

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2013～2017

課題番号：25108002

研究課題名（和文）分子雲における氷・有機物生成

研究課題名（英文）Formation of ices and organic molecules in interstellar molecular clouds

研究代表者

香内 晃 (KOUCHI, Akira)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号：60161866

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 115,100,000 円

研究成果の概要（和文）： 極低温の星間分子雲で起こる表面原子反応および光化学反応による氷・有機物の生成過程を再現実験で調べ、分子雲でどこまで分子が進化するかを解明した。表面原子反応実験では、主要な分子の生成機構および同位体分別機構を解明し、量子トンネル反応の一般的描像を確立し、アモルファス氷の表面構造を観察し、水分子の核スピン状態は温度計にならないことを明らかにした。光化学反応実験では、新たに開発した光化学反応実験装置（PICACHU）を用いて、生成された固体有機物の構造・組織の各種顕微鏡による観察によって特異的な構造を発見するとともに、紫外線を照射した氷が50-150Kで液体的挙動をすることを発見した。

研究成果の概要（英文）： To understand the formation and evolution mechanism of molecules in interstellar molecular clouds, we have performed experiments on surface atomic reactions and photochemical reactions. In surface atomic reaction experiments, we have clarified formation and H/D fractionation mechanism of important molecules and succeeded to draw general description of quantum tunneling reactions. Furthermore, we observed surface structure of amorphous ice by atomic force microscope and showed that water molecule formed at 10 K shows a statistical high-temperature ortho/para ratio of 3, invalidating the assumed relation between ortho/para ratio and temperature. In photochemical reaction experiments, we observed organic refractory residue by some microscopes and found singular texture which was found in interplanetary dusts and some primitive meteorites. We also found that UV-irradiated amorphous ices behave like liquid at temperatures between 50 and 150 K.

研究分野：地球惑星科学，天文学

キーワード：星間分子雲 表面原子反応 光化学反応 氷 有機物

1. 研究開始当初の背景

星間分子雲では、ケイ酸塩鉱物を有機物および氷が取り囲んだ星間塵が形成され、この星間塵が惑星系の起源物質となる。したがって、氷や有機物の形成メカニズム、化学組成・同位体組成・構造の理解は、分子雲のみならず惑星系の起源や進化を議論する上でまず明らかにすべき本質的に重要な課題である。

分子雲では、(a) 気相でのイオン-分子反応、(b) 微粒子で起こる表面原子反応、(c) 微粒子表面の光化学反応が起きている。長年の研究により、(a)のイオン-分子反応では H_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_3OH などの重要な分子を効率よく生成できなことが明らかとなつた。そのため、(b)の表面原子反応および(c)の光化学反応を定量的に理解することが、分子進化の全容解明に必要である。しかし、代表者たちによる研究で一部の分子については理解が進んだものの、多くの分子については、未だに定性的な理解に留まっており、早急な取り組みが必須である。さらに、光化学反応の研究は、定性的な実験に限られ、反応素過程を系統的に解明する研究はほとんどおこなわれていない。

2. 研究の目的

本研究では、分子雲における氷・有機物の生成機構を系統的に調べ、分子雲でどこまで分子が化学進化するかを明らかにし、以後の原始惑星系での進化の初期条件を確定する。具体的な課題は以下の通りである。

(1) 表面原子反応による分子生成過程

極低温(10K)の星間塵表面でおこる原子結合反応による簡単な分子 (H_2 , H_2O , CO_2 , H_2CO , CH_3OH , NH_3 など) の生成過程および同位体分別機構を実験的に解明する。同時に、生成された分子の核スピン状態を測定し、温度計としての有用性を検討する。さらに、反応の基板となるアモルファス氷の表面構造を直接観察する。

(2) 光化学反応による有機分子生成過程

不純物を含むアモルファス氷 (H_2O , CO , CH_3OH , NH_3 など) に紫外線を照射して生成される固体有機物の化学組成、組織、粘弾性的性質等を調べる。これによって分子雲で生成される固体有機物がどのようなものであるかを明らかにする。

3. 研究の方法

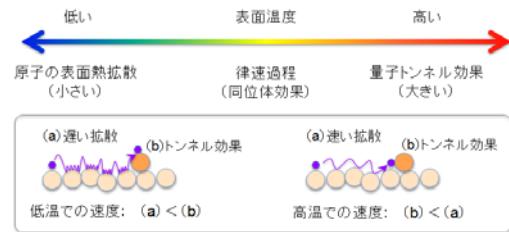
(1) 極低温の表面原子反応実験装置を用いて、原子同士の反応、分子と原子の反応などを赤外線分光法でその場測定し、反応速度を測定する。反応後にレーザーを照射して分子を脱離させ、波長可変レーザーによるイオン化、飛行時間型質量分析計による分析によって、分子の励起状態、運動エネルギー、核スピン状態を測定する。氷の表面構造は、極低温・超高真空の原子間力顕微鏡で観察する。

(2) 本研究で開発した光化学反応実験装置

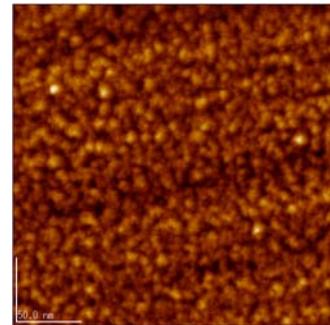
(PICACHU: Photochemistry in Interstellar Cloud for Astro-Chronicle in Hokkaido University) を用いて、不純物を含むアモルファス氷 (H_2O , CO , CH_3OH , NH_3 など) に 10K で紫外線を照射する。紫外線照射後に温度を上昇させると、150-180K で氷が蒸発し、固体有機物が残る。この固体有機物を、分析班と協力して分析し、さらに、組織や構造を、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡で観察し、さらに粘弾性的性質を測定する。

4. 研究成果

(1) 表面原子反応実験により、主要な分子 (H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_3OH など) の反応速度、水素と重水素による反応速度の違いを測定し、分子生成機構および同位体 (H,D) 分別機構を解明した。さらに、量子トンネル反応の一般的描像(図)を描くことに成功した。これまで、H と D による反応速度の違いだけで議論されてきたが、反応の律速過程により、H と D による反応速度が大きく異なる場合や違いがない場合もあることが示された。

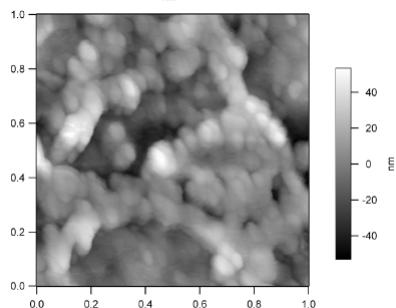


(2) アモルファス氷の表面構造を原子間力顕微鏡で初めて観察した。これまででは、物性測定から低温ではポーラスで高温ではコンパクト(平坦)になると考えられてきた。しかし、推定と大きく異なることが示された。すなわち、低温(40K)ではポーラスではあるが比較的平坦な構造を示すのに対し、高温(100K)ではポーラスであった(図)。

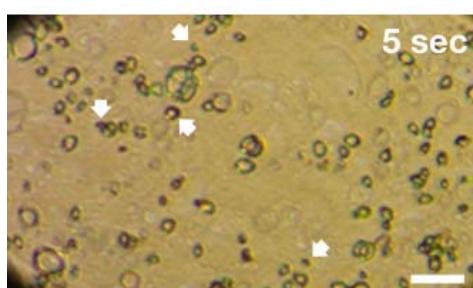


(3) 表面原子反応で生成された水分子の核スピン状態(オルソ/パラ比)を、レーザー照射脱離-波長可変レーザーによるイオン化-飛行時間型質量分析で測定した。その結果、水分子の生成温度(10K, 145K)や水分子の蒸発温度(10K, 150K)によらず、常に統計平衡値の3になることを示した。これまで水分子のオルソ/パラ比は水分子の生成温度によって決まり温度計になると考えられてきたが、そうではないことが明らかになった。

(4) 光化学反応実験装置 (PICACHU) で作製した固体有機物を、各種顕微鏡を使って観察し、氷に紫外線を照射しその後に氷が蒸発した後に残る有機物（分子雲有機物）と分子雲有機物にさらに紫外線を照射した有機物（低密度雲有機物）で組織が大きく変化する事が示された。低密度雲有機物の微細構造（図）は惑星間塵や始原的隕石中に見られる炭素質グループと同様な構造であることを見た。



(5) 10Kで氷 (H_2O , および $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$ など) に紫外線を照射し、紫外線照射後に氷の温度を上昇させると、50-150Kで氷が液体的挙動（氷中の気泡の生成および濡れ）をすることを、光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いた観察から見いだした（図）。



これらの結果から粘性係数を推定すると、 H_2O では 10^{7-8} Pa s , $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{NH}_3$ では 10^3 Pa s であった。このような現象が起こるとはこれまで全く考えられておらず、画期的な発見である。氷の液体的振る舞いは、氷中の化学反応を著しく促進し、さらに氷星間塵の付着・成長過程にも大きな影響を与える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 32 件)

全て査読有

1. Y. Oba, T. Tomaru, T. Lamberts, A. Kouchi, N. Watanabe (2018) An infrared measurement of chemical desorption from interstellar ice analogues, **Nature Astronomy**, 2, 228–232 DOI:10.1038/s41550-018-0380-9
2. M. Telus, G. R. Huss, K. Nagashima, R. C. Ogiore, and S. Tachibana (2018) In situ 60Fe-60Ni systematics of chondrules from unequilibrated ordinary chondrites, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 221, 342-357, DOI: 10.1016/j.gca.2017.06.013
3. S. Matsuda, M. Yamazaki, A. Harata, A. Yabushita (2018) CO_2 formation yields from different states of CO adsorbed on amorphous solid water under 157 nm photoirradiation, **Chemistry Letters**, 47, 468-471, DOI: 10.1246/cl.171121
4. Kuroda M., Tachibana S., Sakamoto N., Nakamura M., Okumura S., Yurimoto H. (2018) Water diffusion in silica glass through pathways formed by hydroxyls, **American Mineralogist**, 103, 412-417, DOI:10.2138/am-2018-6208
5. 香内晃, 日高宏, 羽馬哲也, 木村勇氣, 渡部直樹, 中坪俊一, 藤田和之, 新堀邦夫, 池田正幸(2018) 超高真空極低温透過型電子顕微鏡の開発—氷のその場観察をめざして—, **雪氷**, 80, 19-36
6. 後藤創紀, 中野英之 (2018) 教員養成系大学の学生を対象とした液晶セルの作製実習, **工学教育**, 66, 84-88
7. Y. Oba, Y. Takano, H. Naraoka, A. Kouchi, N. Watanabe (2017) Deuterium Fractionation upon the Formation of Hexamethylenetetramines through Photochemical Reactions of Interstellar Ice Analogs Containing Deuterated Methanol Isotopologues, **The Astrophysical Journal**, 849, 9pp, DOI:10.3847/1538-4357/aa8ea5
8. S. Tachibana, A. Kouchi, T. Hama, Y. Oba, L. Piani, I. Sugawara, Y. Endo, H. Hidaka, Y. Kimura, K. Murata, H. Yurimoto, N. Watanabe (2017) Liquid-like behavior of UV-irradiated interstellar ice analog at low temperatures, **Science Advances**, 3, eaao2538 (6pp), DOI: 10.1126/sciadv.aa02538
9. L. Piani, S. Tachibana, T. Hama, H. Tanaka, Y. Endo, I. Sugawara, L. Dessimoulie, Yuki Kimura, A. Miyake, J. Matsuno, A. Tsuchiyama, K. Fujita, S. Nakatsubo, H. Fukushi, S. Mori, T. Chigai, H. Yurimoto, A. Kouchi (2017) Evolution of morphological and physical properties of laboratory interstellar organic residues with ultraviolet irradiation, **The Astrophysical Journal**, 837, 11pp, DOI: 10.3847/1538-4357/aa5ca6
10. A. Mitsunori, S. Takano, N. Sakai, S. Yamamoto, T. Oyama, N. Kuze, K. Tsuchiyama (2017) Long carbon chains in the warm-carbon-chain-chemistry source L1527: First detection of C_7H in molecular clouds, **Astrophysical Journal**, 847, 51(7pp), DOI: 0.3847/1538-4357/aa8637
11. A. Yoshida, H. Sasaki, T. Toyama, M. Araki, J. Fujioka, K. Tsuchiyama, N. Hamada, and F. Yoshino(2017) Antimicrobial effect of blue

- light using *Porphyromonas gingivalis* pigment, **Scientific Reports**, 7, 5225 (9 pp), DOI: 10.1038/s41598-017-05706-1
12. Kebukawa Y., Chan Q. H. S., Tachibana S., Kobayashi K. and Zolensky M. E. (2017) One-pot synthesis of amino acid precursors with insoluble organic matter in planetesimals with aqueous activity, **Science Advances**, 3, 8pp, DOI: 10.1126/sciadv.1602093
13. R. Escribano, E. Artacho, A. Kouchi, T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka (2017) Simulations and spectra of water in CO matrices, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19, 7280-7287, DOI: 10.1039/C6CP08248C
14. H. Kobayashi, H. Hidaka, T. Lamberts, T. Hama, H. Kawakita, J. Kastner, N. Watanabe (2017) Hydrogenation and Deuteration of C₂H₂ and C₂H₄ on Cold Grains: Clue to the Formation Mechanism of C₂H₆ with Astronomical Interest, **The Astrophysical Journal**, 837, 15pp, DOI: 10.3847/1538-4357/837/2/15
15. 後藤創紀, 布村一興, 中野英之, 仁科篤弘(2017) 児童や生徒の金属に対する興味・関心を醸成するビスマス結晶づくり, 日本国金属学会誌『まてりあ』, 56, 291-295
16. M. Araki, S. Takano, N. Sakai, S. Yamamoto, T. Oyama, N. Kuze, and K. Tsukiyama(2016) Precise observations of the ¹²C/¹³C ratios of HC₃N in the low-mass star-forming region L1527, **The Astrophysical Journal**, 833, 9pp, DOI: 10.3847/1538-4357/833/2/291
17. K. Kim, A. Yabushita, M. Okumura, A. Saiz-Lopez, C. A. Cuevas, C. S. Blaszcak-Boxe, D. Wi Min, Ho-Il Yoon, W. Choi (2016) Production of Molecular Iodine and Tri-iodide in the Frozen Solution of Iodide: Implication for Polar Atmosphere, **Environmental Science & Technology**, 50, 1280-1287, DOI: 10.1021/acs.est.5b05148
18. T. Hama, A. Kouchi, N. Watanabe (2016) Statistical ortho-to-para ratio of water desorbed from ice at 10 kelvin, **Science**, 351, 65-67, DOI: 10.1126/science.aad4026
19. K. Nagashima, G. Sazaki, T. Hama, H. Asakawa, K. Murata, and Y. Furukawa (2016) Direct Visualization of Quasi-Liquid Layers on Ice Crystal Surfaces Induced by Hydrogen Chloride Gas, **Crystal Growth & Design**, 16, 2225-2230, DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00044
20. S. Hoshino, M. Araki, Y. Nakano, T. Ishiwata, and K. Tsukiyama(2016) Infrared radiative decay dynamics from the γ 1_u (³P₂), H 1_u (³P₁), and 1_u (¹D₂) ion-pair states of I₂ observed by a perturbation facilitated optical-optical double resonance technique, **The Journal of Chemical Physics**, 144, 034302 (9 pages), DOI: 10.1063/1.4939639
21. A. Kouchi, T. Hama, Y. Kimura, H. Hidaka, R. Escribano, N. Watanabe (2016) Matrix sublimation method for the formation of high-density amorphous ice, **Chemical Physics Letters**, 658, 287-292, DOI: 10.1016/j.cplett.2016.06.066
22. 羽馬哲也(2016) 太陽系の水の起源を知るための室内実験—核スピン異性体比の解釈をめぐってー, **日本地球惑星科学連合ニュースレター**, 12, 15-17
23. S. K. Simakov, A. Kouchi, N. N. Mel'nik, V. Scribano, Y. Kimura, T. Hama, N. Suzuki, H. Saito, T. Yoshizawa(2015) Nanodiamond Finding in the Hyblean Shallow Mantle Xenoliths, **Scientific Reports**, 5, 10765(8pp), DOI: 10.1038/srep10765
24. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, and N. Watanabe (2015) Quantum Tunneling Observed without Its Characteristic Large Kinetic Isotope Effects, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 112, 7438-7443, DOI: 10.1073/pnas.1501328112
25. H. -W. Hsu, F. Postberg, Y. Sekine, T. Shibuya, S. Kempf, M. Horanyi, A. Juhasz, N. Altobelli, K. Suzuki, Y. Masaki, T. Kuwatani, S.Tachibana, S. Sirono, G. Moragas-Klostermeyer, R. Srama(2015) Ongoing hydrothermal activities within Enceladus, **Nature**, 519, 207-210, DOI: 10.1038/nature14262
26. M. Araki, Y. Matsushita, K. Tsukiyama (2015) Laboratory Optical Spectroscopy of the Phenoxy Radical as a Candidate for Diffuse Interstellar Bands, **Astronomical Journal**, 150, 113 (6 pages), DOI: 10.1088/0004-6256/150/4/113
27. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa (2014) Quantum Tunneling Hydrogenation of Solid Benzene and Its Control via Surface Structure, **Journal of Physical Chemistry Letters**, 5, 3843-3848, DOI: 10.1021/jz5019948
28. M. Araki, K. Niwayama and K. Tsukiyama (2014) Laboratory Optical Spectroscopy of Thiophenoxy Radical and Its Profile Simulation as a Diffuse Interstellar Band Based on Rotational Distribution by Radiation and Collisions, **Astronomical Journal**, 148, 15 pages, DOI: 10.1088/0004-6256/148/5/87
29. P. D. Hamer, D. E. Shallcross, A. Yabushita, M. Kawasaki, V. Marecal, C. S. Boxe (2014)

- Investigating the photo-oxidative and heterogeneous chemical production of HCHO in the snowpack at the South Pole, Antarctica, **Environmental Chemistry**, 11, 459-471, DOI: 10.1071/EN13227
30. Sakai R., Nagahara H., Ozawa K. and Tachibana S. (2014) Composition of the lunar magma ocean constrained by the conditions for the crust formation, **Icarus**, 229, 45-56, DOI: 10.1016/j.icarus.2013.10.031
 31. T. Hama, N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling, Reaction, and Nuclear-Spin Conversion, **Chemical Review**, 113, 8783-8839, DOI : 10.1021/cr4000978
 32. A. Yabushita, T. Hama, M. Kawasaki (2013) Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice, **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 16, 46-61, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.01.001
- [学会発表] (計 22 件)
1. A. Kouchi (2018) In Situ Observation of Amorphous Ices by Ultrahigh Vacuum TEM, **2018 MRS Spring Meeting & Exhibit**
 2. S. Tachibana (2018) Quantum Tunneling Observed without Its Characteristic Large Kinetic Isotope Effects, **Volatile elements in the Solar System. Winter school at the Ecole de Physique des Houches in the French Alps**
 3. T. Hama (2018) The ortho-to-para ratio of water molecules desorbed from ice made from para-water monomers, **Hydride Chemistry: From Earth to Space workshop**
 4. A. Kouchi (2017) Evolution of molecules in space: From interstellar clouds to proto-planetary nebulae, **新学術領域研究「ニュートリノフロンティアの融合と進化」研究会**
 5. S. Tachibana (2017) Hayabusa2: Sample return from C-type near-Earth asteroid (162173) Ryugu, **Royal Astronomical Society Specialist Discussion meeting 'Science of Primitive Asteroid Sample Return Missions'**
 6. Hirakawa N, Nakano H, Kouchi A. (2017) Experimental Studies on the Metamorphism of Interstellar Organic Materials in Meteorites' Parent Bodies, **48th Lunar and Planetary Science Conference**
 7. Kawano, J., Toyofuku, T., Nishimura, K., Nagai, Y., Kawada, S., Teng, H., Nagai, T. (2017) Visualization of pH distribution around dissolving/growing calcium carbonate crystals in inorganic solution: a baseline to understand vital effect in biomineralization, **Biomin XIV**,
 8. A. Yabushita(2016) Formation reactions of molecular iodine related to water and ice, **the 2nd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols**
 9. Tachibana S. (2016) A supernova with mixing fallback as a last spike of short-lived radionuclides 107Pd, 129L and 182Hf in the early solar system, **79th Annual Meeting of the Meteoritical Society**
 10. Tachibana S. (2016) Early Evolution of the Solar System: Laboratory Experiments and Sample Return Missions, **Seminar at U.S. Naval Research Laboratory**
 11. Piani Laurette, 橋 省吾, 羽馬 哲也, 菅原 いよ, 大場 康弘, 田中秀和, 木村 勇氣, 三宅 亮, 松野 淳也, 土山 明, 坂本 尚義, 香内晃(2016) 低温光化学反応による分子雲での有機物形成・進化, **日本地球惑星科学連合 2016 年大会**
 12. T. Hama (2016) Tunneling H addition to benzene and its control via surface structure, **Astrophysical Ices in the Lab**
 13. H. Hidaka, Y. Sugimoto, S. Nakatubo, N. Watanabe, A. Kouchi (2016) Observation of amorphous solid water by non-contact atomic force microscopy, **Astrophysical Ices in the Lab**
 14. S. Tachibana (2015) Hayabusa2: Sample return from a C-type near Earth asteroid Ryugu, **Seminar at Department of the Geophysical Sciences**
 15. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe (2015) Tunneling hydrogenation and deuteration of solid benzene without large kinetic isotope effects, **A symposium to honor Lou Allamandola's Contributions to the Molecular Universe**
 16. S. Matsuda, Y. Kurotani, M. Yamazaki, A. Yabushita (2015) Measurement of translational and rotational energies for photodesorbed CO from CO-H₂O ice, **The Second Asian Symposium on Analytical Sciences**
 17. M. Araki, S. Takano, N. Kuze, T. Oyama, K. Tsukiyama(2015) Detectability of Prolate Symmetric-Top Molecules in Diffuse Clouds by a "Hot-Axis Effect, **Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy**
 18. 日高 宏, 杉本 宜昭, 中坪 俊一, 渡部 直樹, 香内 晃(2014) 極低温原子間力顕微鏡によるアモルファス氷の表面構造観察,

日本地球惑星科学連合 2014 年大会

19. S. Tachibana, T. Hama, Y. Endo, L. Piani, H. Yurimoto, A. Kouchi (2014) Photo-induced synthesis of interstellar organic matter: Volatile compounds and texture of organic residues, **Workshop on Interstellar Matter 2014**
20. N. Watanabe, K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi (2014) Diffusion of hydrogen atom on amorphous solid water: Thermal or tunneling?, **247th ACS National Meeting & Exposition**
21. Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, K. Kuwahata, H. Hidaka, A. Kouchi (2014) Role of quantum tunneling for the formation of H₂O by reaction of H₂ with OH on interstellar grains, **247th ACS Chemistry & Materials for Energy**
22. S. Tachibana (2013) Scientific importance of return samples from near-Earth C-type asteroid 1999 JU3: Sampling method/strategy and sample analyses, **Hayabusa Symposium**

[その他]

新学術領域研究

宇宙における分子進化：星間雲から原始惑星系へ

<https://www.astromolecules.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

香内 晃 (KOUCHI Akira)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号 : 60161866

(2) 研究分担者

羽馬 哲也 (HAMA Tetsuya)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号 : 20579172

日高 宏 (HIDAKA Hiroshi)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号 : 00400010

橘 省吾 (TACHIBANA Shogo)

東京大学・理学系研究科・教授

研究者番号 : 50361564

藪下彰啓 (YABUSHITA Akihiro)

九州大学・総合理工学研究・准教授

研究者番号 : 70371151

荒木光典 (ARAKI Mitsunori)

東京理科大学・総合研究機構・プロジェクト研究員

研究者番号 : 90453604

中野英之 (NAKANO Hideyuki)

京都教育大学・教育学部・准教授

研究者番号 : 80554310

(3) 連携研究者

川野 潤 (KAWANO Jun)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号 : 40378550