

炭素原子と不飽和炭化水素の化学反応に関する理論的研究

Theoretical study on chemical reactions of carbon atoms with unsaturated hydrocarbons

プロジェクト代表者: 理学部基礎化学科 助教授 高柳敏幸

Project Leader: Faculty of Science, Department of Chemistry, Assoc. Prof. Toshiyuki Takayanagi

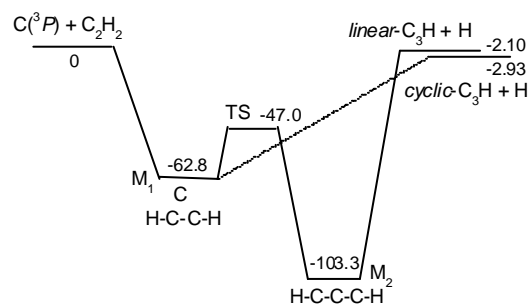
1. 研究の背景

星間空間には100種類以上の分子が発見されており、一般に星間分子と呼ばれている。星間分子の生成機構の解明は重要な研究課題である。これまで、星間空間は極低温という条件であるため、星間分子はエネルギー障壁のないイオン分子反応によってほとんど生成すると考えられてきた。確かにイオン分子反応は極めて大きな反応速度を持つが、星間空間でのイオン密度は実際にはそれほど大きくはない。ここ数年、中性の原子分子同士の反応が障壁を持たず、極低温でも大きな反応速度定数をもつことが実験的にも明らかにされており、星間空間での中性反応の寄与がかなり大きいことが指摘されている。これに伴い、中性原子分子反応の、特に極低温条件下での研究が重要視されるようになった。しかしながら、低温条件下で定量的な化学反応の実験を行うのは技術的には極めて難しい。最近では約15K程度まで反応速度定数が測定されるようになっているが、量子状態を指定した実験や生成物を特定した実験は皆無である。近年、計算機の発達とともに精密な量子化学計算が実行可能になっており、化学反応速度や生成物の分岐比を定量的に理論予測することが可能になりつつある。本プロジェクトでは、星間空間での分子の生成機構に関して、理論的な立場から研究を行った。特に、星間空間でも極めて重要とされる、炭素原子の反応を取り上げた。本研究の第一の目的は、理論的方法によって、炭素反応のメカニズムとダイナミクスを明らかにすることであるが、同時に理論化学がこうした分野にも貢献可能であることを示すことも目的としている。

2. 研究内容

2-1. 炭素原子とアセチレンの反応

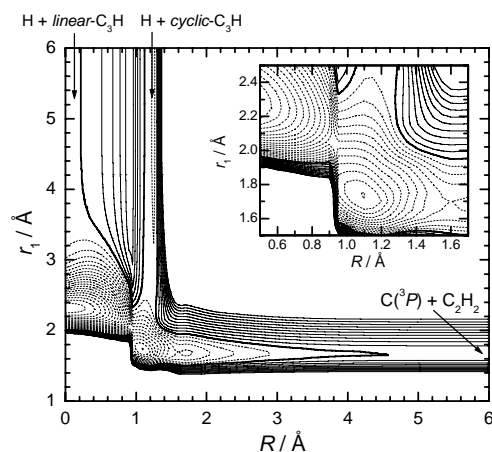
炭素原子とアセチレンの反応は星間空間で極めて重要であるとされ、これまで多くの研究がある。しかしながら、最大の問題は、反応生成物が直接観測されていないことである。右図に反応ダイアグラムを示す。この反応は、直線型および環状型の C_3H ラジカルを生成するが、両方とも星間分子として観測されている。エネルギー的には、どちらのチャンネル



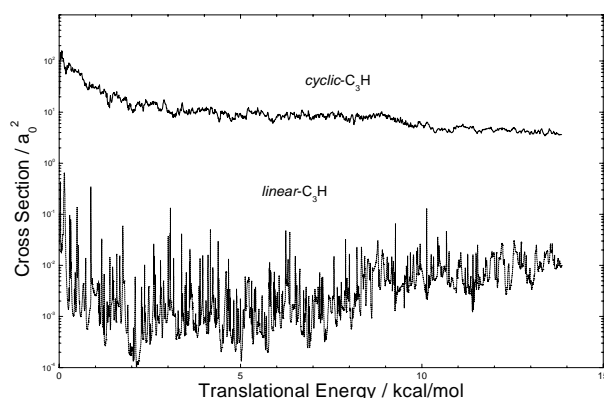
$C + C_2H_2$ 反応のエネルギーダイアグラム

も同じくらいの発熱エネルギーを持つことがこれまでの分子軌道計算によって知られている。 $C(^3P) + C_2H_2$ の反応は全部で9自由度であるので、全部を量子論で取り扱うのは困難である。そこで、適当な自由度だけを考慮するReduced Dimensionality法を使う。ポテンシャルエネルギー曲面はB3LYP/6-31G**レベルで計算した。得られたポテンシャル曲面を右図に示す。ここでは、アクティブな自由度として、炭素とアセチレンの重心間距離およびC-H間距離を選んでいる。ポテンシャル曲面の様子がエネルギーダイア

グラムと定性的に一致していることに注意してほしい。得られたポテンシャル曲面上で、原子核のシュレディンガー方程式を解いて、波動関数を計算し、反応確率を得た。ここでは、時間に依存しない計算方法を用いている。得られた反応確率から反応断面積を計算した結果を相対運動エネルギーの関数としてプロットした図を右に示す。環状型の C_3H ラジカルが主として生成することを示している。この結果は、過去の Clary らのモデル量子計算とは全く異なっているが、分子線の実験結果とは定性的に一致する。量子波束法を用いて、反応機構を調べたところ、反応は主に環状の中間体を経由して起こり、直線的な中間体は小さなバリアーの存在のためにほとんど生成しないことがわかった。これは一種の量子効果であり、中間体を経由する反応における共鳴の重要性を示していると考えられる。



C + C₂H₂ 反応の2次元ポテンシャル曲面

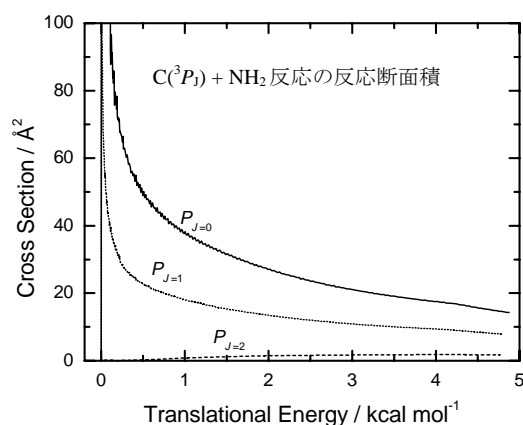


C + C₂H₂ → 直線型、環状型 C₃H + H 反応の反応断面積のエネルギー依存

2-2. 炭素原子と NH₂ ラジカルの反応

HNC 分子は HCN の異性体であるが、エネルギー的にはかなり高い状態にある。しかし、星間空間では場所によっては HNC 分子の濃度が HCN よりも高く、その生成機構について興味もたれてきた。NH₂ ラジカルは炭素原子と反応して、HNC を生成するとされており、本プロジェクトでは動力学的な側面から研究を行った。

まず最初にスピン軌道相互作用を考慮した精密なポテンシャルエネルギー曲線を計算した。得られた情報から、量子散乱計算を行い、スピン軌道レベルを指定した反応断面積を計算した。その結果を右に示す。この結果から、スピン軌道レベル $^3P_{J=0,1}$ の反応性が高く、エネルギー的に最も高い 3P_2 レベルの反応性は極めて低いことがわかる。これらのことより、炭素原子の反応においては電子的な非断熱遷移が極めて重要な役割をしていることが結論できる。



さらに HNC 分子の生成メカニズムを調べるため、ダイレクトラジエクトリー計算を行った。この方法では、解析的なポテンシャル曲面の生成を行わず、分子軌道計算を用いて直接古典的なラジエクトリーを生成させる。多くのラジエクトリーから古典力学近似下ではあるが、統計的な物理量を得ることができる。本プロジェクトでは、約200本のラジエクトリーを計算した。その結果、91%のラジエクトリーが HNC + H を生成することがわかった。残りの9%は HCN + N を生成する。ラジエクトリーをさらに詳しく解析すると、反応熱はかなりの割合で HNC 分子の振動エネルギーに分配されることがわかった。つまり、生成する HNC 分子は高振動励起状態にある。このうち、一部は HCN への異性化バリアーを超え

るエネルギーを持つが、ほとんどが CN 伸縮振動へエネルギーが分配されるため、実際にはあまり異性化は起こらない。しかし、これはあくまで古典力学の範囲内での結論であり、将来的には量子論に基づいた理論計算が必要であろう。

3. 最後に

本プロジェクトでは、星間空間での炭素原子の反応に関して理論研究を行い、実験では得ることの出来ない重要な知見を得ることができた。反応生成物の分岐比予測、スピン軌道状態を指定した反応断面積の予測はその一例である。したがって、星間分子生成機構の理解に関して、理論化学の重要性を示すことができたと考えている。また、本プロジェクトが下記の外部資金の獲得へと繋がったことにより、更なる研究の発展が期待できる。

外部資金獲得

平成17年度科学研究費 基盤研究C 「星間空間の中性分子化学反応ダイナミクスに関する理論研究」

310万円

発表論文

"Reduced-dimensionality quantum reactive scattering calculations of the $C(^3P) + C_2H_2$ reaction on a new potential energy surface," T. Takayanagi, *Chem. Phys.*, **312**, 61-67 (2005).

"Quantum dynamics study on the product branching for the $C(^3P) + C_2H_2$ reaction: *cyclic*- C_3H versus *linear*- C_3H ," T. Takayanagi, *J. Phys. Chem. A*, in press.

"A modified version of the analytical potential function for the global *ab initio* ground-state potential energy surface of the BrH_2 system," Y. Kurosaki and T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 121-125 (2005).

"*Ab initio* study of small acetonitrile cluster anions," T. Takayanagi, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244307 (2005).