様　式　C－19、F－19－1、Z－19　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　５ 年　５ 月 １７ 日現在

機関番号：１０１０１
研究種目：挑戦的研究（萌芽）
研究期間：2021～2022
課題番号：２１Ｋ１８６３９

研究課題名（和文）宇宙における未知の分子進化プロセスの探求：可視光による光化学反応

研究課題名（英文）Search for unknown processes on molecular evolution in space: photochemical reactions induced by visible light

研究代表者
大場　康弘（Oba, Yasuhiro）

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：００５０７５３５

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では，地球外環境に存在する数種の有機化合物に触媒存在下で可視光を照射し，従来は考えられていなかった可視光による光化学反応可能性を検証した。アミノ酸の一つ，アラニンに可視光円偏光を照射してそのD/L比変化を調べたが，80時間程度の照射では，明らかなD/L比の変化はみられなかった。一方，HMTやウラシルなど窒素複素環化合物に触媒存在下可視光を照射すると，ある条件下では分解が確認され，未知の分解生成物も認められた。これらの結果は，可視光が地球外環境での有機化合物分布に影響を及ぼすことを示唆するが，明確な結論を得るためにはさらに研究が必要とされる。

研究成果の学術的意義や社会的意義
地球外環境では真空紫外光による光化学反応が分子進化に大きな寄与があると広く受け入れられており，これまでに無数の研究がおこなわれてきた。しかし光のフラックスとしてはそうした真空紫外光領域よりも可視光領域のほうがはるかに高かったが，フォトンエネルギーが化学反応進行に不十分であったため，光化学反応に対する可視光の影響は無視されてきた。しかし本研究で示唆された，触媒存在下での可視光領域での光化学反応はこれまでの認識を覆しうる重要な結果といえる。一方で，可視光の影響の具体的評価にはさらに検証すべき項目が多く残されており，今後の課題といえる。

研究成果の概要（英文）：Some of organic molecules present in extraterrestrial environments were exposed to photons with the wavelength in the visible light range (532 nm) to better understand possible photochemical reaction caused by visible light with the aid of catalytic materials. When racemic amino acid alanine was exposed to circularly polarized light in the presence of several catalysts for up to 80 hours, their D/L ratio did not clearly change, meaning that visible light has negligible effect on their D/L ratio in extraterrestrial materials. When nitrogen heterocyclic molecules such as HMT, uracil, and nicotinic acid were exposed to visible light at 532 nm, it seems that they are destructed under certain conditions with degradation products. Although further research is necessary to confirm the exact effect of visible light on their degradation, the present study suggests that visible light could have a contribution to molecular distributions in extraterrestrial environments.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：光化学反応　可視光　分子進化　局在表面プラズモン共鳴

※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、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

現在地球上に存在するすべての物質は，太陽系が誕生した星間分子雲に存在した物質を用いて形成された。しかし，星間分子（水，一酸化炭素，アンモニアなど，その大半が単純な構造を持つ）がどのようなプロセスで複雑化し，核酸やたんぱく質などの機能性有機分子生成へとつながるのか，またそれらは生命誕生にどのように寄与したのか，これらは科学における究極の謎として残されている。これまでにおこなわれてきた地球外を模擬した環境での分子の複雑化に関する研究では，星間分子雲に存在する星間塵表面での原子付加反応や模擬星間塵氷の光化学反応，気相でのイオン―分子反応，さらに隕石母天体上での熱水反応が主な対象とされていた[1,2] 。光化学反応実験では真空紫外光（波長< 200 nm）が用いられてきたが，これは，水やメタノールなど星間塵氷の主要な成分の多くが真空紫外光を吸収して容易に分解し，生成するラジカル同士の反応でアミノ酸や糖類など種々の複雑分子が生成可能であるためである[2]。それに対し，星間空間での光のエネルギーおよび太陽光エネルギーの大半を占める可視領域の光（波長：およそ 400～800nm）(図 1)を浴びたとしても，星間分子や炭素質隕石に存在する有機分子の大半は分解しないということは，少なくとも宇宙化学分野では当然として考えられていた。そのため，可視光を光源とした地球外環境での光化学反応はまったく考慮されてこなかった。

一方，表面・材料科学分野では可視光を光源とした光化学反応は極めて一般的な研究テーマであり，有名な例として，本多―藤嶋効果として知られる二酸化チタンを触媒とした水の分解反応があげられる[3]。それ以外にも，金属や鉱物ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴により誘起される有機化合物の光触媒分解反応がよく知られている[4]。星間分子雲や隕石母天体でも様々なナノサイズ微粒子が存在し，かつ有機物と共存するため，本来紫外光によって駆動される光化学反応が可視光吸収によって起きても不思議ではないが，これまでにその検証を主題とした研究は皆無であった。

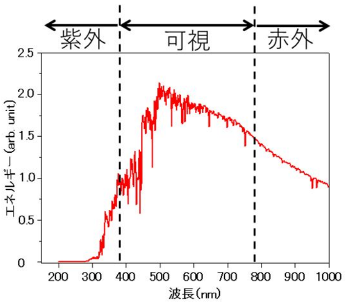

図1.　地球外（＝大気圏外）における太陽光エネルギーの波長依存性（データ：米国国立再生可能エネルギー研究所より）

２．研究の目的

本研究の目的は，星間分子雲から太陽系形成までの分子進化に，可視光が及ぼす影響を実験的に明らかにすることである。

３．研究の方法

３－１．アラニンへの可視光照射による光学活性化の評価

石英ガラス製の反応基板上（300 K）に，触媒としての役割を期待する微粒子（直径 10nm or 25nm の Au チューブ，ダイヤモンド粉末，炭化ケイ素（SiC））と，光学活性アミノ酸の一つ，アラニンラセミ体（D 体：L 体＝１：１）の混合水溶液をのせて，凍結乾燥により水成分を除去した。その後，波長 532nm の可視円偏光をレーザーシステム（Spectra Physics 社製）より照射し（最長 80 時間），可視光照射前後のアラニンの光学活性度（D/L 比）変化を明らかにした。可視光照射されたアラニンを塩酸で抽出し，塩化チオニル，ブタノール，塩化ピバロイルなどの試薬を用いて化学的な処理を施したのち，アラニンの D/L 比をガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）で測定した。

３－２．ヘキサメチレンテトラミンへの可視光照射による分解生成物検出

ヘキサメチレンテトラミン（HMT）は，単純な星間分子を主成分とする星間塵氷を模擬した混合氷（模擬星間塵氷）への紫外線による光化学反応の主生成物であり，地球外環境での化学進化で,分子生成に重要な役割を担うと期待されている有機化合物である[5]。最近の我々の研究で，地球外物質中（炭素質隕石）から初めて HMT が検出され，その生成・反応プロセスは特に注目されている[6]。本研究では，HMT 水溶液を作成し，これを石英ガラス製のサンプル基板に滴下後乾燥させ, 真空チャンバー内で可視光レーザー（波長 532nm，10mW)を 10 日間照射した。その際，反応基板に金属ナノ粒子（金，鉄）層を作製し，可視光光化学反応への効果を検証した。可視光照射後，HMT を水で抽出し，液体クロマトグラフ―飛行時間型質量分析計（LC/TOFMS）で分析した。

３－３．ウラシル・ニコチン酸及びそれらの構造異性体への可視光照射

2020年12月に地球に帰還した小惑星リュウグウ試料から，アミノ酸や核酸塩基，ビタミンB3など種々の生体関連有機化合物が検出された[7,8]。さらに，核酸塩基やビタミンなど窒素複素環化合物は，リュウグウ母天体最表層で採取された試料よりも，地表下に由来する試料に多く含まれていたため，小惑星リュウグウ上での紫外線や宇宙線，太陽風などによる宇宙風化の影響が示唆された。小惑星リュウグウ上ではケイ酸塩などの無機物が普遍的に存在するため，局在表面プラズモン共鳴を利用した可視光による光化学反応の影響も期待できる。本研究では，核酸塩基の一つ，ウラシルとその2種類の構造異性体，2－イミダゾールカルボン酸(ICA)と4－ICA，およびニコチン酸（ビタミンB3）とその構造異性体（イソニコチン酸）それぞれの水溶液を作製し，石英ガラス製のサンプル基板に滴下して乾燥させた。その後，真空チャンバー内で532㎚の可視光レーザー（(10㎽）を10日間照射した。その後，試料を反応基板上から回収し，LC/TOFMSで分析した。

４．研究成果

４－１．アラニンへの可視光照射

表１に可視光照射後のアラニンのD/L比をまとめた。触媒非使用時のアラニンD体，L体存在割合はそれぞれ50.2%，49.8%であり，分析の標準偏差（±0.6）を考慮すると，D/L比は１だとみなすことができる。つまり，同条件では可視領域円偏光によってアラニンD/L比は変化しないことが確かめられた。続いて直径25㎚の金チューブ，ダイヤモンドパウダー，炭化ケイ素粉末を触媒として用い，可視光照射を行った時も同様で，厳密には1:1にはならなかったものの，いずれもD体とL体の相対存在量の差は誤差範囲内であり，いずれの触媒も可視円偏光による分解等を生じないことが示された。唯一，直径10㎚の金チューブを用いたときにD体，L体の存在度がそれぞれ48.9，51.1%と，50%からのずれが比較的大きくなったが，標準偏差も大きく（±1.3%），可視円偏光の明確な効果を認めるまでには至らなかった。結論としては，用いた触媒の種類や可視光の波長・エネルギーでは，アラニンのD/L比への影響は認められなかった。

表１．可視光照射後のアラニンのD体・L体存在割合（n=6）

触媒の種類		平均値	標準偏差
10 nm Au	D-Ala	48.9	1.3
	L-Ala	51.1	1.3
25 nm Au	D-Ala	49.6	0.6
	L-Ala	50.4	0.6
ダイヤモンド	D-Ala	49.4	0.8
	L-Ala	50.6	0.8
SiC	D-Ala	49.7	0.5
	L-Ala	50.3	0.5
N/A(ブランク）	D-Ala	50.2	0.6
	L-Ala	49.8	0.6

４－２．HMTへの可視光照射

図２に可視光照射前後のHMTをLC/TOFMSで分析して得られたマススペクトルを示す。可視光照射前後でおおむねマススペクトルの質量電荷比(m/z)分布に大きな変化は見られなかったが，可視光照射後にHMTに相当するm/z=141.1130のマスピークの強度が照射前に比べて相対的に減少していた。さらに，照射前には見られなかったm/z=202.1794を示す，比較的強度の強いマスピークが検出された。TOFMSのソフトウェアを用いた解析によると，ピークエリア比換算では，同化合物の生成量は残存HMT量の8倍に相当した。一方，鉄ナノ粒子上のHMTへの可視光照射後にも同質量電荷比をもつピークが検出されたが，ピークエリア比では残存HMTの1/30であり，金ナノ粒子基板での挙動と大きく異なった。m/z=202.1794から予想される分子組成は，装置のデータベース上では$C_{11}H_{23}NO_2$がもっとも一致度が高かった。しかし，HMT（$C_6H_{12}N_4$）以外の反応材料を用いていないため，酸素原子が含まれている可能性は低い。そのため，次に一致度が高い$C_7H_{19}N_7$と考えるのが妥当であろう。このような組成を持つ化学物質の標準試薬を入手できなかったので，残念ながら化学種の同定には至らなかった。しかし，金ナノ粒子特有の表面プラズモン共鳴によって，HMTの可視光による光化学反応が進行したのは疑いない。しかし，金ナノ粒子上で光化学反応が進行したとはいえ，実際の宇宙環境では金ナノ粒子の存在は強く期待できないため，その効果は限定的であろう。一方，わずかではあるが鉄ナノ粒子上でも反応が進行したことは，実際の宇宙環境（小惑星上など）での反応の進行が期待できる。今後は，より現実

的な組成を持つ鉱物等を触媒とした反応を検証し，分解生成物等の解析を進める。

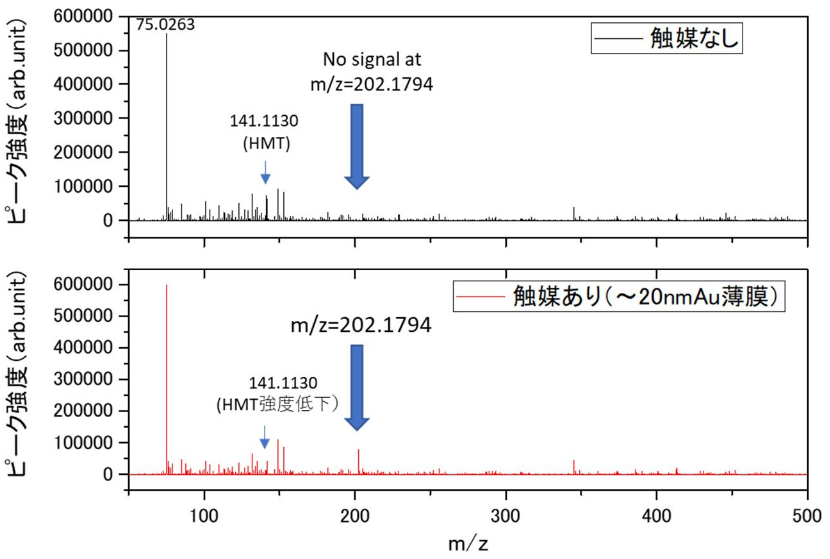

図 2.（上）触媒を用いずに可視光照射した HMT 試料のマススペクトル。（下）厚さ 20nm 程度の金ナノ粒子薄膜上で可視光照射された HMT 試料のマススペクトル。概ね検出ピークは一致したが，m/z=202.1794 に由来するピークが可視光照射後に卓越して検出された。

４－３．ウラシル・ニコチン酸およびその構造異性体への可視光照射

厚さ 10nm 程度の金(Au)ナノ粒子膜上でウラシル，2-ICA，4-ICA に波長 532nm の可視光を 10 日間照射すると，3 種の異性体の中でウラシルの相対存在量（ウラシル/(ウラシル+2-ICA+4-ICA)が半減した。本結果は，真空環境・Au ナノ粒子存在下での可視光照射によるウラシルの選択的な減少を示唆する。Au ナノ粒子の存在および可視光照射の影響の有無，さらに別の触媒の存在の影響などの詳細を，今後の追加実験で検証する予定である。

厚さ 20nm 程度の鉄(Fe)ナノ粒子膜存在下，ニコチン酸及びイソニコチン酸に波長 532nm の可視光を 10 日間照射すると，ニコチン酸の相対存在量が 10-15%程度減少した。ただし， Fe ナノ粒子非存在下のほうがその減少量が大きく，Fe ナノ粒子に期待する局在表面プラズモン共鳴の効果とは逆相関であった。これらはニコチン酸と Fe ナノ粒子，およびニコチン酸と石英ガラス間の結合エネルギーに差があり，真空環境での昇華の程度の違いで説明できる可能性がある。現在，追加実験によってその可能性を検証することを計画している。

本研究での可視光照射実験で選択的に減少したウラシルとニコチン酸は，小惑星リュウグウ試料内でもその最表層物質（A0106）と地表下物質中（C0107）で存在量が異なった。いずれも最表層物質での存在量が低く，前述のように宇宙風化の影響が提案されていたが[8]，それらは一般的に紫外線や太陽風などの高エネルギー粒子によって引き起こされると考えられている。しかし，仮に可視光でも同様のプロセスが可能である場合，その影響は無視できなくなるだろう。将来のサンプルリターン計画でも表層からの距離に応じた化合物の存在量の分布に着目することが肝要である。

参考文献[1] Ehrenfreund & Charnley (2000) *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 38, 427. [2] Öberg (2016) *Chem. Rev.* 116,9631. [3] Fujishima & Honda (1972) *Nature*, 238, 37. [4] Hou & Cronin (2013) *Adv. Funct. Mater.* 23, 1612. [5] Oba et al. (2017) ApJ, 849, 122. [6] Oba et al. (2020) Nat. Comm., 11, 6243. [7] Naraoka et al. (2023) Science, 379, eabn9033. [8] Oba et al. (2023) Nat. Comm., 14, 1292.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

１．著者名 Kouchi Akira、Shimonishi Takashi、Yamazaki Tomoya、Tsuge Masashi、Nakatani Naoki、Furuya Kenji、Niinomi Hiromasa、Oba Yasuhiro、Hama Tetsuya、Katsuno Hiroyasu、Watanabe Naoki、Kimura Yuki	４．巻 NA
２．論文標題 Chiral Ice Crystals in Space	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Crystal Growth - Technologies and Applications	６．最初と最後の頁 NA
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5772/intechopen.106708	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 －

〔学会発表〕　計5件（うち招待講演　3件／うち国際学会　2件）

１．発表者名 新家寛正
２．発表標題 キラルプラズモン近接場を駆使したキラル結晶化制御
３．学会等名 日本物理学会2021年秋季大会（招待講演）
４．発表年 2021年

１．発表者名 新家寛正
２．発表標題 キラリティ増強近接場によるキラル結晶化制御
３．学会等名 青葉工学振興賞等受賞者講演会（招待講演）
４．発表年 2022年

１．発表者名 新家寛正，An-Chieh Cheng，杉山輝樹，吉川洋史，宇田聡，押切友也，中川勝
２．発表標題 キラル結晶化に巨大な鏡像異性体過剰を誘起するプラズモン構造体におけるキラル近接場の数値解析
３．学会等名 第22回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
４．発表年 2022年

１．発表者名 Hiromasa Niinomi, An-Chieh Cheng, Teruki Sugiyama, Miho Tagawa, et al.
２．発表標題 Chiral Crystallization Directed by Chiral Near-Field Force with Nanostructured Plasmonic Metasurfaces
３．学会等名 Nanoimprint and Nanoprint Technology Conference 2022（国際学会）
４．発表年 2022年

１．発表者名 Hiromasa Niinomi
２．発表標題 Nanostructured Plasmonic Metasurface Gives a “Hand” to Chiral Self-Assembly
３．学会等名 Photomask Japan 2022（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2022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
研究分担者	新家　寛正 (Niinomi Hiromasa) (40768983)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

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