

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：32663

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16K05307

研究課題名(和文)量子化学および分子動力学的手法による星間分子反応素過程の理論的研究

研究課題名(英文)Theoretical study on elementary reaction process of interstellar molecules using quantum chemistry and molecular dynamics methods

研究代表者

田代 基慶 (TASHIRO, Motomichi)

東洋大学・理工学部・教授

研究者番号：10447914

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：天文・宇宙物理分野の現象に対して理論化学的手法を適用し問題解明へと貢献することを試みた。1つ目の対象は星間塵表面での分子生成に関わる化学反応素過程である。比較的大きい星間有機分子の反応素過程は観測・理論ともに注目を集めているが、本計画ではこのような分子に関連する星間塵表面での反応素過程を明らかにした。もう一つの対象は、原子・分子超精密分光を用いた非加速器素粒子物理実験への理論化学的立場からの実験結果の予測である。本研究では原子の電子励起状態から光子1つとニュートリノ対が放出されて基底状態に脱励起する過程について、電子状態計算を行って将来的な実験において期待されるスペクトルの予測を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1つ目の研究対象は星間塵表面での分子生成に関わる反応素過程である。宇宙空間での化学反応を通して複雑な有機分子、特に生命の起源に関連する分子が生成される可能性があり、関連する観測や実験などの研究が近年注目を集めている。本研究はどのようにして星間空間で単純な原子や分子からより複雑な分子が形成されるか、という過程に対する基礎的な知見を与えようとするものである。もう一つの対象は、超精密分光を用いた素粒子物理実験の実験結果の予測である。このような実験は我々の宇宙の物質・反物質の非対称性などを解明する上で重要な役割を果たすと考えられているが、本研究では実験スペクトル予測に必要な原子遷移の計算を行った。

研究成果の概要(英文)：We attempted to apply theoretical chemistry method to phenomena in the field of astronomy and astrophysics. The first target is the chemical elementary processes related to the formation of molecules on the surface of interstellar dust, because the elementary processes of relatively large interstellar organic molecules have attracted much attention both observationally and theoretically. Another target of this project is the prediction of experimental results from a theoretical chemical standpoint for non-accelerator particle physics experiments using atomic and molecular ultra-precision spectroscopy. In this study, we performed electronic structure calculations for the process of de-excitation from the electronically excited state of an atom to the ground state by the emission of a photon and a neutrino pair, and predicted the spectra to be obtained in future experiments.

研究分野：計算化学

キーワード：計算化学 理論化学 星間分子 化学反応素過程

1. 研究開始当初の背景

天文・宇宙物理分野で分子や物質の反応が重要な役割を果たす広範な現象に対し、理論化学的手法を適用して問題解明へ貢献することが本研究の目的である。以下に本研究の2つの研究対象に関して背景を記述する。

星間分子

CH₃OH, CH₃OCH₃, HCOOCH₃ などの”複雑”な有機分子(COMs)は、より大きな有機分子生成の起点ともなるため観測的に注目を集めてきた。これらのCOMsの生成では、星間塵表面でのCH₃OやHCOなど前駆体ラジカル分子の生成が重要な役割を果たすと考えられている。これらラジカル分子同士の表面反応によってCOMs(およびその前駆体)が生成するが、そのためにはラジカルの表面拡散が起きる30K以上の温度が必要と想定されてきた。しかし、最近の観測によると10K程度の分子雲コアでもCOMsが観測されており、上記生成シナリオとの矛盾が指摘されている。この問題については、反応熱による星間塵表面からの分子脱離過程を化学反応ネットワークで考慮することで改善可能であるとの報告が存在する。このような計算では反応生成物の表面脱離過程を大幅に単純化して表現しているが、現実の素過程との対応は明らかではなかった。

非加速器素粒子物理実験

素粒子の1つであるニュートリノには未だ決されていない基礎的なパラメータ(絶対質量, Dirac/Majoranaの区別など)が存在している。最近、原子・分子を用いる精密分光実験を用いて、これらのパラメータを決定できる可能性が議論されている(Prog. Theor. Exp. Phys. 04D002 (2012)など)。これらの実験では光子が1つとニュートリノ対が原子・分子の励起状態から放出されるRENP(radiative emission of neutrino pair)過程を利用するが、その対象としてどのような原子・分子が良いかをあらかじめ理論計算によって絞り込むことが望まれている。

2. 研究の目的

星間分子

本項目ではCOMsに関連する星間塵表面での化学反応素過程の詳細を明らかにすることを目的とする。星間塵表面のモデル化、各種分子種の吸着エネルギー等の評価、表面における化学反応ダイナミクス計算を通じた反応エネルギー散逸過程の評価、などを行う。

非加速器素粒子物理実験

本項目では原子RENP過程を用いる分光実験の可能性について評価を行う。特に、実験で得られるであろうスペクトル形状からニュートリノに関わる基礎パラメータが決定できるか否か、当該原子RENP過程の発生頻度が実験で検出可能な程度か否かなどに注目し、電子状態計算で得られる現実的な原子モデルを元にスペクトルの計算を行う。

上記以外

近年、機能性を持つ分子をゼロから機械学習で自動生成する手法が注目を集めている。本研究ではそのような手法の1つ、モンテカルロ木探索法とニューラルネットワークを用いる手法を組み合わせ、光学的に有用な特性を持つ分子が作り出せるか否かの検証と手法開発を行う。

3. 研究の方法

星間分子

星間塵表面のモデルとして、水分子クラスター・一酸化炭素分子のクラスター・カンラン石(Mg₂SiO₄)クラスター・グラファイト、などを作成する。その後、それら表面における各種分子種の吸着エネルギーや反応エネルギーなど静的な指標を密度汎関数法(DFT)を用いて評価する。表面での化学反応発生時に生じるエネルギーは、反応生成物だけでなく星間塵表面にも伝わり散逸する。この点に関する知見を得るためにDFTに基づく第一原理分子動力学計算を行って反応エネルギーが実際にどのように分配されるのかを調べる。

非加速器素粒子物理実験

原子・分子の電子励起状態から光子とニュートリノ対を放出する過程(RENP, Radiative Emission of Neutrino Pair)については、実験が岡山大グループを中心として計画中であり、最初のターゲットは放射スペクトルが解釈し易い原子が選ばれる予定である。本研究ではGRASP2Kという相対論的原子電子状態計算コードを用いて、どの原子がターゲットとして望

ましいか計算を行う。その際、精度の高い励起状態間遷移要素を求め、ニュートリノ対放出に伴う光子スペクトルの形状およびそのニュートリノパラメータ依存性を調査する。

上記以外

モンテカルロ木探索 (MCTS) と回帰的ニューラルネットワーク (RNN) を組み合わせた方法 (ChemTS python ライブラリー) を利用し、高い光学活性を持つ分子の設計を試みる。この方法では報酬関数の部分に分子の性質を反映させる必要があるため、生成された分子 (SMILES 文字列) に対して半経験的手法 (PM6, ZINDO) を適用して構造最適化・電子励起状態計算を行い、生成した分子の光学活性や励起 (または発光) エネルギーなどを取得する。

4. 研究成果

星間分子

H₂O, CO 分子それぞれについてクラスターを作成し、ホルムアミド (NH₂CHO) に関連する反応の様子を調べた。特に、NH₂, HCO, NH₂CHO の吸着エネルギーを計算し RRK モデルによる生成物の脱離確率の評価を行った。また、HCO+NH₂->NH₂CHO 反応について第一原理分子動力学計算を行って反応エネルギー散逸過程の様子を調べた。得られた結果から、反応生成物である NH₂CHO が反応エネルギーによって表面から脱離する確率は比較的低いことが予想される。

非加速器素粒子物理実験

金 (Au) およびキセノン (Xe) 原子に関する相対論電子状態計算を行って、高精度での励起電子状態間の RENP 過程に関わる遷移要素を評価、RENP 過程で見える光スペクトルおよび強度を推定した。その結果、従来から候補とされていた Xe 原子の方が RENP 過程の強度は大きく将来的な実験のターゲットとして適当であることが確認された。

上記以外

ZINC データベース 25 万個の分子を学習した RNN を用い、生成した分子の異方性因子および励起エネルギーを報酬関数に取り入れて計算を行った。2-3 万回程度の試行によって指定した範囲の励起エネルギーを持ち、なおかつ比較的高い異方性因子を持つ小さな有機分子が生成可能であることを示すことが出来た。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Tashiro, B. P. Das, J. Ekman, P. Jonsson, N. Sasao, M. Yoshimura	4. 巻 79
2. 論文標題 Macro-coherent radiative emission of neutrino pair between parity-even atomic states	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 European Physical Journal C	6. 最初と最後の頁 907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1140/epjc/s10052-019-7430-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Imamura Yutaka, Tashiro Motomichi, Katouda Michio, Hada Masahiko	4. 巻 707
2. 論文標題 Extrapolation of polymer gap by combining cluster and periodic boundary condition calculations with Hueckel theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 44 ~ 48
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2018.07.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimazaki Tomomi, Tashiro Motomichi, Nakajima Takahito	4. 巻 20
2. 論文標題 Theoretical study on mesoscopic-size impurity effects in the charge separation process of organic photocells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 14846 ~ 14854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7CP08125A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kuno Jumpei, Imamura Yutaka, Katouda Michio, Tashiro Motomichi, Kawai Tsuyoshi, Nakashima Takuya	4. 巻 57
2. 論文標題 Inversion of Optical Activity in the Synthesis of Mercury Sulfide Nanoparticles: Role of Ligand Coordination	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12022 ~ 12026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201807191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kushida Soh, Oki Osamu, Saito Hitoshi, Kuwabara Junpei, Kanbara Takaki, Tashiro Motomichi, Katouda Michio, Imamura Yutaka, Yamamoto Yohei	4. 巻 8
2. 論文標題 From Linear to Foldamer and Assembly: Hierarchical Transformation of a Coplanar Conjugated Polymer into a Microsphere	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4580 ~ 4586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.7b02102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imamura Yutaka, Tashiro Motomichi, Katouda Michio, Hada Masahiko	4. 巻 121
2. 論文標題 Automatic High-Throughput Screening Scheme for Organic Photovoltaics: Estimating the Orbital Energies of Polymers from Oligomers and Evaluating the Photovoltaic Characteristics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 28275 ~ 28286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b08446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichiro Hisaki, Shoichi Nakagawa, Nobuaki Ikenaka, Yutaka Imamura, Michio Katouda, Motomichi Tashiro, Hiromu Tsuchida, Tomoki Ogoshi, Hiroyasu Sato, Norimitsu Tohnai, and Mikiji Miyata	4. 巻 138
2. 論文標題 A Series of Layered Assemblies of Hydrogen-Bonded, Hexagonal Networks of C-3-Symmetric pi-Conjugated Molecules: A Potential Motif of Porous Organic Materials	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 6617-6628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.6b02968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiki Shimata, Marina Ide, Motomichi Tashiro, Michio Katouda, Yutaka Imamura, and Akinori Saeki	4. 巻 120
2. 論文標題 Charge Dynamics at Heterojunction between Face-on/Edge-on PCPDTBT and PCBM Bilayer: Interplay of Donor/Acceptor Distance and Local Charge Carrier Mobility	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17887-17897
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.6b04827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tashiro Motomichi、Imamura Yutaka、Katouda Michio	4. 巻 42
2. 論文標題 De novo generation of optically active small organic molecules using Monte Carlo tree search combined with recurrent neural network	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 136 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26441	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Motomichi TASHIRO
2. 発表標題 Radiative emission of neutrino pair from atoms and molecules: theoretical estimation of emission spectra
3. 学会等名 XV INTERNATIONAL WORKSHOP ON QUANTUM REACTIVE SCATTERING (QRS2019 workshop) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代基慶、島崎智実
2. 発表標題 有機半導体界面での電荷分離過程に関する理論的研究
3. 学会等名 分子科学討論会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Motomichi TASHIRO, Michio Katouda, and Yutaka Imamura
2. 発表標題 Theoretical Investigation of Charge Separation and Recombination in PCBM/PCPDTBT Interface
3. 学会等名 International Conference Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics (AP-HOPV17) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田代基慶
2. 発表標題 光学活性を持つ有機小分子のde novo設計
3. 学会等名 分子科学研究所・計算科学研究センター・ナノテクノロジープラットフォーム事業合同ワークショップ
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関