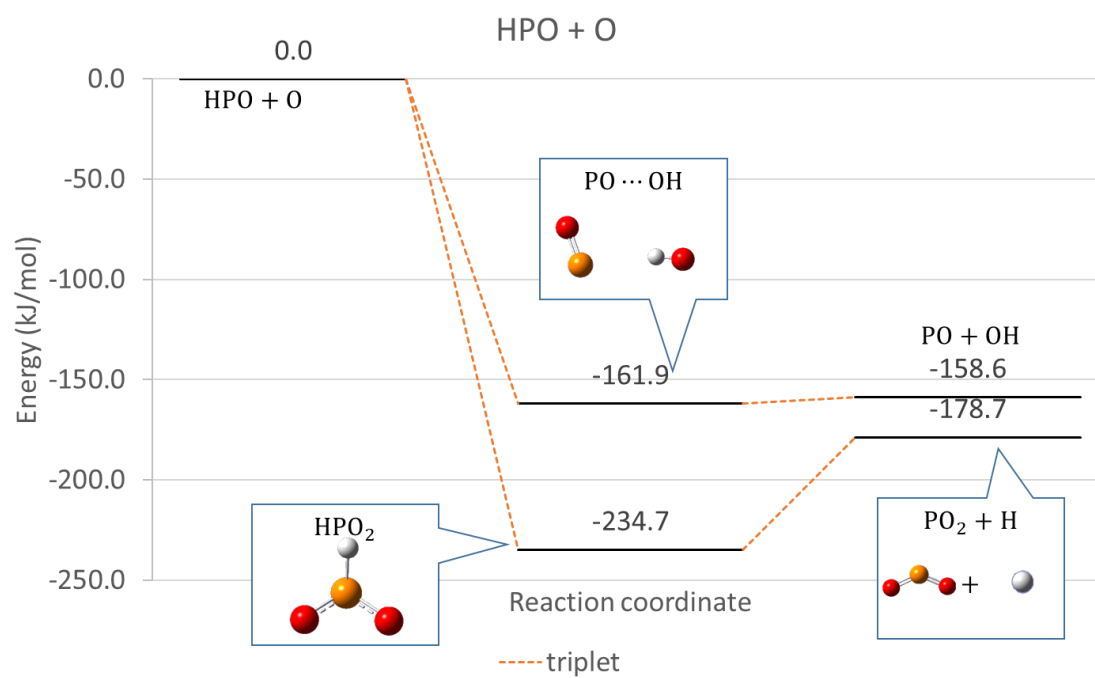
☒ 33 $\text{PH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{PH} + \text{OH}, \text{POH} + \text{H}, \text{HPO} + \text{H}, \text{PO} + \text{H}_2$



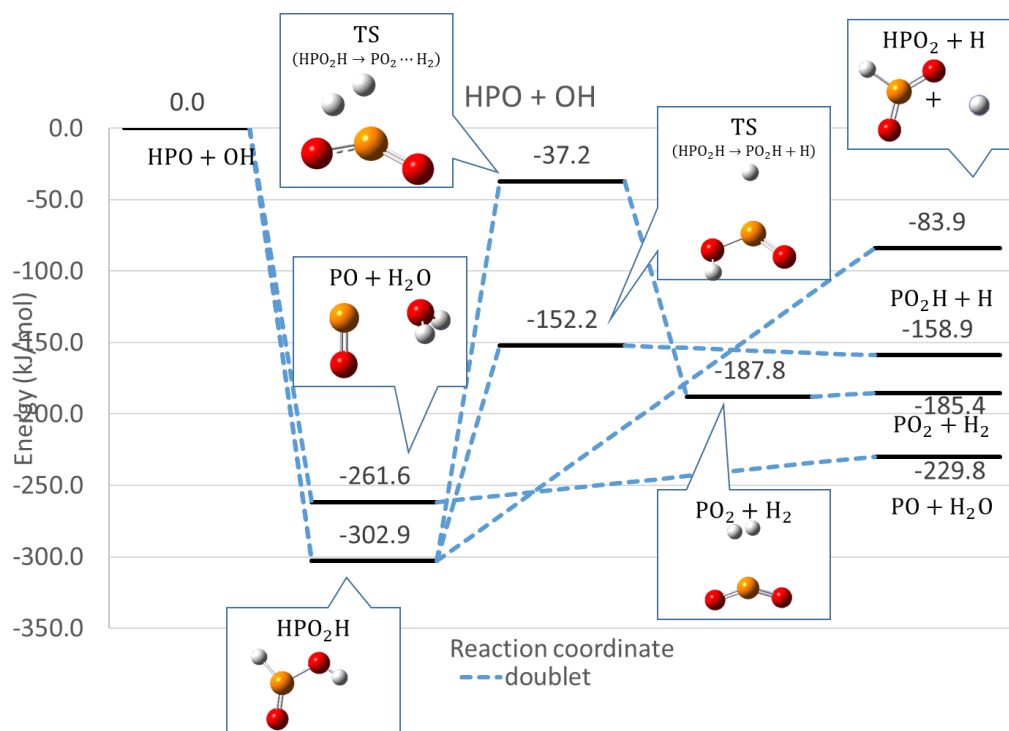
☒ 34 $\text{PH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HPOH} + \text{H}, \text{PH} + \text{H}_2\text{O}, \text{HPO} + \text{H}_2$



☒ 35 $\text{PO} + \text{OH} \rightarrow \text{PO}_2 + \text{H}$



☒ 36 $\text{HPO} + \text{O} \rightarrow \text{PO} + \text{OH}, \text{PO}_2 + \text{H}$



☒ 37 $\text{HPO} + \text{OH} \rightarrow \text{HPO}_2 + \text{H}, \text{PO}_2\text{H} + \text{H}, \text{PO}_2 + \text{H}_2, \text{PO} + \text{H}_2\text{O}$

6 参考文献

- [1] 相川裕理『星間分子雲と原始惑星系円盤における重水素濃縮』日本惑星科学会誌 **2005**, 14, 4 168-174 .
- [2] 古屋 玲 訳『星形成論』 丸善, 2016 年
- [3] Cazaux, S. *et al. ApJ*, **2003**, 593, L51.
- [4] Bottinelli, S. *et al. ApJ*, **2004**, 617, L69.
- [5] Sakai. N. *et al. Astrophys. J.*, **2008**, 672, 371.
- [6] Biham, O, *et al. Astrophys. J.* **2001**, 553, 595
- [7] H.B. Perets, *et al. Astrophys. J.* **2005**, 627, 850.
- [8] E. Matar, *et al. Astron. Astrophys.* **2008** 492, L17.
- [9] Tetsuya Hama *et al. ApJ* **2012** 757 185
- [10] Tetsuya Hama and Naoki Watanabe, *Chemical Reviews* **2013** 113 (12), 8783-8839
- [11] Ohishi, M. *et al.* **1992**, in *Astrochemistry of Cosmic Phenomena*, ed. P.D. Singh (Dordrecht:Kluwer), 171.
- [12] Swings P. and Rosenfeld L. *ApJ* **1937** 86 483
- [13] B. A. McGuire. *ApJS*, **2018**, 239, 17.
- [14] V. M. Rivilla, *et al. MNRASL*, **2019**, 483: L114-L119.
- [15] S. Zeng, *et al. MNRASL*, **2019**, 484: L43-L48.
- [16] V. M. Rivilla, *et al. ApJL*, **2020**, 483: L114-L119.
- [17] Y. Zhou, *et al. Res Astron Astrophys*, **2020**, 20:125.
- [18] Gillett F. C. and Forrest W. J. *ApJ*. **1973** 179 483
- [19] Soifer B. T., Puetter R. C., Russell R. W. *et al ApJL*. **1979** 232 L53
- [20] D’Hendecourt L. B. and Jourdain de Muizon M. *A&A*, **1989** 223 L5
- [21] Lacy J. H., Carr J. S., J N. *et al. ApJ* **1991** 376 556
- [22] Grim R. J. A., Baas F., Geballe T. R., Greenberg J. M. and Schutte W. *A&A* **1991** 243 473
- [23] Lacy J. H., Faraji H., Sandford S. A. and Allamandola L. J. *ApJL* **1998** 501 L105
- [24] V. Wakelam, *et al. ApJS*, **2015**, 217, 20.
- [25] Oba.Y. *et al. Geochemistry* **2009**, 43, 117—131

- [26] V. Wakelam *et al.* *Molecular Astrophysics* **2017**, 9, 1–36
- [27] Sakai. N. and Yamamoto S. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 12, 8981–9015
- [28] 今井宗明『低質量原始星における化学組成の多様性』2015 年度 第 45 回 天文・天体物理若手夏の学校
- [29] Saito, S. *et al.*, *ApJ*, **2002**, 569, 836.
- [30] Caselli, P. *et al.*, *ApJ* **2002**, 565, 344.
- [31] Bacmann, A. *et al.*, *ApJ*, **2003**, 585, L55.
- [32] Ceccarelli, C. *et al.* *A&A*, **2001**, 372, 998.
- [33] Parise, B. *et al.* *A&A*, **2004**, 416, 159.
- [34] Watanabe. N. and Kouchi. A. *ApJ* **2002** 571 L173
- [35] R. P. Feynman. *Rev. Mod. Phys.* **1948**, 20, 367
- [36] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **1949**, 76, 769
- [37] R. P. Feynman, A. R. Hibbs; 北原和夫訳『量子力学と経路積分』みすず書房, 2017 年
- [38] Shiga. M, *Mol. Sci.* **2011** 5, A0038
- [39] G. Mills *et al.* *Chemical Physics Letters* **1997** 278, 91-96
- [40] J. B. Rommel, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134, 184107.
- [41] J. Kästner *WIREs Comput Mol Sci* **2014**, 4:158 168
- [42] J. Kästner, *Chem. Eur. J.* **2013** 19, 8207 – 8212
- [43] D. Chandler, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4078
- [44] P. R. Schreiner, *et al.*, *Nature* **2008** 453, 906–909
- [45] P. R. Schreiner, *et al.*, *Science* **2011**, 332, 1300.
- [46] T. Shimonishi *et al.*, *ApJ*, **2018** 855 27
- [47] Wakelam *et al.* *ApJS*, **2012** Vol. 199, Issue 1, article id. 21, 10 pp.
- [48] Turner, A.M., Bergantini, A., Abplanalp, M.J. *et al.* *Nat.* **2018** Commun 9, 3851