

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成27年度研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年3月13日現在

星間塵表面での分子進化と新しい同位体分別機構

Mechanisms of formation and isotope fractionation
of interstellar molecules on cosmic dust

課題番号：24224012

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

星間分子雲における分子生成・進化・同位体分別（化学進化）を明らかにすることは、太陽系の物質起源を研究するうえで重要である。化学進化の鍵を握る極低温下における星間塵表面でのトンネル反応による分子生成、同位体分別プロセスを定量的に実験で調べ、分子雲での星間塵による化学進化機構を包括的に解明することを目指す。

研究分野：数物系科学、地球惑星科学

キーワード：地球外物質化学、星間塵表面反応

1. 研究開始当初の背景

10 K 程度の極低温の星間分子雲では、原子は化学反応を経て時間とともに複雑な分子へと変化していく（化学進化）。星間分子雲における分子生成・進化・同位体分別を明らかにすることは、太陽系に存在する物質の起源を理解するために重要である。従来、化学進化の研究は気相反応を中心におこなわれてきたが、近年になって、宇宙に豊富に存在する分子（ H_2 , H_2O , CO_2 ）や有機分子は気相反応では生成が困難で、宇宙に浮かぶ固体微粒子（星間塵）表面での反応が分子生成の鍵を握ると考えられるようになった。

我々は、分子雲中の星間塵表面で生じる、光やイオンを必要としない極低温特有の原子トンネル反応が、 H_2 , H_2O , CO_2 や有機分子の生成にきわめて重要な役割を果たしていることを、世界に先駆けて実験的に明らかにした。また、最近では星間塵表面トンネル反応が同位体分別にも非常に有効であることを見いだした。これらの研究に触発され、星間塵表面反応に関する研究の気運は世界的に高まっている。

2. 研究の目的

本研究では、基本的な星間分子種（ H_2 や H_2O 等）および有機分子の生成・同位体分別に関わる、極低温星間塵物質（アモルファス氷）表面におけるトンネル反応の素過程を明らかにし、これまでの成果とあわせて、分子雲での星間塵表面反応による分子進化を包括的に解明することを目指す。以下に具体的に列挙する。

(1) 分子生成過程の解明

- ①基本原子の表面数密度測定と表面拡散の活性化エネルギー測定
- ②星間塵表面反応による水分子生成メカニズムの全容解明
- ③反応生成物のエネルギー状態、核スピン状態の測定

(2) 同位体分別機構の解明

- ①水分子の重水素化表面反応：付加反応、置換反応の有無、反応速度を測定し、分子雲での有効性を検証する
- ②メタン、アンモニア、その他炭化水素の重水素化表面反応の実験

3. 研究の方法

表面反応実験では、超高真空下（ $\sim 10^{-10}$ Torr）で 10 K 程度に冷却した氷表面に分子（反応物）を蒸着し、そこに低温の原子・ラジカルビームを照射する。照射中、表面上の分子組成の時間変化をフーリエ変換型赤外分光計で測定し反応速度を得る。また、原子の表面拡散実験およびエネルギー・核スピン状態の測定には、光刺激脱離および分光用レーザーシステムを用いた。

4. これまでの成果

☆ 水素（H）, 重水素（D）原子の氷表面拡散メカニズムの解明

アモルファス氷表面における H, D 原子の拡散定数を求めることに成功し、これらの原子は極低温（8-10 K）においても速やかに表面拡散することがわかった。本研究で得られ

た拡散定数は、分子雲における H₂ 分子の存在度や他の有機分子生成を定量的に説明することができ、天文学的な価値が極めて高い。また、拡散定数の水素同位体依存性は非常に小さく、実験で観測された拡散がトンネル拡散ではなく、熱的拡散であることが示された。この研究は学際的側面が強く、水素の化学物理素過程として化学、物理の分野でも注目されている。

☆ 水分子生成メカニズムの全容解明

星間塵表面において考えられる水分子生成過程を図 1 に示す。もっとも単純な反応(1)+(2)はラジカル反応なので、活性化エネルギーが無い場合、この反応経路は問題なく進む。本研究は、高い活性化エネルギーを持つ水分子生成反応：反応(3)および(7)を実験的に調べ、これらが、10 K 表面でもトンネル反応により効率よく進むことを明らかにした。反応(5)、(6)については我々が過去にその反応速度が調べており、本研究で、星間塵表面反応における水分子生成経路はトンネル反応を含む図中すべての反応が有効であることが実証された。

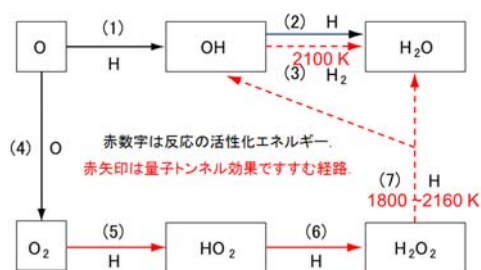


図 1 宇宙における H₂O 生成経路

☆ アモルファス氷上での H₂ 分子の核スピン状態の測定

星間塵表面で生成した H₂ 分子が、どのような核スピン状態で脱離するかを調べることは、H₂ 分子の天文観測結果を解釈する上で重要なだけでなく、分子雲の気相における重水素濃集の初期過程を理解するためにも不可欠である。本研究では、氷表面での核スピン状態の変化速度やその表面温度依存性を明らかにした。核スピン状態の変化は 10 分程度で速やかに進み、温度が 15K 程度でもっとも変化速度が大きくなることが明らかになった。実際の星間塵では、表面温度と表面滞在時間により気相脱離時の核スピン状態は大きく異なることが示唆された。

4. 水分子、その他分子の星間塵表面反応による重水素濃集プロセス

本研究では H₂O, CH₄, NH₃, CH₃NH₂, 鎖状炭化水素等の重水素化反応を調べた。その結果、分子は以下の 3 つのケースに分類でき

ることが分かった。

(A) H-D 置換反応 (分子中 H 原子が D に置換) は効率よく起こるが D-H 置換 (逆過程) は非常に遅い。

(B) H-D 置換反応も D-H 置換反応も同程度の反応速度で起こる。

(C) 置換反応はおこらず、重水素体は D 原子の付加反応のみで生じる。

(A) に該当する分子は 10% 超の高度な濃集が星間塵表面反応で可能となり、以下 (B)、(C) と期待される濃集度は下がる。

また、分子の官能基によって H-D 置換反応の起こりやすさが全く異なることが分かった。こうした知見は、今後の天文観測の指針になるだけで無く、基礎化学的にも新しい発見である。

5. 今後の計画

今後は、上記目的で残された課題として酸素原子の拡散、反応過程を調べる。また、表面物質としてシリケートなどを用いた実験を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Y. Oba, K. Osaka, N. Watanabe, T. Chigai, A. Kouchi (2014) "Reaction kinetics and isotope effect of water formation by the surface reaction of solid H₂O₂ with H atoms at low temperatures", *Faraday Discussion* 168, 185-204.

2. Y. Oba, T. Chigai, Y. Osamura, N. Watanabe, A. Kouchi (2014) "Hydrogen isotopic substitution of solid methylamine through atomic surface reactions at low temperatures: A potential contribution to the D/H ratio of methylamine in molecular clouds", *Meteoritics & Planetary Science*, 49,1,117-132.

3. T. Hama, N. Watanabe (2013) "Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling, Reaction, and Nuclear-Spin Conversion", *Chemical Reviews*, 113, 12, 8783-8839.

4. N. Watanabe, T. Hama, A. Kouchi (2013) "Nuclear spin temperatures of hydrogen and water molecules on amorphous solid water", *AIP Conference Proceedings*, 1543, 308-316.

5. T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, et al. (2012) "The mechanism of surface diffusion of H and D atoms on amorphous solid water: Existence of various potential sites", *Astrophys. J.* 757(2), 185 (12pp).

ホームページ等

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