

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03717

研究課題名(和文) 氷星間塵内部での分子生成過程解明に向けた水素原子拡散の研究

研究課題名(英文) Experimental investigation on H-atom diffusion within ice mantles

研究代表者

柘植 雅士 (Tsuge, Masashi)

北海道大学・低温科学研究所・特任助教

研究者番号：60454211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：極低温の星間分子雲における初期分子進化過程では、氷で覆われた星間塵(氷星間塵)表面での化学反応が重要な役割を果たすことが実証されてきた。しかしながら、氷星間塵内部に取り込まれた原子・分子の、光や宇宙線を必要としない化学プロセスは明らかにされていない。本研究では氷星間塵表面に吸着した水素原子が氷内部に侵入、拡散していくかどうかを実験に基づき明らかにすることを目的とした。本研究により、氷内部に取り込まれた原子・分子が水素と反応しうることが明らかとなった。更には、水素原子による表面反応効率が著しく減少する $>20\text{K}$ の温度領域においても水素原子の関わる反応が起きることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

標準的な分子進化モデルにおいては、氷表面と氷内部が異なる相として取り扱われており、水素原子による反応は極低温($<20\text{K}$)の表面でのみ起きるとされてきた。しかしながら、本研究で見出した全く新しい反応プロセス「氷内部への水素原子侵入・拡散・反応」は、比較的高い温度($\sim 70\text{K}$)でも有効であるとともに、氷表面に吸着する原子種が氷内部における分子生成に影響を与えることを示す。新しい反応プロセスは「光や宇宙線を必要としない氷内部の分子進化プロセス」と言い換えることができ、既存の極低温分子雲における分子進化モデルに大きな変更を要請するという学術的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：In the chemical evolution processes occurring within low temperature molecular clouds, it has been demonstrated that chemical reactions on icy grain surface play significant roles. However, chemical processes within ice mantle, which do not require photons and cosmic rays, have not been investigated. In this work, we aimed at revealing whether hydrogen atoms can penetrate into ice mantles or not. We found that hydrogen atoms penetrate into amorphous solid water and react with embedded atoms or molecules. The most important finding of this work is that hydrogen reactions occur above 20K , where efficiency of surface hydrogen reactions is extremely low.

研究分野：物理化学

キーワード：水素原子拡散 分子進化 氷星間塵 星間分子雲

1. 研究開始当初の背景

宇宙空間の星間分子雲と呼ばれる領域には有機物を含む多様な分子種が存在することが天文観測により明らかになってきた。極低温 (10-100 K) 且つ、外部からの光が届かない分子雲中でのこれらの分子の生成・進化 (分子進化) には、0.1-0.5 μm 程度の大きさの微粒子 (星間塵) が反応場として重要な役割を果たしていることが示唆されており、その表面プロセスは標準的な分子進化モデル中にも取り入れられている。

分子雲が 20 K 程度以下へ冷却されると氷 (本報告書では固体の水を氷と呼ぶ) に覆われた星間塵 (氷星間塵) が生成する。氷星間塵はケイ酸塩鉱物や炭素質物質を核とし、その周囲が有機物で覆われ、さらにその外面をアモルファス氷で覆われていると考えられている (図 1)。近年、その氷表面上における H 原子の吸着・拡散過程、それに伴う水素分子 (H₂) 生成過程、さらには有機物への水素付加反応等が実験に基づき実証されてきた。すなわち、氷星間塵表面に吸着し露出されている分子の分子進化過程が明らかとなってきた。

いっぽうで、氷星間塵の内部に取り込まれた物質の分子進化は明らかになっていない。光の届かない分子雲深部においては、氷内を拡散した水素原子のみが内部物質の分子進化に影響を与えうると考えられる。

H 原子が 0.1 μm 程度の大きさの星間塵に衝突する頻度は 1 日から数日に 1 回程度と非常に低いため、表面の H 原子被覆率は非常に小さい。したがって、表面に吸着した H 原子は化学反応に先立って十分長い時間表面に滞在すると考えられている。星間塵を覆うアモルファス氷は多孔質であり、H 原子が氷内部へ侵入することが十分考えられる。星間塵内部物質が化学進化しうるかどうかを議論すること、さらにはモデル化していくために、H 原子の氷内拡散を実験的に検証する必要があった。

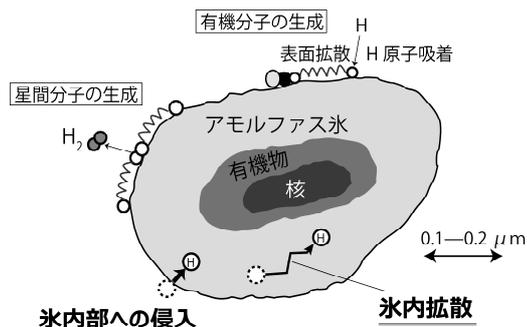


図 1: 氷星間塵の模式図。氷表面における H₂ (星間分子) や有機分子の生成過程等が実証されてきたが、H 原子の「氷内部への侵入」及び「氷内拡散」は未解明である。

2. 研究の目的

本研究では氷内部の H 原子拡散を研究するための実験手法を確立し、H 原子拡散の機構を明らかにすることを目的とした。より具体的には以下の通りである。

- (1) 実験手法の確立: 氷中の H 原子拡散現象を非破壊的にその場観察する実験手法を確立する。詳細を次項に述べるように、検出のための基質及び氷薄膜を低温基板上に準備し、その表面上に H 原子を蒸着して、氷薄膜を透過してくる H 原子を基質の変化として赤外分光法により検出する。
- (2) H 原子拡散機構: 低温表面における H 原子の拡散は、熱的にポテンシャルバリアを乗り越える hopping 機構、もしくは、量子トンネル効果によりバリアを透過する機構により進行することが知られており、氷中の拡散についても同様に考えることができる。本研究を通じて、氷中での支配的拡散機構を明らかにする。

3. 研究の方法

10⁻⁸ Pa まで到達可能な超高真空槽中に Al 基板を設置し、ヘリウム冷凍機により任意の温度 (~10 K) まで冷却する。低エネルギーの水素原子を水素原子源から冷却用アルミパイプを通して導入する。基板表面の状態をフーリエ変換赤外吸収分光計 (FTIR) により観測する。

実験は以下の手順により行った (実験の概念図を図 2 に示した)。

- (1) 冷却した基板の上に H 原子との反応が確認されている基質 (図中では実際に研究で用いた CO 分子を示した) を蒸着させる。
- (2) H₂O ガスを導入し、基質の上にアモルファス氷を作製する。
- (3) 水素原子源により生成された H 原子 (flux ~ 1 × 10¹⁴ atoms cm⁻² s⁻¹) を氷上に照射する。氷中に侵入・拡散して基質へ達した H 原子は基質と化学反応を起こす。
- (4) H 原子照射中の赤外吸収スペクトルの経時変化を測定する。

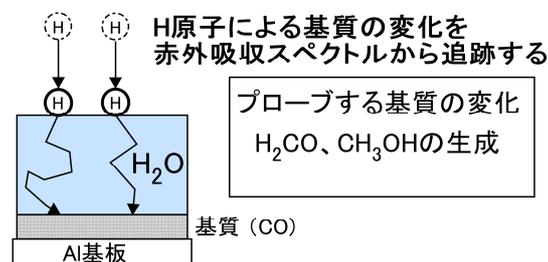


図 2: 実験の概念図

4. 研究成果

図3 (A) に 20 K に保たれた CO 氷及び層状氷 (CO 上に ASW を蒸着したもの) へ H 原子を 180 分間照射した際の赤外吸収スペクトル変化を示した。照射後の赤外吸収スペクトルから照射前のスペクトルを差し引いたものであり、上向きの吸収は増加 (生成) を示し、下向きの吸収は減少を示す。層状氷では、 H_2CO に由来する赤外吸収線が 1724、1502、1247 cm^{-1} に観測され、 CH_3OH に由来するものが 1031 cm^{-1} に観測されるとともに、CO (2153 cm^{-1}) の減少が明瞭に観測された。この結果とは対照的に、CO 氷への H 原子照射では極微量の H_2CO 生成のみが見られた。後者の結果はこれまでに報告されているもの (引用文献、) と一致した。

図3 (B) に層状氷に対する H 原子照射時の CO、 H_2CO 、 CH_3OH 柱密度の経時変化をプロットした。観測された経時変化は 15 K 以下の H_2O -CO 混合氷に対して観測されたもの (引用文献) と類似しており、CO への逐次水素化反応 $\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}/\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ が起きていることが示唆される。同様の実験を基板温度 10-70 K の範囲で行ったところ、20 K において反応効率が最も高くなること、70 K という比較的高温の条件下でも H_2CO が生成することが確認された。層状氷におけるアモルファス氷の厚みを変化させた実験では、アモルファス氷の厚みが 1 ML (1ML = 1 分子層) から 10ML に増えるにつれて反応効率が向上し、10 ML から 70 ML (実験を行った最も分厚いサンプル) の間で高い反応効率を示した。本結果は CO 分子がアモルファス氷により十分覆われること (CO 分子が氷内部に存在している場合) に逐次水素化反応が活性化することを示す。反応速度の遅い CO への水素付加反応が観測されたこと、及び、比較的厚いアモルファス氷を用いた時に反応効率が向上したことは、氷内部に水素原子が長時間留まるような特異的な反応環境が実現されていることを意味する。

本研究と同様の着眼点・手法で行われた研究結果が 2019 年に報告され、H 原子の侵入は無視できるほど小さいと結論されている (引用文献)。の著者らは 10 K という低い温度、及び、<10 ML という薄いアモルファス氷を用いて実験をしていたために、より高温及び厚いアモルファス氷において誘起される高効率の反応を見いだすことが出来なかったものと考えられる。

氷内部における水素原子拡散の機構 (熱拡散 or トンネル拡散) を調べることを目的として、重水素原子 (D 原子) を用いた実験を行った (トンネル拡散では大きな同位体効果が期待される)。基質として CO を用いた場合、 $\text{CO} + \text{H}$ 及び $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}$ のトンネル反応に大きな同位体効果があるため、拡散機構を議論することが難しい。そこで、基質として O_2 を用い、反応障壁無しで生成する H_2O_2 及び D_2O_2 の生成速度を比較した。その結果、両者の生成速度に大きな同位体効果は見られず、H (D) 原子拡散は熱拡散機構 (hopping 機構) に従って起きていると結論した。

以上の研究成果は 2020 年に *Astrophysical Journal* へ発表した (引用文献)。本研究成果において特筆すべき点は、>20 K という水素原子の表面反応の効率が著しく落ちる温度領域においても、氷内部では水素原子の関わる反応が起きうるという点である。更には、氷表面に吸着する他の原子種が氷内部における分子生成に影響を与えうることも示唆する。本研究で見いだされた新しい反応プロセスは「光や宇宙線を必要としない氷内部の分子進化プロセス」と言い換えることができ、既存の極低温分子雲における分子進化モデルに大きな変更を要請するものである。新プロセスの重要性を評価し、分子進化モデルに組み込むためには、水素原子の氷内部への侵入確率、氷内部での拡散障壁といった定量的情報を得ることが必要である。特に、水素原子の氷内部での拡散を実時間で追跡するためにはミリ秒オーダーの時間分解能が求められるため、今後、実験手法の改良を進めていく。

<引用文献>

- N. Watanabe, A. Nagaoka, T. Shiraki, and A. Kouchi, *Astrophys. J.* 616, 638 (2004).
- H. Hidaka, A. Kouchi, and N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* 126, 204707 (2007).
- G. W. Fuchs, H. M. Cuppen, S. Ioppolo, et al. *Astron. Astrophys.* 505, 629 (2004).
- M. Minissale, T. Nguyen, and F. Delieu, *Astron. Astrophys.* 622, A148 (2019).
- M. Tsuge, H. Hidaka, A. Kouchi, and N. Watanabe, *Astrophys. J.* 900, 187 (2020).

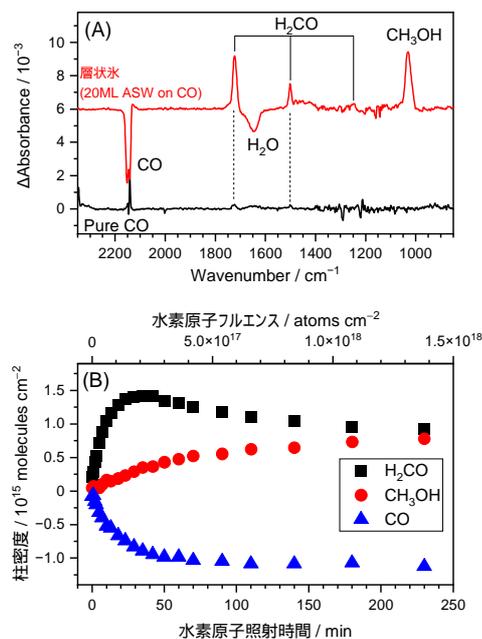


図3 : (A) 180 分間の H 原子照射による赤外吸収スペクトルの変化。CO 氷の結果を黒線、層状氷 (CO 上に ASW を蒸着したもの) の結果を赤線で示した。H 原子照射時の基板温度は 20 K とした。CO、 H_2CO 、 CH_3OH 、 H_2O に由来する赤外吸収線を図中に示した。(B) 層状氷に対する H 原子照射実験において赤外吸収スペクトルから見積もられた CO、 H_2CO 、 CH_3OH 柱密度の時間変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sundararajan Pavithraa, Tsuge Masashi, Baba Masaaki, Sakurai Hidehiro, Lee Yuan-Pern	4. 巻 151
2. 論文標題 Infrared spectrum of hydrogenated corannulene rim-HC20H10 isolated in solid para-hydrogen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 044304 ~ 044304
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5111169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Tsuge Masashi, Hama Tetsuya, Kimura Yuki, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	4. 巻 878
2. 論文標題 Interactions of Atomic and Molecular Hydrogen with a Diamond-like Carbon Surface: H ₂ Formation and Desorption	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 23 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ab1e4e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Naoki, Tsuge Masashi	4. 巻 89
2. 論文標題 Experimental Approach to Physicochemical Hydrogen Processes on Cosmic Ice Dust	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051015 ~ 051015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tsuge Masashi, Chen Yu-Hsuan, Lee Yuan-Pern	4. 巻 124
2. 論文標題 Infrared Spectra of Isomers of Protonated Aniline in Solid para-Hydrogen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2253 ~ 2263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kanaoka Ayumi, Tohyama Hiromi, Kunishige Sachi, Katori Toshiharu, Nishiyama Akiko, Misono Masatoshi, Nakayama Naofumi, Sakurai Hidehiro, Tsuge Masashi, Baba Masaaki	4. 巻 151
2. 論文標題 Electronic and vibrational structure in the S0 and S1 states of corannulene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 234305 ~ 234305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5129852	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuge Masashi, Rasanen Markku, Khriachtchev Leonid	4. 巻 739
2. 論文標題 Thermal decomposition of the HXeCl...H2O complex in solid xenon: Experimental characterization of the two-body decomposition channel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 136987 ~ 136987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2019.136987	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuge Masashi, Lai Chia-Peng, Lee Yuan-Pern	4. 巻 149
2. 論文標題 Infrared spectra of 3-hydroxy-(1H)-pyridinium cation and 3-hydroxy-(1H)-pyridinyl radical isolated in solid para-hydrogen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 014306 ~ 014306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5038363	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sundararajan Pavithraa, Tsuge Masashi, Baba Masaaki, Lee Yuan-Pern	4. 巻 2
2. 論文標題 Infrared Spectrum of Protonated Corannulene H+C20H10 in Solid para-Hydrogen and its Potential Contribution to Interstellar Unidentified Infrared Bands	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry	6. 最初と最後の頁 1001 ~ 1010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsearthspacechem.8b00089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mendez Vega Enrique, Maehara Mika, Raut Akshay Hemant, Mieres Perez Joel, Tsuge Masashi, Lee Yuan Pern, Sander Wolfram	4. 巻 24
2. 論文標題 Activation of Molecular Hydrogen by Arylcarbenes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry A European Journal	6. 最初と最後の頁 18801 ~ 18808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201804657	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuge Masashi, Chen Yu-Hsuan, Lee Yuan-Pern	4. 巻 124
2. 論文標題 Infrared Spectra of Monohydrogenated Aniline, ortho- and para-HC6H5NH2, Generated in Solid para-Hydrogen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7500 ~ 7510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c06079	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Leicht Daniel, Rittgers Brandon M., Douberly Gary E., Wagner J. Philipp, McDonald David C., Mauney Daniel T., Tsuge Masashi, Lee Yuan-Pern, Duncan Michael A.	4. 巻 153
2. 論文標題 Infrared spectroscopy of H+(CO)2 in the gas phase and in para-hydrogen matrices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084305 ~ 084305
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0019731	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tsuge Masashi, Nguyen Thanh, Oba Yasuhiro, Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	4. 巻 760
2. 論文標題 UV-ray irradiation never causes amorphization of crystalline CO2: A transmission electron microscopy study	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137999 ~ 137999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2020.137999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuge Masashi、Hidaka Hiroshi、Kouchi Akira、Watanabe Naoki	4. 巻 900
2. 論文標題 Diffusive Hydrogenation Reactions of CO Embedded in Amorphous Solid Water at Elevated Temperatures ~70 K	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 187 ~ 187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/abab9b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuge Masashi、Watanabe Naoki	4. 巻 54
2. 論文標題 Behavior of Hydroxyl Radicals on Water Ice at Low Temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Accounts of Chemical Research	6. 最初と最後の頁 471 ~ 480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.accounts.0c00634	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsuge M.、Namiyoshi T.、Furuya K.、Yamazaki T.、Kouchi A.、Watanabe N.	4. 巻 908
2. 論文標題 Rapid Ortho-to-para Nuclear Spin Conversion of H ₂ on a Silicate Dust Surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 234 ~ 234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/abd9c0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Tsuge Masashi、Hama Tetsuya、Kimura Yuki、Kouchi Akira、Watanabe Naoki
2. 発表標題 H ₂ formation on a low-temperature diamondlike carbon surface
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Tsuge Masashi、Lee Yuan-Pern	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier Science Publishing Co Inc	5. 総ページ数 -
3. 書名 Chapter 5 "Spectroscopy of molecules confined in solid para-hydrogen" in book "Molecular and Laser Spectroscopy".	

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------