

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：32682

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25108004

研究課題名(和文)宇宙における分子生成と物質進化

研究課題名(英文)Theoretical Modeling of Surface Processes and MC- and PP-disk chemistry

研究代表者

深澤 倫子(Fukazawa, Tomoko)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：40409496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 70,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、古典分子動力学法、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法、第一原理法、数値シミュレーション等の理論的手法を用いて、星間分子雲から原始惑星系に至るプロセスで起こる氷および有機物の生成・進化の過程を解明することを目的として研究を実施した。成果として、アモルファス状態の氷やフォルステライトの表面構造や、氷表面上に吸着した水ダイマーやアンモニアダイマーの拡散機構等、ミクロな素過程が明らかになった。さらに、降着衝撃波による氷ダストの昇華過程や、塵表面反応を含めた化学反応計算や重水素濃縮過程のモデル化に成功した。これらの成果は随時、学術論文や学会等で報告しており、いずれも高く評価されている。

研究成果の概要(英文)：In interstellar molecular clouds, elements such as hydrogen, oxygen, carbon, and nitrogen deposit on dust grains, and form various molecules (e.g., H₂O, CO, CO₂, NH₃, CH₄, H₂CO, CH₃OH, and so on). These molecules undergo chemical evolutions to organic molecules through various processes on the surface of dust grains. We investigated the microscopic and macroscopic processes of chemical evolutions in space using various theoretical methods. The members of microscopic group studied basic processes of amorphous materials in molecular clouds (for instance, surface structures, diffusions, and reactions) using molecular simulations. The members of macroscopic group modeled the various reaction processes in molecular cloud (for instance, thermal desorption, grain surface reactions, and so on) using chemical network simulations.

研究分野：数物系科学

キーワード：分子進化 星間分子雲 氷 鉱物 シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

低温の星間分子雲では、H, O, C, N等の元素が微粒子表面に凝集し、氷と単純な構造の有機分子を形成する。この有機分子は、原始惑星系、微惑星を経て隕石母天体に至る過程で、部分蒸発、Fischer-Tropsch型反応、付着成長等により、複雑な有機物へと進化する。しかし、星間分子雲で生まれた単純な有機分子が隕石母天体に存在する複雑な分子に進化する過程は明らかではない。有機物の生成・進化の過程を探るためには、星間分子雲における主要な反応場となる微粒子表面の構造と触媒機能を理解し、分子進化の素過程を明らかにするとともに、マクロな視点から見た分子進化の過程を理解することが重要となる。

星間分子雲に存在する微粒子物質としては、ケイ酸塩鉱物、炭素質物質、アモルファス氷が知られているが、これらの物質の表面における原子分子反応プロセスの研究例はきわめて少ない。香内・渡部らの実験的研究 (Watanabe and Kouchi, *Astrophys. J.* **L173**, (2002) 571) により、極低温アモルファス氷表面でH, O, C, N原子が反応することでH₂O, CO₂, NH₃, H₂CO, CH₃OH等が生成することや、反応系によってはアモルファス氷が触媒的な働きをすることが明らかになっている。しかしながら、表面構造や組成による反応性の違いや、触媒機能を裏付ける理論的研究はほとんど例がない。

原始惑星系では、まず、分子雲の微粒子が加熱による部分蒸発(熱分解)を受ける。鉱物の加熱過程に関しては報告されているが、氷や有機物の加熱過程については研究されていない。また、鉱物表面のFischer-Tropsch型反応に関する理論研究は全く例がない。部分蒸発、Fischer-Tropsch型反応に続いて起こる微粒子の衝突合体による微惑星形成については多くの研究が報告されているが、その大部分は仮想的な「粒子」を想定した研究である。

分子雲や原始惑星系で起こり得る多数の化学反応(気相反応、表面原子反応)および原子・分子の凝縮・蒸発過程を計算し(化学反応ネットワーク計算)、気相と固相の分子が時間とともにどのように変化するか(分子進化)を追跡する研究は古くから行われてきた。しかし、実験データの不足により、表面原子反応の効果については正確に評価されていない。また、小惑星帯でのFischer-Tropsch型反応を理解する上で重要となる詳細な表面反応は考慮されていない。

電波観測の発展により、分子雲や彗星に存在するH-O-C-N系分子(H₂O, NH₃, H₂CO, CH₃OH等)のH/D, ¹²C/¹³C比等の同位体組成が、分子の存在状態により大きく異なることが明らかになっている。しかしながら、星間

分子雲における同位体分別のメカニズムについては明らかではない。

2. 研究の目的

本課題では、星間分子雲における主要な反応場である微粒子表面の構造や吸着原子・分子の挙動を研究し、原子から分子への進化の素過程を解明することを目標とした。さらに、得られた成果を実験班・観測班の成果と統合して数値シミュレーション計算を行い、原始惑星系に存在する分子種が時間とともにどのように進化するのか、その過程について研究を実施した。

3. 研究の方法

本課題では、古典分子動力学法、ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法、第一原理法、数値シミュレーション等の理論的手法を用いて、星間分子雲から原始惑星系に至るプロセスで起こる氷および有機物の生成・進化の過程をミクロおよびマクロな視点から解明することを目的として研究を実施した。研究目的を達成するために、(1)アモルファス表面構造の解明、(2)アモルファス表面における吸着・拡散および表面反応機構の解明、(3)原始惑星系における低分子の熱変性過程の解明、(4)星間分子雲および原始惑星系における分子進化シナリオの構築、以上四つの個別目標を設定して研究を進めた。目標(1)(2)については分子シミュレーションを手法とするミクログループが、目標(3)(4)については数値シミュレーションを手法とするマクログループが担当し、各課題を推進した。

4. 研究成果

1. アモルファス表面構造の解明：

古典分子動力学法を用いて、アモルファス氷の表面構造を解析した。この結果として、アモルファス氷には、熱振動の振幅が大きい低密度の層が存在することを明らかにした。また、ガラス転移点以下の極低温においても焼結現象が起こることを示した。さらに、アモルファスフォルステライトについても同様の計算を行い、表面構造やガラス転移のメカニズムを明らかにした。

2. アモルファス表面における吸着・拡散および表面反応機構の解明：

ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法を用いて、アモルファス氷表面に吸着した水ダイマーおよびアンモニアダイマーのプロトン移動速度を解析した。この成果として、氷表面のプロトン移動速度は気相中のほぼ倍の速さであり、さらに中間体の寿命が極めて短いことを示した。このことから、氷表面にはプロトン移動速度を加速する効果があることを明らかにした。

3. 原始惑星系における低分子の熱変性過程の解明:

数値シミュレーションにより、衝撃波に伴う氷ダストの蒸発過程を解析した。この成果として、固体状態の SO や CO₂ が、典型的な降着衝撃波により昇華可能であることを明らかにした。

4. 星間分子雲および原始惑星系における分子進化過程の解明:

原始惑星系円盤中の塵表面反応を含めた化学反応計算を行い、半径数十 AU 程度の暖かな領域で、ラジカル同士の塵表面反応により有機分子生成が促進されることを明らかにした。また、計算結果が彗星内の分子組成と良い一致を示すことから、メタノール分子輝線の観測により円盤内の塵表面反応の検証が可能であることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文]

- (1) *Osamu Takahashi, Yusuke Tamenori, Taiga Suenaga, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Junya Matsuno, and Akira Tsuchiyama: XANES spectra of forsterite in crystal, surface, and amorphous states, *AIP Advances* **8** (2018) 025107 (10-pages).
- (2) Tomohiro Yokota, Takuya Miki, Michiyo Honda, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Ken Ishii, Morio Matsumoto, and *Mamoru Aizawa: Fabrication and biological evaluation of hydroxyapatite ceramics including bone minerals, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **126** (2018) 1–10.
- (3) S. Notsu, H. Nomura, C. Walsh, M. Honda, T. Hirota, E. Akiyama, T. J. Millar: (2018) Candidate water vapor lines to locate the H₂O snowline through high-dispersion spectroscopic observations. III. Sub-millimeter H₂16O and H₂18O lines, *Astrophys. J.* **855** (2018) 62 (24pp).
- (4) Yu Kumagai and *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structures of surface and interface of amorphous ice, *Chemical Physics Letters* **678** (2017) 153–158.
- (5) Ryo Naohara, Kentaro Narita and *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Change in hydrogen bonding structures of a hydrogel with dehydration, *Chemical Physics Letters* **670** (2017) 84–88.
- (6) Akihiro Ishida, Shigeo Hori, Toshihiko Tani, Tomoko Ikeda-Fukazawa, and *Mamoru Aizawa: Hydrothermal synthesis of single-crystal-tristrontium phosphate particles, *Journal of the European Ceramic Society* **37** (2017) 351–357.
- (7) Ryota Namiki, Takuya Suyama, Chihiro Izawa, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Michiyo Honda, Tomoaki Watanabe, *Mamoru Aizawa: Chemical State of Nitrogen in Nitrogen-Doped Hydroxyapatite Ceramics with Enhanced Bioactivity, *Key Engineering Materials* **720** (2017) 215–218.
- (8) *H. Tachikawa: Hydrogen atom addition to the surface of graphene nanoflakes: A density functional theory study. *Appl. Surf. Sci.* **396** (2017) 1335-1342.
- (9) *H. Tachikawa: Effects of zero point vibration on the reaction dynamics of water dimer cations following ionization. *J. Comput. Chem.* **38** (2017) 1503-1508.
- (10) *H. Miura, T. Yamamoto, H. Nomura, T. Nakamoto, K. K. Tanaka, H. Tanaka, M. Nagasawa: Comprehensive study of thermal desorption of grain-surface species by accretion shocks around protostars, *Astrophys. J.* **839** (2017) 47 (16pp).
- (11) Yuki Takeuchi and *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Phase Transition Dynamics of Three Types of Water within Poly-*N,N*-dimethylacrylamide Hydrogels, *Journal of the Physical Society of Japan* **85** (2016) 114604 (4-pages).
- (12) *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Molecular dynamical investigations for effect on temperature history of forsterite glass, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* **23** (2016) 130–135.
- (13) *H. Tachikawa: Ionization dynamics of water dimer on ice surface, *Surf. Sci.* **647** (1026) 1-7.
- (14) *H. Tachikawa, H. Kawabata: Effects of a single water molecule on the reaction barrier of interstellar CO₂ formation reaction, *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 6596-6603.
- (15) *H. Tachikawa: Reaction dynamics following ionization of ammonia dimer adsorbed on ice surface, *J. Phys. Chem. A* **120** (2016) 7301-7310.
- (16) *Tomoko Ikeda-Fukazawa and Yuihiro

- Kawahara: Effects of empty cages on lattice distortion of tetrahydrofuran clathrate hydrate, *Journal of the Physical Society of Japan* **85** (2015) 014801 (6-pages).
- (17) *T. Kobashi, T. Ikeda-Fukazawa, M. Suwa, J. Schwander, T. Kameda, J. Lundin, A. Hori, M. Döring, and M. Leuenberger: Post bubble-closeoff fractionation of gases in polar firn and ice cores: effects of accumulation rate on permeation through overloading pressure, *Atmospheric Chemistry and Physics* **15** (2015) 15711–15753.
- (18) Yurina Sekine, Riki Kobayashi, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, Kentaro Suzuya, Fumika Fujisaki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Hiroki Yamauchi, *Hiroshi Fukazawa: Neutron Diffraction of Ice and Water in Hydrogels, *Journal of the Physical Society of Japan Conference Proceedings* **8** (2015) 033009 (6-pages).
- (19) *H. Tachikawa, T. Takada: Proton transfer rates in ionized water clusters (H₂O)_n (n = 2–4), *RSC Adv.* **5** (2015) 6945-6953.
- (20) T. Aota, T. Inoue, Y. Aikawa: Evaporation of grain-surface species by shock waves in a protoplanetary disk, *Astrophys. J.* **799** (2015) 141 (9pp).
- (21) Yurina Sekine, Hajime Takagi, Sayoko Sudo, Yutaro Kajiwara, Hiroshi Fukazawa, *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Dependence of structure of polymer side chain on water structure in hydrogels, *Polymer* **55** (2014) 6320-6324.
- (22) Yurina Sekine, Tomoko Ikeda-Fukazawa, Mamoru Aizawa, Riki Kobayashi, Songxue Chi, Jaime A. Fernandez-Baca, Hiroki Yamauchi, and Hiroshi Fukazawa: Neutron Diffraction of Ice in Hydrogels, *Journal of Physical Chemistry B* **118** (2014) 13453-13457.
- (23) Kushi Kudo, Junichi Ishida, Gika Syuu, Yurina Sekine, and *Tomoko Ikeda-Fukazawa: Structural changes of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel during dehydration, *Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 044909 (8-pages).
- (24) Y. Sekine, K. Okazaki, T. Ikeda-Fukazawa, M. Ichikawa, K. Yoshikawa, S. Mukai, and *K. Akiyoshi: Microrheology of polysaccharide nano gel-integrated system, *Colloid Polymer Science* **292** (2014) 325–331.
- (25) C. Walsh, E. Herbst, H. Nomura, T. J. Millar, W. Widicus Weaver: Complex organic molecules along the accretion flow in isolated and externally irradiated protoplanetary disks, *Faraday Disc.* **168** (2014) 389-421.
- (26) *Tomoko Ikeda-Fukazawa, Naohiro Ikeda, Mayu Tabata, Masataka Hattori, Mamoru Aizawa, Shunji Yunoki, and Yurina Sekine: Effects of Crosslinker Density on the Polymer Network Structure in Poly-N,N-dimethylacrylamide Hydrogels, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **51** (2013) 1017–1027.
- (27) *H. Tachikawa, T. Takada: Ionization dynamics of the water trimer: A direct ab initio MD study, *Chem. Phys.* **415** (2013) 76-83.
- (28) Y. Aikawa: Interplay of chemistry and dynamics in the low-mass star formation, *Chem. Rev.*, **113** (2013) 8961-8980.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深澤 倫子 (FUKAZAWA TOMOKO)
 明治大学・理工学部・教授
 研究者番号：40409496

(2) 研究分担者

田地川 浩人 (TACHIKAWA HIROTO)
 北海道大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：10207045

(3) 研究分担者

三浦 均 (MIURA HITOSHI)
 名古屋市立大学・大学院システム自然科学研究科・准教授
 研究者番号：50507910

(2) 連携研究者

野村 英子 (NOMURA HIDEKO)
 東京工業大学・大学院理学研究科・准教授
 研究者番号：20397821

(3) 連携研究者 (2015 年度まで)

相川 祐理 (TOMOAKI WATANABE)
 東京大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：40324909