

令和元年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13782

研究課題名(和文) 計算科学によるアストロバイオロジーへの理論的挑戦

研究課題名(英文) Theoretical Challenge in Astrobiology by Computational Science

研究代表者

相川 祐理 (Aikawa, Yuri)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：40324909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：生命の材料物質となる有機分子の生成については、分子雲から原始地球までさまざまな環境での反応過程が提案されている。どのような環境、過程が最も効くのか定量的な評価には、各反応過程でおこる素反応の反応経路や反応速度の解明が不可欠である。本研究ではパイロットスタディとして、星・惑星系形成領域におけるグリシンをはじめとする有機分子の生成破壊に関わる素反応の活性化エネルギーや分岐比を第一原理に基づく量子化学計算によって調べた。またこれら素反応を反応速度式に組み込んで反応系の数値モデルを構築し、星・惑星系形成領域での有機分子生成の数値シミュレーションを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生命の材料物質となる有機物はどのように作られ、原始地球上にどれくらい存在したのだろうか？これにはさまざまな説がある。天文学に最も関連深いのは、星間分子として生成された有機分子が彗星に取り込まれ地球にもたらされたとする星間物質起源説であろう。近年、若い太陽に相当する原始星の周囲でギ酸などさまざまな有機分子が検出されている。本研究では、生命関連分子の代表ともいえるグリシンの生成過程について2つの代表的な生成反応を選び、量子化学計算によってそれらの反応のメカニズムと反応の起きる条件を調べた。またさまざまな反応を取り込んだ数値シミュレーションで若い星の周りでの有機分子の生成について調べた。

研究成果の概要(英文)：Reaction processes in various environments from molecular clouds to the primordial earth have been proposed for the generation of prebiotic molecules. In order to quantitatively evaluate what kind of environment and process is most effective, elucidation of reaction path and rate is essential. As a pilot study, we perform ab-initio calculations to evaluate the activation barrier and branching ratio of reactions relevant to the formation and destruction of organic molecules, including glycine. These elementary reactions are incorporated into rate equations to construct a numerical model of the reaction system in the star and planetary system formation.

研究分野：天文学

キーワード：量子化学計算 アストロケミストリー

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

生命の材料物質となる有機物はどのようなメカニズムで作られ、原始地球上のどこにどれくらい存在したのだろうか？これにはさまざまな説がある。古くは、還元的な大気への落雷(放電)と水循環を模したミラーの実験が有名である。地球集積時に降り注ぐ隕石と大気との反応で有機物が作られるという研究もある。天文学に最も関連深いのは星間物質起源説であろう。近年、太陽程度の質量の原始星コアでは酸やホルムアミドなどさまざまな大型有機分子輝線が検出されている。ALMA の試験観測ではグリコールアルデヒドも検出された(Jorgensen et al. 2013)。さらに、星形成前の冷たい(~10K)分子雲でも大型有機分子輝線が検出された(Bacmann et al. 2012, Soma et al. 2015)。大型有機分子の昇華温度は100K程度なので、固相には輝線で観測されるよりもずっと多くの有機物が存在するのかもしれない。実際、太陽系始原物質である隕石や彗星にはアミノ酸やその前駆体など多様な有機物が含まれている。これらは星間物質起源の可能性もあるが、ホルムアルデヒドを出発物質として隕石母天体(小惑星)内で生成されたという説もある。原始地球に至る有機物の起源についてはこのように様々な過程が提案されているが、結局どれが最も効くのか定量的な評価はできていない。その原因としては、初期地球の大気組成など各説の反応の舞台となる環境や前提条件が定まっていないこと、素反応の反応経路や反応速度の定量的な評価ができていないことの2つが挙げられる。本研究では、後者について計算科学的手法で挑む。

### 2. 研究の目的

生命の材料物質となるアミノ酸の生成については、分子雲から原始地球までさまざまな環境での反応過程が提案されている。しかし現在までのところ、どの環境、過程が最も効くのか定量的な評価はできていない。定量化には各反応過程でおこる素反応の反応経路や反応速度の解明が不可欠である。本研究では、パイロットスタディとして、

(i) 分子雲でのアミノ酸生成や破壊に関わる素反応の反応経路や活性化エネルギーを量子化学計算によって解明すること

(ii) 生成・破壊両方の素過程を反応速度式に組み込んで反応系の数値モデルを構築することで、アミノ酸が豊富に生成される温度や紫外線強度などの条件を定量的に導くことを当初の目的とした。

しかし研究を進めるにつれ、(ii)の反応モデルにおいては個々の反応の速度係数だけでなく氷マントルの層構造内でのラジカルの拡散、蓄積等の効果が、アミノ酸を含む有機分子生成に本質的に重要であることが分かってきた(研究成果参照)。また、アミノ酸はまだ分子雲で検出されていないが、その生成経路にある大型有機分子(6原子以上の有機分子)は星・惑星系形成領域で実際に観測され、存在量の定量的な推定が行われるようになった。よって、研究をより実証的なものにするために、これら大型有機分子も本研究のターゲットに含めることとした。

### 3. 研究の方法

(i) アミノ酸を含む大型有機分子の生成・破壊において重要な反応について量子力学計算を行い、活性化エネルギー、生成分岐比の解明する

(ii) 星・惑星系形成領域での気相・固相の化学反応ネットワークの計算を行い、アミノ酸を含む大型有機分子の存在度の時間変化、温度など物理環境への依存性を解明する。また反応ネットワークモデルにおいて結果を左右するキーリアクションを選定し、(i)へフィードバックする。

### 4. 研究成果

星間分子雲および原始太陽系で起こりうるアミノ酸の生成過程としては、ダスト氷マントル内でのラジカル反応と、安定分子を出発物質とした Bücherer-Bergs 反応や加水分解などが考えられる。星間分子雲や原始惑星系円盤の多くの領域は数10K以下の低温状態にあることから、反応が進むかどうかは反応障壁の有無が決定的に重要となる。本研究ではまず前者の代表例として、Garrod et al. (2013)で提唱されたグリシン生成の素反応を選び、密度汎関数法を用いて反応ポテンシャル面を調べた。その結果、反応経路の一部にGarrod(2013)で考慮されていなかった生成物の分岐があること、反応経路中、最も活性化エネルギーの大きい反応は7.75 kJ/mol以下であり、反応系全体としては低温でも十分反応が進むことがわかった(Sato et al. 2018)。後者の例としてはアミノアセトニトリルからヒダントインを経てグリシンが形成される反応経路について調べた。その結果、反応経路上の反応障壁は100 kJ/mol以上であることが分かった。ダスト表面が水氷で覆われていることから、水分子が反応系の近傍にある効果も考慮したところ活性化エネルギーは低下する傾向が示されたが、100K程度以下の領域では反応はほとんど進まないことが分かった。このように大きな反応障壁をもつ反応は、放射性同位元素による加熱の効く隕石母天体では進行する可能性がある(Kayanuma et al. 2017)。

上記の通り、ラジカル反応は多くの場合反応障壁を持たず、低温領域においてアミノ酸を含む大型有機分子の生成に重要な役割を果たす。このような分子生成経路では、ラジカルを生成する光解離などでの分岐比が経路全体での分子生成効率を決める可能性が高い。そこで本研究では次に、メタノールの光解離に注目した。メタノールは6原子以上の分子からなる星間分子で最も存在量が多い。メタノールの光解離では $\text{CH}_2\text{OH}$ や $\text{CH}_3\text{O}$ など複数の生成物が可能である。先行研究となる実験では、気相と固相(氷)で分岐比が異なることが指摘されており、その原

因の解明は物理化学の問題としても重要である。我々は時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いて励起状態ダイナミクスシミュレーションを行い、メタノールの光解離反応機構を調べた。その結果、気相実験で得られている分岐比を説明するには、第一励起状態が重要であることが示された。またこの結果をもとに固相での光解離分岐比についても考察を行った(Kayanuma et al. 2019)。

化学反応ネットワークモデルでは上に記した反応も含むさまざまな気相、固相での素反応を反応速度式に組み込み、これを星・惑星形成領域の物理条件下(温度、密度など)で数値的に説くことによって有機分子の生成・破壊過程や効率を調べた。計算コードには当初の研究計画通り、グリシンなど注目する分子の生成破壊に効くキーリアクションの選定を行う機能を実装した。しかし、研究を進めるうちに、個々の反応速度係数だけでなく氷マンツルの層構造内でのラジカルの拡散、蓄積等の効果が、アミノ酸を含む氷マンツル中での有機分子生成に本質的に重要であることが分かってきた。従来の反応ネットワークモデルは、氷内の分子は分子種毎に決められた拡散率で熱拡散し反応すると仮定されていた。しかし実際の氷マンツルは層構造をもち、マンツル内部では氷表面層よりも拡散が遅いと考えられる。従来のモデルと層構造を考慮したモデルを比較すると、大型有機分子の存在度に違いがみられた(Yoneda et al. 2016, Lu et al. 2018)。特に氷内部で光解離によって生成されたラジカルがすぐに元の対となるラジカルと再結合せずに拡散できるとすると、星形成前の低温下で蓄積したラジカルが星形成による加熱で熱拡散して大型有機分子を効率よく生成できることを示した。

近年の観測によると、原始星コアではさまざまな大型有機分子が検出される一方、大型有機分子が少なく代わりに不飽和炭素鎖分子輝線が強いコアもある。本研究では、星形成前の氷マンツルの形成から原始星周囲での有機物の昇華まで一貫したモデル計算を用い、星形成前の紫外線減光、温度などが原始星コアの組成に与える影響も調べた(Aikawa et al. in prep)。

本研究は量子科学計算と化学反応ネットワークモデルを用いて星・惑星系形成領域でのアミノ酸を含む大型有機分子の生成破壊過程を理論的に解明することを目的としているが、モデル計算の結果は観測にも活かすことができる。本研究期間中、相川は光度変動を起こす若い星のモニター観測プロジェクトに関わっていた。大きな光度変動が起きた場合には、原始惑星系円盤中の氷が短時間に昇華する。理論モデルによると、昇華した分子が気相反応で壊される時間スケールは光度変動期間よりも十分長いので、氷マンツルに閉じ込められていたさまざまな有機分子の検出が期待できる。ALMAにToO(Target of Opportunity)観測を提案したとこと運よく観測が実行され、円盤内でのアセトンやギ酸メチルの初検出に成功した(Lee et al. 2019)。

## 5. 主な発表論文等

1. Kayanuma Megumi, Shoji Mitsuo, Furuya Kenji, Aikawa Yuri, Umemura Masayuki, Shigeta Yasuteru, Theoretical study of the photodissociation reaction of methanol, *Chemical Physics Letters*, 714, 137-142, 2019
2. Lee Jeong-Eun, Lee Seokho, Baek Giseon, Aikawa Yuri, Cieza Lucas, Yoon Sung-Yong, Herczeg Gregory, Johnstone Doug, Casassus Simon, The ice composition in the disk around V883 Ori revealed by its stellar outburst, *Nature Astronomy*, 3, 314-319, 2019
3. Shoji Mitsuo, Kayanuma Megumi, Shigeta Yasuteru, A Practical Approach for Searching Stable Molecular Structures by Introducing Repulsive Interactions among Walkers, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91, 1465-1473, 2018
4. Lu Yang, Chang Qiang, Aikawa Yuri, The Chemical Evolution from Prestellar to Protostellar Cores: A New Multiphase Model with Bulk Diffusion and Photon Penetration, *The Astrophysical Journal*, 869, id.165, 2018
5. Sato, A., Kitazawa, Y., Ochi, T., Shoji, M., Komatsu, Y., Kayanuma, M., Aikawa, Y., Umemura, M., Shigeta, Y., First-principles study of the formation of glycine-producing radicals from common interstellar species, *Molecular Astrophysics*, 10, 11-19, 2018
6. Kayanuma, M., Kidachi, K., Shoji, M., Komatsu, Y., Sato, A., Shigeta, Y., Aikawa, Y., Umemura, M., A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment, *Chemical Physics Letters*, 687, 178-182, 2017
7. Yoneda, H., Tsukamoto, Y., Furuya, K., \*Aikawa, Y., "Chemistry in a Forming Protoplanetary Disk: Main Accretion Phase", *The Astrophysical Journal*, 833, id. 105, 17pp, 2016

## [雑誌論文](計 7件)

1. Kayanuma Megumi, Shoji Mitsuo, Furuya Kenji, Aikawa Yuri, Umemura Masayuki, Shigeta Yasuteru, Theoretical study of the photodissociation reaction of methanol, *Chemical Physics Letters*, 714, 137-142, 2019, DOI: 10.1016/j.cpllett.2018.10.077
2. Lee Jeong-Eun, Lee Seokho, Baek Giseon, Aikawa Yuri, Cieza Lucas, Yoon Sung-Yong, Herczeg Gregory, Johnstone Doug, Casassus Simon, The ice composition in the disk around V883 Ori revealed by its stellar outburst, *Nature Astronomy*, 3, 314-319, 2019, DOI: 10.1038/s41550-018-0680-0
3. Shoji Mitsuo, Kayanuma Megumi, Shigeta Yasuteru, A Practical Approach for Searching

- Stable Molecular Structures by Introducing Repulsive Interactions among Walkers, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 91, 1465-1473, 2018, DOI: 10.1246/bcsj.20180122
4. Lu Yang, Chang Qiang, Aikawa Yuri, The Chemical Evolution from Prestellar to Protostellar Cores: A New Multiphase Model with Bulk Diffusion and Photon Penetration, The Astrophysical Journal, 869, id.165, 2018, 10.3847/1538-4357/aaed8
  5. Sato, A., Kitazawa, Y., Ochi, T., Shoji, M., Komatsu, Y., Kayanuma, M., Aikawa, Y., Umemura, M., Shigeta, Y., First-principles study of the formation of glycine-producing radicals from common interstellar species, Molecular Astrophysics, 10, 11-19, 2018, DOI: 10.1016/j.molap.2018.01.002
  6. Kayanuma, M., Kidachi, K., Shoji, M., Komatsu, Y., Sato, A., Shigeta, Y., Aikawa, Y., Umemura, M., A theoretical study of the formation of glycine via hydantoin intermediate in outer space environment, Chemical Physics Letters, 687, 178-183, 2017, DOI: 10.1016/j.cpllett.2017.09.016
  7. Yoneda, H., Tsukamoto, Y., Furuya, K., \*Aikawa, Y., "Chemistry in a Forming Protoplanetary Disk: Main Accretion Phase", The Astrophysical Journal, 833, id. 105, 17pp, 2016, DOI:10.3847/1538-4357/833/1/105

[学会発表](計 28 件)

- 相川祐理、惑星系形成領域の有機物進化、日本地球惑星科学連合 2016 年大会 / 計算科学による惑星形成・進化・環境変動研究の新展開、2016 年 5 月 24 日(幕張メッセ)
- 相川祐理、地球惑星科学連合大会 西田賞受賞記念講演(スペシャルレクチャー)、2016 年 5 月 22 日 - 26 日(幕張メッセ)
- 相川祐理、星・惑星系形成領域の星間化学、シンポジウム「ダスト形成から惑星の多様性へ: 宇宙の物質進化における物理と化学のカップリング」、2017 年 3 月 8 日 - 9 日(東京大学)
- 庄司光男、星間ダスト上でのアミノ酸生成反応機構についての理論的研究、宇宙生命計算科学連携拠点第 2 回ワークショップ、2016 年 4 月 28 日(筑波大学計算科学研究センター)
- Akimasa Sato, Mitsuo Shoji, Yuya Kitazawa, Toshiro Ochi, Masayuki Umemura, Yasuteru Shigeta, The formation of interstellar glycine by radical-coupling reactions, AWEST 2016, 2016 年 6 月 19 日 - 21 日(淡路夢舞台国際会議場)
- 庄司光男、生命起源解明のためのアミノ酸生成と分解機構についての量子化学研究、ポスト「京」萌芽的課題・計算惑星第 1 回公開シンポジウム: 惑星の起源・進化と環境変動の解明を目指して、2017 年 3 月 6 日(神戸大学)
- Shoji, M., A quantum chemical study of the glycine formation reactions in interstellar Medium, アストロバイオロジーセンター国際ワークショップ 2017, 2017 年 3 月 21 - 23 日(広島大学)
- Kayanuma, M., Shoji, M., Aikawa, Y., Umemura, M., Shigeta, Y., Theoretical study on the photodissociation of methanol in the interstellar medium, 28th International Conference on Photochemistry (ICP2017), 2017
- 古家健次, Astrochemical simulations, 宇宙生命計算科学連携拠点 第 3 回ワークショップ, 2017
- 庄司光男, 星間空間におけるアミノ酸生成と光不斉化についての量子化学的探究, 天体形成論 ~過去・現在・未来~ (招待講演), 2017
- Aikawa, Y., Astrochemistry of protoplanetary disks: from young to mature (invited talk), 2017 Asia-Pacific Regional IAU meeting, 2017
- Aikawa, Y., Chemistry from clouds to cores (invited talk), Disk Formation Workshop, Leiden, 2017
- 庄司光男、常盤恭樹、山崎笙太郎、栢沼愛、重田育照, 分子構造探索および反応経路探索のための新手法(GLAS 法)の提唱, 第 21 回理論化学討論会, 2018
- M. Shoji, M. Kayanuma, H. Kitoh-Nishioka, Y. Shigeta, A new approach for searching stable molecular structures by introducing repulsive interactions among walkers, 7th JCS Symposium, 2018
- M. Shoji, M. Kayanuma, Y. Shigeta, A new algorithm searching stable molecular structures and reaction pathways by introducing repulsive interactions among Walkers, 16TH INTERNATIONAL CONGRESS OF QUANTUM CHEMISTRY, 2018
- Mitsuo Shoji, A new approach for searching reaction pathways applicable to quantum mechanical calculations, CCS-EPCC Joint Workshop, 2018
- Mitsuo Shoji, Glycine Formation Reactions via Non-Radical and Radical Processes in Interstellar Medium, LIFE3E '2019: SEARCH FOR LIFE, FROM EARLY EARTH TO EXOPLANETS, 2019
- Kenji Furuya, Isotopic fractionation in interstellar clouds: Hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen, Workshop on Interstellar Matter 2018, 2018

古家健次, 分子雲から円盤への水の進化(招待講演), アストロバイオロジーセンターシンポジウム 2019

Yuri Aikawa, Chemistry in star and planet forming regions: Theory (invited talk), East Asian ALMA Science Workshop 2018

⑲ 相川祐理, 原始星コアの分子組成の多様性: 分子雲段階の物理パラメタへの依存性, 日本天文学会春季年会, 2019

⑳ Yuri Aikawa, Multiple paths of deuterium fractionation in protoplanetary disks, Astrochemistry: Past, Present, and Future, 2018

㉑ Yuri Aikawa, Organic Chemistry in Protoplanetary Disks (invited talk), Session F.3, COSPAR, 2018

㉒ Yuri Aikawa, Volatiles from Prestellar Phase to Protoplanetary Disks (invited talk), Session B.1, COSPAR, 2018

㉓ Yuri Aikawa, Chemistry in Protostellar Cores and Forming Disks (invited talk), Division Day, IAU General Assembly, 2018

㉔ Yuri Aikawa, Chemistry in Star Forming Cores: what is the key parameters for hot corinos and WCCC?, Workshop on Interstellar Matter 2018

㉕ Yuri Aikawa, Gas-Dust Chemistry of Volatiles in the Star and Planetary System Formation (invited talk), IAU Symposium 350 Laboratory Astrophysics: From Observations to Interpretation, 2019

㉖ Yuri Aikawa, Chemistry of volatiles from molecular cloud formation to protostellar cores (invited talk), Gordon Research Conference on Origins of Solar Systems, 2019

〔図書〕(計 1件)

「低温環境の科学事典」(朝倉書店 2016年7月発行)「分子雲での化学進化」の項

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 庄司光男

ローマ字氏名: SHOJI Mitsuo

所属研究機関名: 筑波大学

部局名: 計算科学研究センター

職名: 助教

研究者番号(8桁): 00593550

研究分担者氏名: 古家健次

ローマ字氏名： FURUYA Kenji

所属研究機関名：筑波大学

部局名：計算科学研究センター

職名：助教

研究者番号(8桁): 80783711

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。