

令和元年6月7日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05395

研究課題名(和文) 生命の起源となった地球外アミノ酸を探る可視光領域の実験室レーザー分光

研究課題名(英文) Laboratory Optical Laser Spectroscopy to Investigate Extraterrestrial Amino Acid as Origin of Life

研究代表者

荒木 光典 (Araki, Mitsunori)

東京理科大学・研究推進機構 総合研究院・研究員

研究者番号：90453604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：グリシンがアミノ基を持つことから、窒素末端を持つ直線炭素鎖分子HC5N+に着目した。Cavity Ring Down分光装置を用いて測定したところ、HC5N+のスペクトルを確認できた。この時、HC5N+はベンゾニトリルから放電によって作られた。すなわち、芳香族分子から直線炭素鎖分子が生成されることが示された。

近年、宇宙空間でベンゾニトリルが観測されたことから、チオフェノキシラジカルは第二のベンゼン誘導体としてその宇宙空間での存在が期待されている。また、生命原料元素である硫黄を含んでいる。本研究では、Cavity Ring Down分光により、これまで報告されていなかった振動バンドを観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

HC5N+の検出は、芳香族の放電で直線炭素鎖分子が生成することを示す。これは、産業廃棄物である芳香族から、ナノ炭素物質の原料である直線炭素鎖分子が生成できることを示す。したがって、宇宙の化学組成や化学進化だけでなく、産業面への応用の可能性を示すことができた。

また、チオフェノキシラジカルの振動バンドの検出からは、宇宙空間においてこの分子のピークが出現する波長を特定することができた。すなわち、今後、この分子の宇宙空間での探査が可能になった。これは、宇宙空間に存在する生命起源物質の検出が可能になったことを意味する。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen-terminated linear carbon chain HC5N+ was investigated because glycin has an amino group. By using Cavity Ring Down spectroscopy, the electronic transition of HC5N+ was detected at the 581 nm region. This chain was produced from benzonitrile by discharge. Thus, it is suggested that linear carbon chains are possible to be produced from aromatic compound in discharge.

Recently, benzonitrile was detected in interstellar space by radio astronomical observations. Then, thiophenoxy radical, which includes a sulfur atom that is life-substance element, was listed up as one of the best candidates of new interstellar molecules. In this work, the vibronic transitions of thiophenoxy radical were newly detected by Cavity Ring Down spectroscopy.

研究分野：レーザー分光学

キーワード：チオフェノキシラジカル Cavity Ring Down 直線炭素鎖分子 吸収 電子遷移 星間分子 生命起源
グリシン

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

1. 研究開始当初の背景

地球の生命は星間空間で生成された地球外有機物が起源となっている可能性が指摘されている。なぜなら、隕石にはすでにアミノ酸が検出されており、さらにそのアミノ酸では地球の生命と同じくL型が優位に検出されている。ここで、隕石はアミノ酸を運搬するだけである。生命起源を明らかにするためには、アミノ酸の生成現場である星間空間でアミノ酸を検出しなければならない。しかし、現在主流となっている電波による星間空間の探査では、最も単純なアミノ酸であるグリシン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)ですら発見には至らない。

これらが発見されないことには分光学的な理由がある。電波では、偏長コマの分子は回転遷移が明るく観測されやすいが、扁平コマの分子は暗くなり観測されにくい。また、分子の大きさにも依存し、大きくなる(原子数10個以上)と検出されにくくなる。そのため、星間空間における分子の発見は、小さな偏長コマの分子に偏っている。それに対し、生命の起源となったアミノ酸や核酸は大きな扁平コマの分子であることが発見されない理由である。

ところが、可視光領域の電子遷移に目を向けてみると、大きな分子ほど線幅の狭い吸収線を示し、有利に検出できる。アミノ酸のような安定分子は通常可視光領域の遷移を持たないが、イオン化することで可視光領域の遷移($\pi-\pi$ 遷移など)を獲得する。

その可視光領域では、希薄な星間分子雲において、背後にある恒星を光源にして、数多くの吸収線が測定されている。これらは、星間未同定吸収線で、英語では Diffuse Interstellar Bands (DIBs)と呼ばれている。1922年に発見され、その数は現在600本にも及ぶ。これまでに小さな分子でないことは十分に検証され、これらが大きな分子であることは明らかであるが、まだ同定されていない。申請者はこの中にアミノ酸イオンが含まれていると考えている。可視光領域の電子遷移の波長はその分子に固有の指紋であるため、ある分子の吸収波長が決定できれば、その分子を宇宙空間で同定できる。この同定は、それら分子を実験室で生成し、そのスペクトルを測定し、宇宙で観測される吸収線 DIBs とその波長を比較することで行われる。

2. 研究の目的

可視光領域の実験室レーザー分光(Cavity Ring Down: CRD)により、生命起源となった地球外アミノ酸等を見つけ出す計画である。地球の生命発生にかかわった有機物は宇宙空間で生成されて地球に運ばれた可能性が指摘されている。電波を用いた探査ではまだアミノ酸などの生命関連分子は検出されていないが、可視光領域ではすでに多数の同サイズの分子が未同定のまま吸収線として検出されている。申請者はその中に生命起源となった分子がイオン化された状態で含まれていると考えている。吸収線の波長から分子種が特定できるため、実験室で放電プラズマによりこれら分子のイオン化を行い、吸収波長を CRD 分光で測定する。

3. 研究の方法

アミノ酸イオン等について高い S/N で電子遷移吸収スペクトルを得るため、分光装置の改良と共に放電式のスペースシミュレーターの生成能力を強化する。これまでに申請者が開発してきた CRD 分光装置を組み合わせ、グリシンやアラニン等をイオン化する。グリシンイオンやアラニンイオン等について高分解能吸収スペクトルを得て、電子遷移の波長を精密($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$)に決定する。その遷移波長から、DIBs の同定を行い、宇宙空間でのアミノ酸等の検出を行う。

4. 研究成果

実験室分光による地球外アミノ酸等の探査として、アミノ酸と生命関連元素を含む大型有機物の研究を行った。そのために、宇宙空間の分子を人工的に生成するスペースシミュレーターの改良を行った。この装置は放電で分子を生成する。そこでコンデンサーを大型化し、放電用の電力供給量能力を強化した。その結果、これまで1msしかパルス放電を持続できなかったが、2msの持続が可能になった。そして次の二つの結果を得ることができた。

[1] 芳香族分子から直線炭素鎖分子への生成経路の発見

これまで開発してきた放電を利用したスペースシミュレーターに対して、コンデンサーを大型化し、電力供給量能力の強化を行った。その結果、これまで1msしかパルス放電を持続できなかったが、2msの持続が可能になった。そのうえで、ベンゾニトリルの放電を行った。Cavity Ring Down 分光装置を用いて、581 nm 帯の測定を行ったところ、直線炭素鎖分子 HC_5N^+ のスペクトルを確認できた。放電条件の最適化を行ったところ、バッファーガスに 0.3 torr の He を用いると生成の最適条件が得られることが明らかになった。それによって、詳細なスペクトルが得られた。

HC_5N^+ の検出は、芳香族の放電で直線炭素鎖分子が生成することを示す。これは、産業廃棄物である芳香族から、ナノ炭素物質の原料である直線炭素鎖分子が生成されたことを示す。したがって、宇宙の化学組成や化学進化だけでなく、産業面への応用の可能性を

示唆することができた。

[2] チオフェノキシラジカルの振動バンドの検出

近年、宇宙空間でベンゾニトリルが観測されたこと、硫黄が生命原料元素であることから、本研究では、アミノ酸やグリシンに加えてチオフェノキシラジカルに着目した。この分子は第二のベンゼン誘導体としてその宇宙空間での存在が期待されている。

チオフェノキシラジカルについては、これまで、電子遷移において、オリジンバンド（振動構造を含まない純粋な電子遷移）の強度が著しく強く、振動バンドは弱いと考えられていた。それに対して、本研究では、Gaussian 09W プログラムパッケージを用いた量子化学計算を行った。そして、この分子の基底状態と励起状態の最適化構造を求めた。さらに、フランクコンドン計算を行い、現れる振動スペクトルを予測した。計算の結果、これまでの解釈とは異なり、振動バンドの方が強いことが予想された。そこで今年度は、その振動バンドを Cavity Ring Down 分光装置で網羅的に探査した。

その結果、予想通りに強い振動バンドが観測された。これらの振動バンドはチオフェノキシラジカルの全対称変角振動 6a と非全対称変角振動 6b に帰属された。特に、6b の振動バンドは禁制遷移でありながら検出された。しかも、そこに 6a の振動モードが結合するという形で検出された。これは観測している励起状態よりもさらに上に位置する励起状態との振電相互作用があるためであることがわかった。それぞれのバンドに対して、回転解析を行い、遷移周波数と回転定数を精密に決定することができた。そのうえで、求めた回転定数を用いて、宇宙天文観測で出現すると想定されるバンドを精密にシミュレーションすることができた。これを用いて宇宙天文観測で得られているスペクトルとの比較を行った。現状のところ対応する波長帯にピークは確認できなかったが、今回の実験室分光により、今後チオフェノキシラジカルの天文検出が可能になった。また、チオフェノキシラジカルは既に検出・同定されているフラーレンイオンよりも、宇宙空間での存在量が小さいことも明らかになった。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

Mitsunori Araki, Shuro Takano, Nami Sakai, Satoshi Yamamoto, Takahiro Oyama, Nobuhiko Kuze, and Koichi Tsukiyama, "Precise observations of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios of HC_3N in the low-mass star-forming region L1527," *Astrophysical Journal* (Impact factor: 5.909, 被引用数: 2), **833**, 291 (2016). DOI: 10.3847/1538-4357/833/2/291

Mitsunori Araki, Tomoyuki Chiba, Takahiro Oyama, Takayuki Imai, and Koichi Tsukiyama, Time resolved temperature measurement of polymer surface irradiated by mid-IR Free electron laser, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **405**, 11–14 (2017) DOI: 10.1016/j.nimb.2017.04.093

Mitsunori Araki, Shuro Takano, Nami Sakai, Satoshi Yamamoto, Takahiro Oyama, Nobuhiko Kuze, and Koichi Tsukiyama, "Long carbon chains in the warm-carbon-chain-chemistry source L1527: First detection of C_7H in molecular clouds." *Astrophysical Journal*, 847, 51 (2017) DOI: 10.3847/1538-4357/aa8637

Aya Ubagai, Takahiro Oyama, Mitsunori Araki, Shuro Takano, Yoshiaki Minamai, Yoshihiro Sumiyoshi, Nobuhiko Kuze, Koichi Tsukiyama, "Precise Observations of the $^{13}\text{CO}/\text{C}^{18}\text{O}$ Isotope Ratios toward the Galactic Center," *Research Notes of the AAS*, **3**, 78, (2019). <https://doi.org/10.3847/2515-5172/ab2463>

Mitsunori Araki, Yuuki Tabata, Naofumi Shimizu, Ken Matsuyama, "Terahertz Spectroscopy of CO and NO: The First Step Toward Temperature and Concentration Detection for Combustion Gases in Fire Environments," *Journal of Molecular Spectroscopy*, accepted (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.007>

[学会発表] (計 12 件)

「低質量星形成領域 L1527 における長鎖炭素鎖分子の検出」、荒木光典、高野秀路、坂井南美、山本智、小山貴裕、久世信彦、築山光一、日本天文学会 2017 年春季年会、九州大学、2017 年 3 月 15–19、口頭

「低質量星形成領域 L1527 における長鎖炭素鎖分子 CH_3CCCCH , C_6H , linear- C_6H_2 , C_7H の検出」、荒木光典、高野秀路、坂井南美、山本智、小山貴裕、久世信彦、築山光一、日本地球惑星科学連合連合大会 2016 年大会、幕張メッセ国際会議場、2017 年 5 月 22 日、口頭

「芳香族分子から生成する直線炭素鎖分子 HC_5N^+ の検出」、荒木光典、宮崎彩音、築山光一、日本分光学会年次講演会、早稲田大学、2017年5月23日、ポスター

“Detections of Long Carbon Chains CH_3CCCCH , C_6H , linear- C_6H_2 and C_7H in the Low-Mass Star Forming Region L1527,” Mitsunori Araki, Shuro Takano, Nami Sakai, Satoshi Yamamoto, Takahiro Oyama, Nobuhiko Kuze, and Koichi Tsukiyama, *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2017.6.19–23), oral presentation

“Laboratory detection of the linear carbon chain HC_5N^+ produced by top down chemistry,” M. Araki, A. Miyazaki, and K. Tsukiyama, *Symposium Evolution of Molecules in Space*, Hokkaido University (Japan) (2017/6/27–29), poster presentation

“Laboratory detection of the linear carbon chain HC_5N^+ produced by top down chemistry,” M. Araki, A. Miyazaki, and K. Tsukiyama, *The 34th International Symposium on Free Radicals*, Shonan Village Center, Hayama (Japan) (2017/8/27–9/1), poster presentation

「銀河中心 SgrB2(M)方向 Diffuse Clouds における有機物 CH_3CN の検出」、荒木光典、高野秀路、南賢明、小山貴裕、久世信彦、亀谷和久、築山光一、日本地球惑星科学連合2018、2018年5月22日 口頭

“Detection of CH_3CN in diffuse cloud toward galactic center SgrB2(M),” Mitsunori Araki, Shuro Takano, Yoshiaki Minami, Takahiro Oyama, Nobuhiko Kuze, Kazuhisa Kamegai, Koichi Tsukiyama, *International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Champaign-Urbana, Illinois (US), (2018.6.18–22) 口頭

「銀河系中心 Sgr B2(M)の外周部分子雲における CH_3CN の吸収線の検出」、荒木光典、高野秀路、南賢明、小山貴裕、久世信彦、亀谷和久、築山光一、分子科学討論会、福岡、2018年9月10–13日、口頭

「銀河中心 Sgr B2(M)の Envelope における有機物 CH_3CN の検出」、荒木光典、高野秀路、小山貴裕、久世信彦、亀谷和久、築山光一、日本天文学会 秋年会、兵庫県立大学、2018年9月20日、口頭

“Detection of absorption lines of CH_3CN in envelope of Sagittarius B2 (M),” M. Araki, S. Takano, Y. Minami, T. Oyama, N. Kuze, K. Kamegai, and K. Tsukiyama, *Workshop on Interstellar Matter 2018*, Hokkaido Univ. (Japan), (2018.11.14–16) 口頭

「銀河中心 Sagittarius B2(N)エンベロープにおける CH_3CN の検出」、荒木光典、高野秀路、小山貴裕、久世信彦、亀谷和久、築山光一、日本地球惑星科学連合2019、幕張、2019年5月26日、ポスター

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 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 0 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

これまでに発見された星間分子リスト 運用

https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/research_seikanlist.html

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(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。