

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

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：25108003

研究課題名（和文）原始惑星系における有機物生成とその進化

研究課題名（英文）Formation and evolution of organic materials in protoplanetary disks

研究代表者

永原 裕子（Nagahara, Hiroko）

東京工業大学・地球生命研究所・フェロー

研究者番号：80172550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 175,600,000円

研究成果の概要（和文）：原始惑星系円盤進化における、固体粒子表面におけるFischer-Tropsch反応を、新規開発実験装置により実験的に検討した。金属表面および非晶質珪酸塩上で、直鎖状炭素等単純な有機物が形成され、非晶質珪酸塩上では金属上より高温において反応が進行することが明らかとなった。Spring-8に高分解能結像型軟X線分光装置を開発した。高分解能で物質の化学組成、分子の結合形態等を求めることの出来る装置であり、本領域研究のさまざまな班との共同研究に供された。無機結晶、有機物の表面反応を第一原理計算により計算するためのツール開発をおこなった。さらに、円盤進化過程における有機物と水の時空分布を求めた。

研究成果の概要（英文）：Formation of organic molecules on the surface of solid materials in protoplanetary disks are experimentally performed. Gas species are hydrogen and carbon oxide, the two most abundant species, and the solids are Fe-, Ni-, and FeNi- metals and amorphous silicate. Methane and linear chain compound are formed. The reaction takes place at lower temperatures on ice than that on amorphous silicates. Micro-XANES equipment has been developed in a beam line of Spring-8 in order to observe organics formation reactions in situ and analyze the chemical bonds. The new equipment enables us to observe and analyze organic and inorganic materials by using energy edges, which was used for the experimental samples by other teams of the current research project. Theoretical study on the surface of silicates, metals, and amorphous silicate were conducted on the basis of the first principle calculation. A new physico-chemical model on the solar system evolution has been developed.

研究分野：惑星科学

キーワード：原始惑星系円盤 有機物 表面反応 顕微XANES装置

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙において H, C, O, N はもっとも大量に存在する元素であり、分子雲においてはそれらの相当部分が多様な氷として存在している。原始惑星系円盤は 100 万年程度の時間において温度、密度が顕著に上昇、再び低下という変化をし、空間的にも指数関数的な構造的変化が存在する。そこでは氷、有機物など低温で安定な物質は強い化学変化を受けることが推定される。他方、初期太陽系情報を残す隕石からは多様な高分子有機物が発見され、有機物進化過程の全貌を解明することが求められている。しかしながら従来、原始惑星系円盤条件における氷、有機物の化学進化を論ずるに足る実験は行われていなかった。特に、化学反応過程は物質や観測と理論モデルをつなぐ決定的な情報であり、太陽系、系外惑星系における有機物化学進化的理解のため、反応物、反応速度を決定する実験が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究においては、実験により、原始惑星系円盤環境（圧力  $0.1 < P < 100$  Pa 程度、温度  $10\text{K} < T < 700\text{K}$  程度）における H, C, N, O の化学反応により形成される主要な有機物を決定するとともに、その反応速度を決定する。特に、多量に存在すると考えられる固体微粒子表面への化学吸着、微粒子表面における触媒化学反応の実験をおこなう。実験により得られる結果は本新学術領域研究理論班による分子進化モデルに組み込み、分子雲から微惑星・彗星にいたる過程の有機分子進化の統合的理解に貢献する。

### 3. 研究の方法

原始惑星系円盤に相当する温度圧力条件において、その場において吸着確率、反応生成物の質量・赤外スペクトルを測

定可能な実験装置を開発する。当該装置で得られた知見を元に、より詳細に有機物形成反応をその場観測するための装置（顕微 XANES）を開発する。特に、Wolter ミラーを用いることで、高精度・高空間分解能の結合状態分析と、ターゲット物質の 2 次元分布の観察をおこなうことを可能とする。実験結果、特にエネルギースペクトルの解析のための理論的ツール開発を行う。実験により得られた結果を、新規に開発する原始惑星系円盤の物理的進化にともなう物質移動と氷・有機物化学進化を統合したモデルに摘要し、初期太陽系における氷・有機物の時空分布変化を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) 原始惑星系円盤の主要ガス成分である水素（実験においては生成分子同定のため重水素を利用）と一酸化炭素ガスを、もっとも普遍的に存在すると考えられる金属鉄、鉄ニッケル合金、金属ニッケル、非晶質 Mg-珪酸塩基板上に照射し、触媒反応により生成する有機分子を観測した。その結果、50-100K において金属上で C<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>D, C<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>D 等の炭素直鎖分子が生成した（図1）。反応効率は Ni が Fe に比し顕著に高いことが明らかとなった。

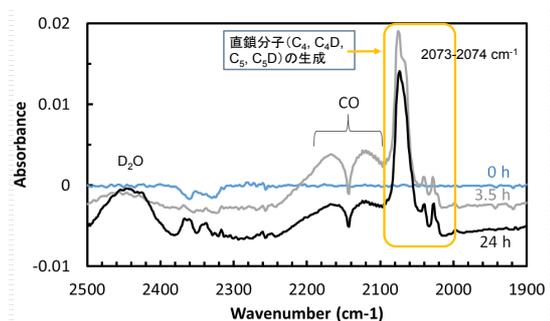


図1 水素と一酸化炭素照射により100Kの金属基板上で生成した有機物の赤外スペクトル。炭素直鎖分子であることがわかる。

他方非晶質珪酸塩上では、金属上で有機物が形成される温度では何も形成され

ず、200K 以上において炭素（鎖）が形成した。

以上の結果から、原始惑星系円盤における触媒反応は、相対的に低温においては金属上において、相対的に高温においては非晶質珪酸塩上において炭素鎖からなる有機物が形成されることが示唆された。金属と非晶質珪酸塩の役割の違いは、本新学術領域研究における重要な成果の一つである。

(2) 有機物生成反応のその場観察を目的とした、SPring-8 にウォルターミラー光学系を用いた高空間分解能の結像型軟X線分光装置（以下、顕微XANES 装置）を開発した。本装置は高い空間分解能において、物質の化学組成、化学状態変化をリアルタイム観察可能なことが特徴であり、世界の多くで使われる走査型STXMに比べ、実時間で分析できること、試料上光子密度が低く容易に分解してしまう有機物を正確に分析することが可能という特徴をもつ。開発に成功した装置は、数100nm の空間分解能および数ms の観測時間のスペックをもち、エネルギーを替えながらのイメージング等も可能である。

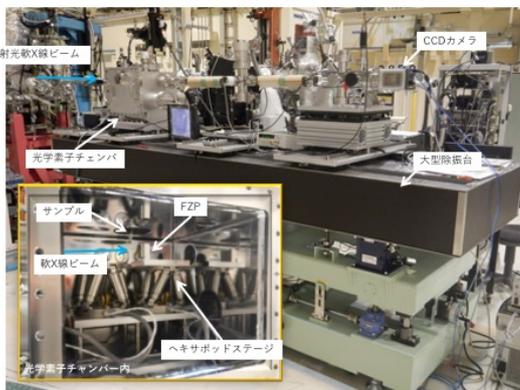


図2 SPring-8 に新規開発した高分解能結像型軟X線分光装置の外観

本装置開発にあたっては、照明系を用いない結像光学系、同型の軸外しのタイプ、

集光素子としてポリキャピラリレンズを用いた集光光学系、スペックル用軟X線ビームディフューザーの利用、リレータンデム光学系の結像等、多様な光学系の適正のチェックも行い、より高機能装置の開発に重要な知見を得た。

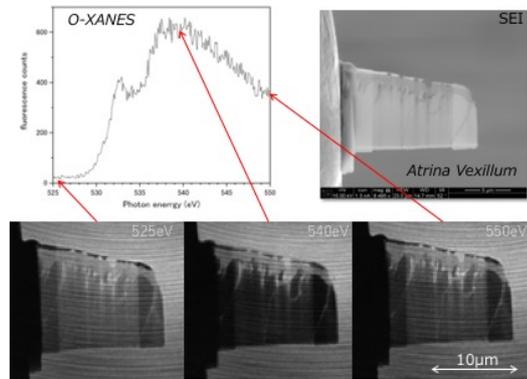


図3 テスト用試料クロタイラギの酸素吸収端コントラスト。酸素は  $\text{CaCO}_3$  由来。

本装置はさらに、当新学術領域研究A01班の光化学実験による反応生成物の分析、A05班によるにも用いられ、有機物種の同定、官能基の同定などに成功した。

以上の結果から、結像型軟X線分光装置が完成し、将来の日本の惑星探査ミッション（小惑星探査はやぶさ2、火星衛星探査MMXなど）により地球に持ち帰られる試料の分析に貢献することが可能となった。

(3) 第一原理計算による物質表面およびXANES スペクトル決定

原始惑星系円盤における金属あるいは非晶質珪酸塩表面における有機物形成を理論的に検討するため、第一原理計算による物質表面、吸着サイトの決定をおこなった。特に、ケイ酸塩に関しては表面エネルギーそのものが従来研究がなく、結晶質物質から研究をスタートした。既存研究の存在する結晶質フォルステライト  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  の複数の面の表面エネルギーを決定し、計算の妥当性を確認した。

続いて、従来データの無いより高次の面の表面エネルギーを決定した。その手法を用い、本新学術領域研究A03班との共同研究により求められた非晶質  $Mg_2SiO_4$  の分子構造の表面エネルギーを決定した。

次に、原始惑星系円盤の最も主要ガス分子である  $H_2$ ,  $CO$  のそれらの表面への吸着エネルギーを決定した。

第三ステップとして、結晶質および非晶質  $Mg_2SiO_4$  の軟X線吸収スペクトルを決定した。結晶質  $Mg_2SiO_4$  の主要な3つの面の酸素、マグネシウムの吸収端スペクトルを、第一原理計算により求め、Spring-8において開発した軟X線分光装置により測定したスペクトルと比較し、極めてよい一致を得た。

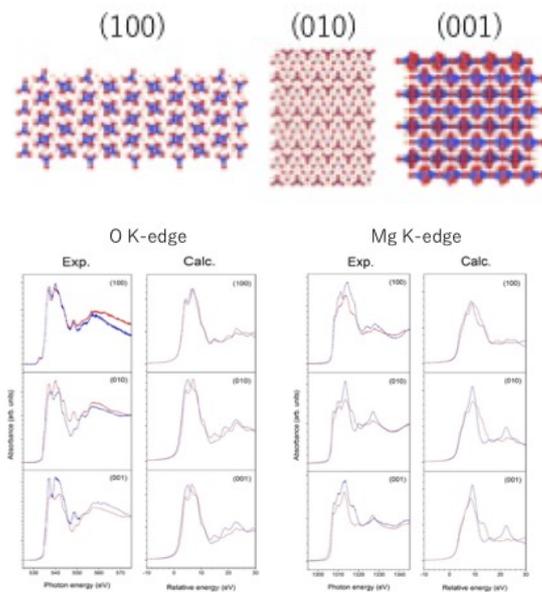


図4 (上) 結晶質 $Mg_2SiO_4$ の (100) (010) (001) 面の表面分子構造, (下) 第一原理計算による酸素 (左) とマグネシウム (右) のXASスペクトル. 上から(100), (010), (001). それぞれ, Spring-8に開発した装置により測定されたものと第一原理計算によるものの比較. 第一原理計算は測定をよく再現している.

さらに、本新学術領域研究A01班による光化学反応実験生成物の測定を試み、試料電流法により、表面から数nmという、まさに反応生成物に限定した分析を行い、酸素、窒素、炭素の吸収端スペクトルの

解析により、実験条件ごとに、化学反応の実態、生成物を特徴づける官能基の種類、反応物の種類を同定することに成功した。

以上の結果から、本新学術領域研究における当初目的を大きく超えた成果を生み出すことができた。

(4) 原始惑星系円盤進化にともなう粒子移動とその結果である有機物・氷の時空分布についてのモデルを完成させた。モデルは原始惑星系円盤進化とケイ酸塩・金属等に関しては化学平衡、氷・有機物に関しては、蒸発実験結果に基づく蒸発温度の設定により、低温で安定な粒子が円盤内を内側に移流するにつれ蒸発がおり、C, H, O, N の存在量に変化することと、中心星近傍の高温領域で安定であったケイ酸塩や金属が乱流拡散により外側領域に移動し、両者の混合が起こる過程を求めるものである。

円盤の初期条件 (円盤の空間的拡がりおよび質量) をパラメータとして変化させた計算の結果、初期の拡がり物質の時空分布に大きな影響を与えることが明らかとなった。初期の拡がり10AUの場合は、有機物、氷は蒸発してしまい、内側から外縁部まで、岩石質な惑星が形成されることになる。すなわち、われわれの太陽系の初期は、数10AU以上の空間的拡がりを持っていたことが明らかとなった。

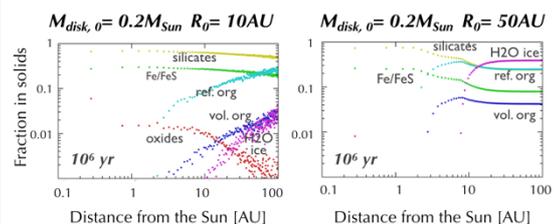


図5 初期円盤質量 0.2 太陽質量, 空間的拡がり 10AU (左) と 50AU (右) の惑星系円盤における 100 万年後の物質混合. 拡がり10AU の場合は、外縁領域の有機物と氷が相対的に欠乏している。

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] (計 138 件) (すべて査読有)

1. Takahashi O., Tamenori Y., Suenaga, T., Fukazawa T., Matsuno J., and Tsuchiyama A. (2018) XANES spectra of forsterite in crystal, surface, and amorphous states. AIP Advances 8 025107-025107.
2. Tamenori Y. and Hoshino M. (2018) Development of the full-field imaging microscope for nanoscale analysis with minimal radiation damage. SPring-8 Section C : Technical Report 2018 Early.
3. Noguchi T., Yabuta H., Itoh S., Sakamoto N., Mitsunari T., Okubo A., Okazaki R., Nakamura T., Tachibana S., Terada K., Ebihara M., Imae N., Kimura M., and Nagahara H. (2018) Variation of mineralogy and organic material during the early stages of aqueous activity recorded in Antarctic micrometeorites. Geochim. Cosmochim. Acta 208, 119-144.
4. Yabuta H., Noguchi T., Itoh S., Nakamura T., Miyake A., Tsujimoto S., Ohashi N., Sakamoto N., Hashiguchi M., Abe K., Okubo A., Kilcoyne A.L.D., Tachibana S., Okazaki R., Terada K., Ebihara M., and Nagahara H. (2018) Formation of an ultracarbonaceous Antarctic micrometeorite through minimal aqueous alteration in a small porous icy body. Geochim. Cosmochim. Acta 214, 172-190.
5. N. Watanabe, S. Aoki and N. Yamaguchi (2018) Design and Fabrication of Wolter-type 4-mirror system. J. Phys: Conf. Ser. 849, 12058-12061.
6. Hohisno, M., Uesugi, K., Shikaku, R., and Yagi N. (2017) Current status of X-ray phase imaging at SPring-8: Toward 4D X-ray phase tomography for biological samples. J. Phys. 849, 12054.
7. Yokoyama K., Kimura Y. and Chihiro K. (2017) Experiments on Condensation of Calcium Sulfide Grains To Demarcate Environments for the Formation of Enstatite Chondrites. ACS Earth Space Chem 1, 601-607.
8. Hama T., Ishizuka S., Yamazaki T., Kimura Y., Kouchi A., Watanabe N., Sugimoto T., and Pirrenello V. (2017) Fast crystalline ice formation at extremely low temperature through water/neon matrix sublimation. Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 17677-17684.
9. Takahashi O. (2017) relativistic corrections for single- and double-core excitation at the K- and L-edges from Li to Kr. Comp. Theor. Chem. 1102, 80-86.
10. S. Aoki, N. Watanabe, H. Asami, A. Shimada (2016) Design of axisymmetric multi-mirror grazing incidence system to increase the numerical aperture of neutron and X-ray microscopes. Opt. Rev. 23, 161-171.
11. Piani L., Tachibana S., Hama T., Tanaka H., Endo Y., Sugawara I., Dessimoulie L., Kimura Y., Miyake A., Matsuno J., Tsuchiyama A., Fujita K., Nakatsubo S., Fukushi H., Mori S., Chigai T., Yurimoto H., and Kouchi A. (2017) Evolution of morphological and physical properties of laboratory interstellar organic residues with ultraviolet irradiation. Astrophys. Jp. 837, 35.
12. Tachibana S., Kouchi A., Hama T., Oba Y., Piani L., Sugawara I., Endo Y., Hidaka H., Kimura Y., Murata K., Yurimoto H., Watanabe N. (2017) Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures. Science Advances 3, eaao2538.
13. N. Watanabe, Y. Tsuburaya, A. Shimada and S. Aoki (2016) Quantitative Phase Tomography by Using X-Ray Microscope with Foucault Knife-Edge Scanning Filter. AIP Conf. Proc. 1696, 200441.
14. Kimura Y., Murayama K., Yamazaki T., and Maki T. (2016) Assembling interferometers and in-situ observation of ambient environments and solid/liquid interfaces. Prog Crystal Growth Character Mater. 62. 400-403.
15. N. Nishida, K. Kanai, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi (2015) A Theoretical Study on the Selective Oxygen K-edge Soft X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Acetic Acid. Chem. Phys. Lett. 640. 55-60.
16. Osamu Takahashi, Mai Kimoto, Lars G. M. Pettersson (2015) Theoretical study of the X-ray natural circular dichroism of some amino acids in crystal. Chem. Phys. 450, 109-114.
17. M. Ebihara, N. Shirai, S. Sekimoto, T. Nakamura, A. Tsuchiyama, J. Matsuno, T. Matsumoto, M. Tanaka, M. Abe, A. Fujimura, Y. Ishibashi, Y. Karouji, T. Mukai, T. Okada, M. Uesugi and T. Yada (2015) Chemical and mineralogical compositions of two grains recovered from an asteroid Itokawa. Meteorit Planet Sci 50, 243-254.
18. Ito, Y., Ikoma, M., Kawahara, H., Nagahara, H., Kawashima, Y., and Nakamoto, T. (2015) Theoretical emission spectra of atmospheres of hot rocky super-earths. Astrophys. J. 801, 144.
19. Y. Kimura, H. Niinomi, K. Tsukamoto, J., M. Garcia-Ruiz (2014) In Situ Live Observation of Nucleation and Dissolution of Sodium Chlorate Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. J. Amer. Chem. Soc. 136, 1762-1765.

[学会発表] (計 115 件)

1. H. Nagahara and K. Ozawa (2017) The role of initial protostellar disk size on the chemical evolution of the disk. Star Formation in Space and Time. 2017/6/5-9. Firenze, Italy.
2. H. Nagahara and K. Ozawa (2017) Physico-chemical evolution of protoplanetary disks. Current and Future Perspectives of Chemical Modelling in Astrophysics. 2017/7/17-19. Hamburg, Germany.
3. Y. Kimura, R. Sato, A. Tsuchiyama, H. Nagahara, T. Hama, H. Hidaka, N. Watanabe, A. Kouchi (2017) Reaction efficiency between hydrogen and carbon monoxide on a catalytic substrate of iron, nickel or its alloy. JpGU-AGU Joint Meeting 2017. 2017/5/20-25. Makuhari, Japan.
4. H. Nagahara and K. Ozawa (2016) Temporal and spatial evolution of hte proto-solar disk. Lunar Planet. Sci. Conf., 2017/3/20-24. The Woodlands, Texas.
5. 為則雄祐 (2017) 高輝度軟 X 線を光源とした散乱・顕微分光観測技術の進展. 第 66 回高分子討論会. 2017/9/20-22. 愛媛.
6. Osamu Takahashi (2016) ケイ酸塩鉱物の電子状態及び XANES 計算. 日本コンピュータ化学会年会. 2016/10/22-23. 島根.
7. 木村勇氣、佐藤理佳子、土'山明、永原裕子、羽馬哲也、日高宏、渡部直樹、香内晃 (2016) 鉄基板上での FT 型触媒反応実験における反応効率の温度依存性. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会. 2016/5/22-26. 幕張.
8. M. Hoshino, K. Uesugi and N. Yagi (2016) Current status of X-ray phase imaging at SPring-8: Toward 4D X-ray phase tomography for biological sample. 13th International Conference on X-ray Microscopy. 2016/8/15-19. Gottingen, Germany.
9. H. Nagahara and K. Ozawa (2016) Transportation of ice and silicate in the protosolar disk. Water in the Universe. 2016/4/12-15. Noordwijk, Netherland.
10. H. Nagahara, K. Ozawa, and T. Noguchi (2016) Mixing of high- and low-temperature cometary components in the protoplanetary disk. Symposium Comets. 2016/11/14-18. Toulouse, France.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永原 裕子 (Nagahara, Hiroko)  
東京工業大学・地球生命研究所・フェロー  
研究者番号 : 80172550

### (2) 研究分担者

木村 勇氣 (Kimura, Yuki)  
北海道大学・低温研究所・准教授  
研究者番号 : 50449542

為則 雄祐 (Tamenori, Yusuke)  
高輝度光科学研究センター・副主席研究員  
研究者番号 : 10360819

星野 真人 (Hoshino, Masato)  
高輝度光科学研究センター・研究員  
研究者番号 : 30508461

高橋 修 (Takahashi, Osamu)  
広島大学・サステナブルディベロプメントセンター・特任講師  
研究者番号 : 60253051

土'山 明 (Tsuchiyama, Akira) (H26 年 5 月まで)  
京都大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号 : 90180017

青木 貞雄 (Aoki, Sadao) (H26 年 4 月より)  
総合科学研究センター及び中性子科・総合科学研究センター・主任研究員  
研究者番号 : 50016804

渡辺 紀生 (Watanabe, Norio) (H26 年 4 月より)  
筑波大学・数理物質系・講師  
研究者番号 : 802417931