

## 星間塵表面における分子進化の解明：素過程からのアプローチ

Chemical evolution on cosmic dust: Approach from elementary processes

課題番号：17H06087

渡部 直樹 (WATANABE, NAOKI)

北海道大学・低温科学研究所・教授



### 研究の概要（4行以内）

太陽系を含む惑星系に至る分子進化のスタートラインは、恒星・惑星誕生以前の極低温領域（分子雲：およそ10～100 K）と考えることができる。本研究では、分子雲における分子進化の鍵を握る星間塵表面反応の素過程を実験的に明らかにし、星間塵表面における分子進化の全容に初めて迫る。

研究分野：数物系科学、地球惑星科学

キーワード：地球外物質科学、星間化学物理、星間塵表面反応、表面化学

### 1. 研究開始当初の背景

太陽系に存在する多種多様な分子は、大量のガスと固体微粒子（星間塵）からなる、分子雲と呼ばれる極低温領域を起源に持つ。分子雲の初期には原子や比較的単純な分子が存在し、それらが宇宙での分子進化のスタートラインとなる。

分子の進化に重要な役割を果たす始原的な星間分子（ $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 等）や多くの有機分子の生成には、極低温の星間塵上での表面反応が不可欠である。表面反応は表面の化学組成や構造に大きく依存し、それが分子雲の化学的多様性にも繋がると考えられるが、その詳細は分かっていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、星間塵表面物質として考えられる、氷、ケイ酸塩鉱物、炭素質物質表面における化学物理素過程（図1）を実験で明らかにし、そこでの分子進化の解明を目指す。

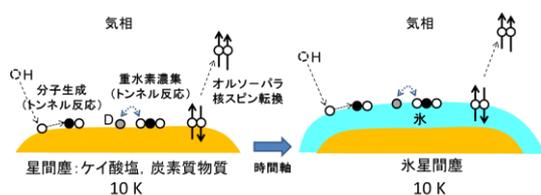


図1 分子進化を理解する鍵となる星間塵表面過程（分子生成、重水素濃集、分子の核スピン転換）。これらを様々な星間塵物質に対して調べる。

### 3. 研究の方法

本研究では、有機分子を含む多くの分子生成に関与し、極低温表面で化学反応を可能に

する量子効果が顕著に現れる水素含有分子を中心に、以下の素過程の情報を獲得する。

（1）分子生成プロセス、（2）重水素濃集プロセス、（3）分子の原子核スピン転換機構。また、得られたデータを用いた新たな分子進化モデルを提案する。

実験では、超高真空槽中の極低温基板上に各種試料表面を作製し、擬似的な星間塵表面を再現する。試料表面は電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いて評価する。（1）、（2）に関しては、赤外吸収分光法、共鳴多光子イオン化（REMPI）法、高感度質量分析器を用いて行い、（3）については、和周波発生分光法、REMPI法を用いる。極低温表面における原子・ラジカルの表面拡散係数、表面反応速度、核スピン転換のメカニズムとその速度、およびそれらの温度依存性等を求める。

### 4. これまでの成果

擬似星間塵試料作製・評価：アモルファスケイ酸塩は金属基板上にレーザーアブレーション及びRFプラズマパターニング法、アモルファス炭素質物質表面はレーザーアブレーション法、氷表面はガス蒸着法でそれぞれ作製し、各種電子顕微鏡、極低温超高真空原子間力顕微鏡などを用いて評価した。いずれも良好な試料が得られた。

#### （1）分子生成プロセス

・CO氷表面における水素原子の吸着・拡散  
温度の低い分子雲中の星間塵表面は一部CO固体で覆われていることが天文観測によって分かってきた。H原子のCO固体表面拡散に関する実験を行い、拡散の活性化エネルギー

一を測定した。その値と典型的な H 原子付加反応の反応速度を考慮すると、星間塵表面では“低温では H<sub>2</sub> 生成、10K 以上では水素付加反応が優勢になる”ことが示唆された。

・炭素質物質表面における H 原子拡散-H<sub>2</sub> 生成  
アモルファスカーボン表面での様々な温度における水素の振る舞いを調べ、H<sub>2</sub> 分子の表面脱離の活性化エネルギー等を求めた。また、H<sub>2</sub> 生成効率は氷表面ではほとんどゼロになる 20K においても高い値を示し、炭素質星間塵は比較的暖かい星間空間での H<sub>2</sub> 生成の母胎となり得ることが分かった。

・ H<sub>2</sub>S 分子生成時における反応性脱離  
H<sub>2</sub>S 分子は分子雲における硫黄の化学に大きな役割を果たすと考えられている。10K のアモルファス氷上で H + HS → H<sub>2</sub>S の反応を実験で再現した。同時に、反応の際 H<sub>2</sub>S が表面から脱離することを発見した。この脱離メカニズムは分子雲で、星間塵からガスを供給する重要な過程であり、本実験で、世界で初めて定量的に検証することに成功した。

## (2) 重水素濃集プロセス

### ・ H<sub>2</sub>S の重水素濃集過程

星間硫化水素は高度に重水素濃集している。これをうけ、H<sub>2</sub>S に関する重水素濃集実験を行った。10K の様々な構造の氷表面において H-D、D-H 置換反応が生じることを観測した。両置換反応には大きな反応速度の差は見られなかったが、H<sub>2</sub>S の重水素濃集に H-D 置換トンネル表面反応が有意に働くことを明らかにした。

## (3) 分子の原子核スピン転換機構

### ・ H<sub>2</sub>O 分子のオルソ-パラ存在度 (O/P) 比

天文観測で得られる H<sub>2</sub>O 星間分子の O/P 比の起源を知るために、パラの H<sub>2</sub>O 分子のみから生成した氷から光脱離した H<sub>2</sub>O の O/P 比を測定した。その結果、これまでの様々な H<sub>2</sub>O 氷を用いた実験と同様に O/P 比は 3 となり、天文観測で得られた星間 H<sub>2</sub>O 分子の低いオルソ-パラ比を説明するには気相反応が必要であることが強く示唆された。

### ・ H<sub>2</sub> 分子のオルソ-パラ存在度 (O/P) 比

ケイ酸塩表面における O-P 転換を観測し、転換速度を計測した。また、和周波発生分光装置を用い、物理吸着した水素分子や氷の水素結合ネットワーク中の水分子の量子力学的な運動や核スピン状態、配向構造を観測することが可能になった。物理吸着した水素分子のオルソ・パラ状態を単一分子レベルで検出することを可能とする分光法の理論を初めて提案し、極低温表面の局所構造においてオルト-パラ転換が誘起されている水素分子のその場計測を行うための分光学的基礎が確立した。

## 5. 今後の計画

研究に必要な装置はほぼ整備された。今後もこれまでの手法を用いた実験を継続し、特にケイ酸塩表面でのプロセスに注力する。分子生成に関しては、近年重要性が増しているリン (P) を含んだ分子等にも取り組む。

## 6. これまでの発表論文等

論文はすべて査読有りの国際誌。

(1) "Direct experimental evidence for markedly enhanced surface proton activity inherent to water ice", F. Kato, T. Sugimoto, Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. Lett.* in press. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c00384

(2) "Ultraviolet-photon exposure stimulates negative current conductivity in amorphous ice below 50 K", N. Watanabe, 他 4 名 *Chem. Phys. Lett.* 737, 136820 (2019)

(3) "H<sub>2</sub> Ortho.Para Spin Conversion on Inhomogeneous Grain Surfaces", K. Furuya, Y. Aikawa, T. Hama, and N. Watanabe, *Astrophys. J.* 882, 172 (11pp) (2019)

(4) "Interactions of Atomic and Molecular Hydrogen with a Diamond-like Carbon Surface: H<sub>2</sub> Formation and Desorption", M. Tsuge, N. Watanabe (最終著者), 他 3 名 *Astrophys. J.* 878, 23 (10pp) (2019)

(5) "Physico-chemical Behavior of Hydrogen Sulfide Induced by Reactions with H and D Atoms on Different Types of Ice Surfaces at Low Temperature", Y. Oba, T. Tomaru, A. Kouchi, and N. Watanabe, *Astrophys. J.* 874, 124 (8pp) (2019)

(6) "Measurements of the Activation Energies for Atomic Hydrogen Diffusion on Pure Solid CO", Y. Kimura, M. Tsuge, V. Pirronello, A. Kouchi, N. Watanabe, *Astrophys. J. Lett.* 858, L23(5pp) (2018)

(7) "The Ortho-to-para Ratio of Water Molecules Desorbed from Ice Made from Para-water Monomers at 11K", T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, *Astrophys. J. Lett.* 857, L13(6pp) (2018)

(8) "An infrared measurement of chemical desorption from interstellar ice analogues", Y. Oba, N. Watanabe (最終著者), 他 3 名 *Nature Astronomy* 2, 228-232 (2018)

上記の他、11 報 (すべて査読有り国際誌)

## 7. ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/index.html>

[https://groups.ims.ac.jp/organization/sugimoto\\_g/](https://groups.ims.ac.jp/organization/sugimoto_g/)