

GRRM による星間分子 $C_2H_2N_2$ の反応経路網の探索/解析

大阪公立大学大学院 理学研究科 物理学専攻

○米津 鉄平, 北村 太一, 山内 良斗, 尾田 拓人, 松本 侑大, 前澤 裕之

近年、隕石やサンプルリターンミッションによる試料からアミノ酸や核酸塩基などの生体関連分子を探る研究が急速に進んでおり[1,2, 他]、星間空間においては、これらの前駆体分子と考えられている分子のスペクトル線の検出も報告されている[3,4, 他]。こうした背景から、星間空間を模した生体関連の有機分子の形成実験も精力的に推進されている[5, 他]。これら複雑な星間有機分子の構造や形成過程を議論するためには、それらの反応プロセスを網羅的に検証する必要がある。本研究では、平衡構造と反応経路ネットワークの全面探索が可能な GRRM11[6,7,8](Gaussian16 Revision C.01[9])を用いて、核酸塩基アデニンの前駆体の1つとも考えられている HCN の2量体 $C_2H_2N_2$ [10, 他]に対して、密度汎関数法(Density Functional Theory : DFT)、B3LYP/6-31G(d,p)を使用して GRRM 計算を実施した。

その結果、解離構造(UDC/DDC 構造)が 233 種、遷移構造(TS 構造)が 357 種、平衡構造(EQ 構造: $C_2H_2N_2$)が 68 種見つかった。EQ 構造を GaussView(version 5.0.9)[11]で確認し、炭素と窒素からなる基本骨格に着目して分類したところ、Fig.1 に示すように多様な構造を取りうるということがわかった。さらに、反応経路ネットワークより、UDC/DDC 構造から EQ 構造($C_2H_2N_2$)への各反応経路において、DC 構造や EQ 構造から TS 構造へのエネルギー障壁のうち、最大のものを ΔE とし、 $\Delta E < X$ ($X = 0,5,10,20,30,40,45$ kcal/mol)の場合に分けて、反応経路を抽出した。その結果、 $\Delta E < 45$ kcal/mol での反応経路の数が 89 万を超え、DC 構造から $C_2H_2N_2$ を形成することのできる反応経路が多様であることが明らかになった。そのうち、どのような EQ 構造を形成する反応経路の割合が高く、支配的な反応経路であるかを調べるため、 $\Delta E < X$ の全反応経路数 $N_{\Delta E < X}^{EQY}$ に対する、各 EQ 構造(EQY)に到達する反応経路の数 $N_{\Delta E < X}^{EQY}$ の割合 $R_{\Delta E < X}^{EQY}$ ($Y = 0 - 67$)を導出した。これにより、Fig.2 が示すように、 ΔE が低い場合は各 EQ 構造の割合に顕著な違いがないが、 ΔE が高くなるにつれて、割合の高い典型的な $C_2H_2N_2$ 構造とその反応経路が存在する様子が見えてきた。この結果は、 ΔE すなわち星間空間の環境の違いによっては、これまでに大質量星形成領域などで観測例がある Z-HNCHCN(EQ0)、E-HNCHCN(EQ1)[4, 他]以外にも、HNCCCH(EQ21、EQ22)などの異なる構造を持つ分子も形成されている可能性があることを示唆する。本発表では、これら一連の手法と解析結果の詳細について報告する。

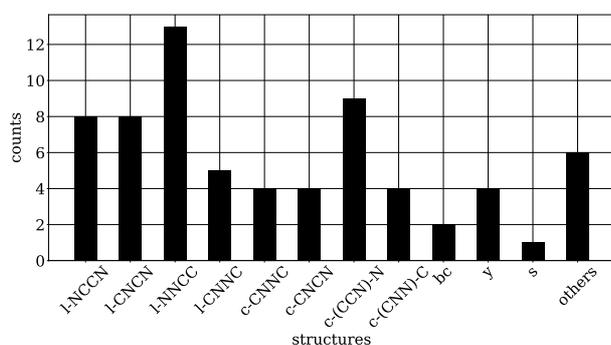


Figure 1 : EQ 構造の C/N 基本骨格による分類。線形構造(l-NCCN/l-CNCN/l-NNCC/l-CNNC)、環状構造(c-CNNC/c-CNCN/c-(CCN)N/c-(CNN)C/2 環式(bc)、y 字型(y)、立体(s)、その他(others))

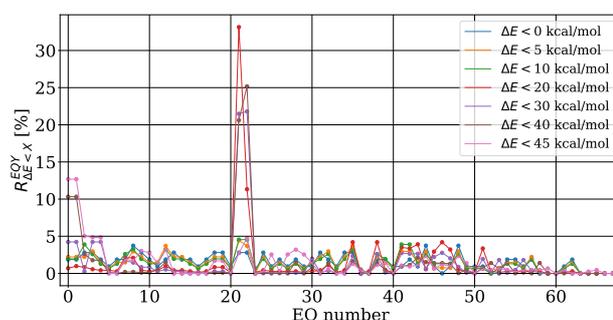


Figure2 : $\Delta E < X$ の全反応経路数 $N_{\Delta E < X}$ に対する、各 EQ 構造(EQY)に到達する反応経路の数 $N_{\Delta E < X}^{EQY}$ の割合 $R_{\Delta E < X}^{EQY}$ ($X = 0,5,10,20,30,40,45, Y = 0 - 67$)

[参考文献]

- [1] Callahan et al. PNAS, 108, 34, 13995-13998, 2011
- [2] Nakamura et al. Proc. Jpn. Acad., Ser. B, Phys. Biol. Sci., 98(6), 227-282, 2022
- [3] Zeng et al. MNRAS, 478, 3, 2962-2975, 2018
- [4] Rivilla et al. MNRAS Letters, 483, 1, L114-L119, 2019
- [5] Oba et al. Nat. Commun., 10, 4413, 2019
- [6] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett., 384(4), 277-282, 2004
- [7] Maeda and Ohno, J. Phys. Chem. A, 109(25), 5742-5753, 2005
- [8] Ohno and Maeda, J. Phys. Chem. A, 110(28), 8933-8941, 2006
- [9] M. J. Frisch et al. Gaussian 16 Revision C.01, 2016, Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [10] Chakrabarti and Chakrabarti, Indian J. Phys., Part B, 74B, 2, 97-99, 2000
- [11] Roy Dennington et al. Gaussview Version 5.0.9, 2019, Semichem Inc. Shawnee Mission KS