

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01139

研究課題名(和文) 氷星間塵内部における新たな反応過程：原子の侵入・拡散・反応

研究課題名(英文) A new type of chemical reaction within icy grains

研究代表者

柘植 雅士 (Masashi, Tsuge)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60454211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：極低温の星間分子雲において原子や単純な分子から複雑な分子が生成される初期化学進化過程では、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知られている。研究代表者らは2020年度までに「氷内部へ水素原子が侵入すること」を見出した。そこで本研究では水素原子の侵入深度の氷構造依存性を明らかにし、他の原子種が同様に氷内部へ侵入することが可能かどうか調べることを目的とした。本研究により、多孔質の非晶質氷では30 nm以上、星間分子雲で重要な無孔性の氷では2-3 nm程度の深さまで水素原子が侵入することがわかった。また、炭素原子が氷表面を拡散し、氷内部へ侵入しうることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

星間分子雲内での標準的な化学進化モデルでは、氷表面に吸着する原子種は氷内部における分子生成に影響を与えないとされてきた。我々が見出した「氷内部への原子の侵入」という全く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。本研究で、一部の炭素原子は極低温の条件下でも氷表面を動き回ることが明らかした。本発見は、氷微粒子上で炭素原子が様々な分子種と化学反応を起こし大きな有機分子を生成しうることを示唆しており、宇宙における複雑有機分子形成メカニズムの解明に大きく寄与する。

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. Recently, we found that hydrogen atoms can penetrate into ice mantles and, therefore, they can induce chemical processes without photons and cosmic rays. The aims of this work were as follows: One is to quantify the penetration depths of H-atoms into porous and nonporous amorphous solid water (ASW). The other is to investigate whether atoms other than hydrogen can penetrate into ice or not. We found that hydrogen atoms penetrate more than 30 nm into porous-ASW and 2-3 nm into nonporous-ASW, where the latter type of ASW is considered relevant to molecular cloud conditions. Carbon atoms were found to diffuse on the surface of ASW at temperatures 20-40 K, indicating that they can penetrate into ASW through cracks.

研究分野：物理化学

キーワード：原子拡散 化学進化 氷星間塵 星間分子雲 炭素原子

### 1. 研究開始当初の背景

星間分子雲(以下、分子雲)と呼ばれる領域には有機物を含む多種多様な分子が存在することが、天文学的観測により明らかとなってきた。分子雲には 0.1-0.5 μm 程度の大きさの微粒子(星間塵)が存在し、光や宇宙線の届かない極低温(～10 K)の領域を形作っている。このような環境下で原子から複雑な分子が形成されていく過程は化学進化と呼ばれ、その後誕生する惑星系における固体物質組成の初期条件を決める重要なステップである。氷で覆われた星間塵(氷星間塵)の表面における化学反応の重要性が実験に基づき実証され、標準的な化学進化モデルにも取り入れられている。複雑な有機分子生成までを説明可能な化学進化モデル構築のためには、氷内部反応に対しても実験研究を展開していく必要がある。しかしながら、氷内部で有効な反応過程を検証するための実験手法は確立されていない。

極低温の分子雲において、ケイ酸塩鉱物や炭素質物質を核とする星間塵は、水を主成分とするアモルファス相の氷に覆われている(図1)。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、表面に吸着した原子種の氷内部への侵入は考慮されていない。従って、水素原子による反応は極低温(<20 K)の表面でのみ起きるとされてきた。しかしながら、代表者らが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(～70 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[1]。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化学進化モデルに大きな変更を要請するものである。

分子雲の重力収縮に伴い生成する温度の高い領域(50-100 K)では、ラジカル種の熱拡散による二分子反応が進行して複雑な有機分子等を生じる。ラジカル種は光や宇宙線により生成するとされてきたが、原子種による氷内部反応はラジカル種の生成源となるため、二分子反応がこれまで考えられていた以上に活発であることを示唆する。従って、幅広い温度範囲で重要な役割を果たしうる「原子の侵入・拡散・反応過程」への理解を深めていく必要がある。

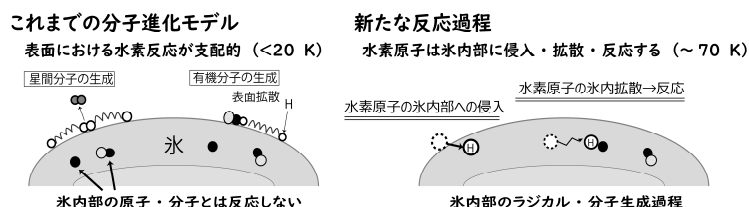


図1:氷星間塵上での分子進化モデル、及び、代表者らが見出した全く新しい反応過程

### 2. 研究の目的

本研究では、分子雲条件下の様々な分子生成に関する氷内部反応を定量的な実験で調べ、反応経路、反応生成物、生成可能温度などの知見を得る。取得された結果をもとに、従来の化学進化モデルへの影響を評価する。具体的な目的を以下のように定めた。

(1)氷内部水素原子反応の氷構造依存性:アモルファス氷は生成過程、温度条件により様々な構造・密度をとる。実在条件(分子雲中)での反応機構の有効性を評価するために、水素原子の拡散が氷の構造や密度に応じてどのように変化するかを明らかにする。

(2)氷内部水素原子反応の網羅的探査:氷星間塵中に存在すると考えられる種々の分子をアモルファス氷内に閉じ込め、水素原子との反応を追跡する。網羅的な探査を行うことで、分子の化学的特徴と反応効率を関連付けて理解する。

(3)他の原子種による反応の検証:分子雲中には炭素、窒素、酸素原子などが豊富に存在し、氷星間塵に吸着する。これらの原子の氷内部への侵入・拡散・反応を検証する。

### 3. 研究の方法

本研究費によりリサーチグレード FTIR を導入した。Rapid Scan 機能により 10-100 ミリ秒の時間分解能で高い S/N 比の赤外吸収スペクトルを測定できるようにすることを特に念頭において Thermofisher 社の iS50R を選定した。本 FTIR により超高真空チャンパー中の氷試料の測定を行うために新たに光学系を設計した。前述の目的を達成するために、以下に示す方法を採用した。

(1)水素原子反応の氷構造依存性:H<sub>2</sub>O 分子の基板への蒸着速度・温度を変化させることで、その構造・密度をコントロールする。基板温度 10 K で作製した多孔質アモルファス氷(p-ASW)及び 110 K で作製した無孔性アモルファス氷(np-ASW)を用いた。後者の試料では氷作製時に 110 K という高い温度を必要とする。そこで本研究ではプローブ分子として蒸気圧の低い芳香族分子(ベンゼン、ナフタレン)を含むアモルファス氷を試料として用いた。

(2)氷内部水素原子反応の網羅的探査:(1)で使用するベンゼン、ナフタレンのほか、O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、HCOOH などの分子を対象とした実験を行った。

(3)他の原子種による反応の検証:他の研究費により導入した炭素原子源を用いて氷表面に炭素原子を蒸着し、その氷表面での振る舞いをレーザーを用いた分析手法により調べた。

#### 4. 研究成果

##### 【水素原子反応の水構造依存性[2]】

図 2(A) に多孔質のベンゼン・水混合氷 ( $C_6H_6/H_2O = 1/70$ ) に  $1 \times 10^{18}$  atoms  $cm^{-2}$  の水素原子を照射した効果を示す赤外差スペクトルを示す。差スペクトルとは水素原子の照射前後のスペクトルの差分を取ったものであり、上向きのピークは生成物、下向きのピークは反応物の消費を意味する。図中に示したようにベンゼン ( $C_6H_6$ ) の消費に伴い、シクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ) の生成がみられた。 $C_6H_{12}$  の生成は逐次水素付加反応、 $C_6H_6 + 6H \rightarrow C_6H_{12}$ 、によるものである。反応中間体である  $C_6H_{10}$  と思われるピークも僅かながら観測されたが、反応した  $C_6H_6$  のほぼ全量が  $C_6H_{12}$  に変換されたとと言える。本結果は、 $C_6H_6$  のアモルファス固体への水素原子照射の結果と一致した[3]。

水素原子照射で反応する  $C_6H_6$  の割合は氷の厚みによらず約 26% であった (図 2 (B))。この割合は、p-ASW 中で水素と反応しうる  $C_6H_6$  の存在量に対応している。p-ASW 中では、 $C_6H_6$  は完全に  $H_2O$  分子に囲まれた状態、もしくは p-ASW の表面 (試料表面もしくはクラックの表面) に存在すると考えられ、後者の反応性がより高いと予測される。また、反応割合が氷の厚みによらないということは、水素原子が >50 分子層 (1 分子層  $\sim 0.3$  nm) 以上の深さまで到達することを意味している。

np-ASW 試料について同様の実験を行うと、ベンゼンの消費率は氷の厚さが増すにつれて減少することがわかった。水素原子と反応しうる  $C_6H_6$  の割合が p-ASW と同等だとすると、水素原子は 6-7 分子層の深さまで到達することになる。

np-ASW 試料ではクラック表面が存在しないため、反応性  $C_6H_6$  の割合は p-ASW に比べて低くなる。したがって、6-7 分子層は実験から見積もることのできる下限値となる。

##### 【他の分子と水素原子の反応】

ベンゼン・水混合氷に対する実験と同様の実験をナフタレン・水混合氷 (p-ASW) に対して行ったところ、ベンゼンがシクロヘキサンに変換される速度に比べ、ナフタレン ( $C_{10}H_8$ ) がデカヒドロナフタレン ( $C_{10}H_{18}$ ) に変換される速度のほうが速いことがわかった[2]。この傾向を理解するために、反応の律速段階であると考えられる第一段階の水素付加反応、すなわち、 $C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_7$  及び  $C_{10}H_8 + H \rightarrow C_{10}H_9$  について量子化学計算を行った。B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルの計算では、前者の反応障壁が 18.7 kJ/mol、後者が 14.2 kJ/mol という結果が得られ、ナフタレンの反応がベンゼンに比べて速いことと整合的であった。さらに大きな芳香族化合物 (多環芳香族炭化水素、PAH) と水素原子の反応について知見を得るため、ピレン ( $C_{16}H_{10}$ )、オバレン ( $C_{32}H_{14}$ ) についても同様の計算を行った。その結果、第一段階の水素付加反応の反応障壁は分子のサイズが大きくなるにつれて低くなっていくことがわかった。本計算結果、及び、ベンゼン・ナフタレンが効率よく水素化することから、氷内部に取り込まれた PAH は侵入してくる水素原子と反応し、水素過剰な PAH (superhydrogenated PAH) に変換されうると示唆される。

##### 【炭素原子の振る舞い】

これまで水素原子について得られた知見を炭素原子に拡張することを試みた。研究開始時点では、炭素原子は氷表面に強く吸着 (化学吸着) して低温条件下で表面を拡散することは無い、と考えられていた。研究代表者らが開発を続けてきた、レーザーを用いた氷表面ラジカルの検出法 (PSD-REMPI 法) を炭素原子に適用することで、一部の炭素原子は弱く吸着 (物理吸着) しており、拡散しうることが見出された。さらに、氷表面拡散の活性化エネルギーを決定した。この結果から、星間分子雲条件下では 22 K 程度で炭素原子拡散が誘起されることがわかった。すなわち、炭素原子は氷表面上の欠陥から氷内部に侵入しうるほか、他の分子種との反応を通じて分子骨格の成長を伴う化学進化が進行することが示唆された[4]。

<引用文献>

- [1] M. Tsuge et al., *Astrophys. J.* 900, 187 (2020).
- [2] M. Tsuge et al., *Astrophys. J.* 933, 133 (2022).
- [3] T. Hama et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3843 (2014).
- [4] M. Tsuge et al., *Nat. Astron.* 7, 1351 (2023).

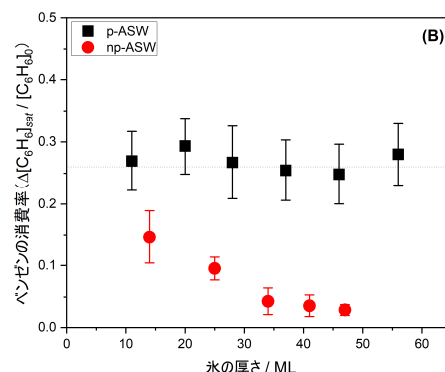
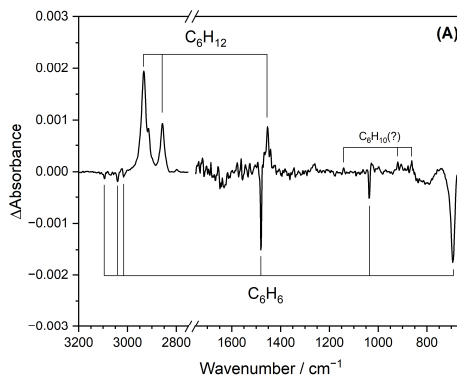


図 2: (A) 多孔質  $C_6H_6/H_2O$  混合氷に対する水素原子照射の効果を表す赤外差スペクトル。 (B) ベンゼン含有多孔質氷 (p-ASW) 及び無孔性氷 (np-ASW) 試料におけるベンゼン消費率の水厚み依存性

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tsuge Masashi, Molpeceres German, Aikawa Yuri, Watanabe Naoki	4. 巻 7
2. 論文標題 Surface diffusion of carbon atoms as a driver of interstellar organic chemistry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nature Astronomy	6. 最初と最後の頁 1351 ~ 1358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41550-023-02071-0	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 99
2. 論文標題 Radical reactions on interstellar icy dust grains: Experimental investigations of elementary processes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Proceedings of the Japan Academy, Series B	6. 最初と最後の頁 103 ~ 130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2183/pjab.99.008	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 -
1. 著者名 Tsuge Masashi, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	4. 巻 933
2. 論文標題 Penetration of Nonenergetic Hydrogen Atoms into Amorphous Solid Water and their Reaction with Embedded Benzene and Naphthalene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 138 ~ 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ac752e	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 -
1. 著者名 Weber Isabelle, Tsuge Masashi, Sundararajan Pavithraa, Baba Masaaki, Sakurai Hidehiro, Lee Yuan-Pern	4. 巻 126
2. 論文標題 Infrared and Laser-Induced Fluorescence Spectra of Sumanene Isolated in Solid para-Hydrogen	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5283 ~ 5293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.2c02906	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 Joshi Prasad Ramesh, Tsuge Masashi, Tseng Chih-Yu, Lee Yuan-Pern	4. 巻 25
2. 論文標題 Infrared spectra of isoquinolinium (iso-C9H7NH+) and isoquinolinyl radicals (iso-C9H7NH and 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- and 8-iso-HC9H7N) isolated in solid para-hydrogen	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 11934 ~ 11950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CP00246B	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, Kouchi Akira, Watanabe Naoki	4. 巻 923
2. 論文標題 Measurements of Ortho-to-para Nuclear Spin Conversion of H2 on Low-temperature Carbonaceous Grain Analogs: Diamond-like Carbon and Graphite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 71 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ac2a33	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 Hoshina Kennosuke, Shirota Tatsuro, Tsuge Masashi	4. 巻 125
2. 論文標題 Two-Body Metastable Dissociation of n-Pentane and n-Hexane Triplet Dications in Intense Femtosecond-Laser Fields	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 9508 ~ 9517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.1c06567	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 Kouchi Akira, Tsuge Masashi, Hama Tetsuya, Oba Yasuhiro, Okuzumi Satoshi, Sirono Sin-iti, Momose Munetake, Nakatani Naoki, Furuya Kenji, Shimonishi Takashi, Yamazaki Tomoya, Hidaka Hiroshi, Kimura Yuki, Murata Ken-ichiro, Fujita Kazuyuki, Nakatsubo Shunichi, Tachibana Shogo, Watanabe Naoki	4. 巻 918
2. 論文標題 Transmission Electron Microscopy Study of the Morphology of Ices Composed of H2O, CO2, and CO on Refractory Grains	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Astrophysical Journal	6. 最初と最後の頁 45 ~ 45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3847/1538-4357/ac0ae6	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14件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 Tsuge Masashi、Kouchi Akira、Watanabe Naoki
2. 発表標題 Energy dissipation upon the ortho-to-para conversion of H <sub>2</sub> on low temperature interstellar grain surfaces: Amorphous silicate, diamond-like carbon, and amorphous solid water
3. 学会等名 2023 Kavli-IAU Astrochemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tsuge Masashi、Kouchi Akira、Watanabe Naoki
2. 発表標題 Penetration of nonenergetic hydrogen atoms into amorphous solid water and their reactions with embedded molecules
3. 学会等名 2023 Kavli-IAU Astrochemistry Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tsuge Masashi、Watanabe Naoki
2. 発表標題 Experimental investigations on the behavior of free radicals on the surface of icy grain analogues
3. 学会等名 International Conference on Key Intermediates in Atmospheric Chemistry and Astrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tsuge Masashi、Molpeceres German、Aikawa Yuri、Watanabe Naoki
2. 発表標題 Experimental Investigations on the Behavior of Carbon Atoms on Amorphous Solid Water
3. 学会等名 Laboratory Astrophysics Workshop (ICE 2024) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Masashi Tsgue
2. 発表標題 Diffusive hydrogenation of molecules embedded in amorphous solid water
3. 学会等名 Symposium on Next Generation Astrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Prasad Ramesh Joshi, Masashi Tsuge, Chih-Yu Tseng, Yuan-Pern Lee
2. 発表標題 Production of isoquinolinium (iso-C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NH <sup>+</sup> ) and isoquinolinyl radical (iso-C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NH, 1-iso-HC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N, and 3- to 8-iso-HC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N) in solid para-hydrogen
3. 学会等名 The 6th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柘植雅士、香内晃、渡部直樹
2. 発表標題 星間塵表面における水素分子のオルソ パラ転換過程
3. 学会等名 第16回分子科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Tsuge, Akira Kouchi, Naoki Watanabe
2. 発表標題 Ortho-to-para Nuclear Spin Conversion of H <sub>2</sub> on Bare Interstellar Dust Analogs: Amorphous-silicate, Diamond-like Carbon, and Graphite
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柘植雅士, 香内晃, 渡部直樹
2. 発表標題 模擬星間塵表面における水素分子の核スピン転換過程: 表面フォノンによるエネルギー散逸
3. 学会等名 原子衝突学会第 47 回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Tsuge
2. 発表標題 Experimental studies on the behavior of hydrogen on bare grain surfaces and within icy grains
3. 学会等名 Chemistry and Physics at Low Temperatures (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Tsuge, A. Kouchi, T. Hama, Y. Oba, S. Okuzumi, S.-i. Sirono, M. Momose, N. Nakatani, K. Furuya, T. Shimonishi, T. Yamazaki, H. Hidaka, Y. Kimura, K.-i. Murata, S. Tachibana, N. Watanabe
2. 発表標題 Icy grains are not spherical nor ellipsoidal
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tsuge, T. Namiyoshi, K. Furuya, A. Kouchi, N. Watanabe
2. 発表標題 Ortho-to-para nuclear spin conversion of H <sub>2</sub> on interstellar bare grain analogues
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 M. Tsuge, H. Hidaka, A. Kouchi, N. Watanabe
2. 発表標題 Diffusive hydrogenation of CO embedded in amorphous solid water at temperature up to 70 K
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Tsuge
2. 発表標題 Experimental studies on the behavior of hydrogen on bare grain surfaces
3. 学会等名 Astrochemical Frontiers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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

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1件

国際研究集会 The 7th Asian Workshop on Molecular Spectroscopy	開催年 2023年 ~ 2023年
--	----------------------

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		
その他の国・地域	国立陽明交通大学 (台湾)		