

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23600005

研究課題名(和文) 疑似星間塵表面における固体水素中の高選択的極低温反応の展開

研究課題名(英文) Highly selective cryogenic reactions in solid hydrogen on pseudo cosmic dust surface

研究代表者

熊谷 純 (Kumagai, Jun)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：20303662

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：宇宙空間における生命分子成長場である暗黒星雲中の宇宙塵モデルとして、マントル部分にシリカゲル、表面部分に固体パラ水素を用い、宇宙空間と同様に放射線を照射して生成する水素原子と他のラジカルとの反応について主に調べた。その結果、4.2 Kにおいて、水素原子は水素原子とのみ反応し、メチルラジカルやTEMPOラジカルとは反応しないことがわかった。この結果は、4.2 Kにおいては完全にトンネル機構でしか拡散できないため、近隣にメチルラジカルやTEMPOがあってもそれらや担体のシリカゲルによって歪められた固体水素の結晶がトンネル拡散を阻み、ラジカル-ラジカル反応が進行しないと結論された。

研究成果の概要(英文)：As a model of cosmic dust for bio-molecular growth in dark nebula at cryogenic temperature, a mixture of silica gel with solid parahydrogen was used for deterring the reactions of H atoms and other radicals at 4.2 K. We found that H atoms and methyl radicals never react in solid parahydrogen, even though H atoms were diffused in solid parahydrogen. H atoms also did not react with TEMPO radicals adsorbed on the silica gels. H atoms can diffuse in solid parahydrogen only by tunneling reaction of H abstraction reaction. Solute molecules as methyl radicals or silica gels may distort the lattice structure of solid parahydrogen, to make difficult for diffusion of H atoms by the tunneling. This can be the main reason why such radical-radical reactions could not take place at 4.2 K.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：solid parahydrogen radical-radical reaction cosmic dust tunneling distortion of lattice ionizing radiation electron spin resonance

### 1. 研究開始当初の背景

地球に生命が生まれた背景として、生命を構成する地球上の有機物が何処で生成されたのかは大変興味深い。現在諸説あるもののうち、宇宙空間における生命分子生成が1つの有力候補に挙げられている。宇宙空間で分子が生成するためには反応熱を第3体に逃さないと生成分子はまた壊れてしまうため、彗星や星間塵表面がその反応場として注目されている。宇宙空間は紫外線や宇宙放射線が飛び交い、暗黒星雲においてはその温度は 10 K 程度という極低温である。また、星間塵は二酸化ケイ素や水分子を主成分とするによるマントルあり、その表面に宇宙存在度の一番大きな水素原子を中心とする窒素・酸素・炭素原子などが降り注いでいる。この状態は、水の表面に固体水素が存在し、その中にこれらの原子が存在している状況と似た系になる。

当研究グループではこれまで放射線照射によって固体水素中に生成する  $H_6^+$  イオン種とその反応・H 原子のトンネル反応拡散と同位体効果等を調べてきたが、この系に炭素・窒素・酸素が加われば、星間塵のモデル系が生成できると予想される。

星間塵表面モデルの研究として行われている研究の代表例は、極低温のシリコン基板上に蒸着した反応分子に対して、放電によって生成した水素原子を降りかけ、水素付加生成物ができてくる様子を反射型赤外分光法にて観測する方法である。より星間塵表面に近い系として、シリコン基板上にアモルファス氷を生成し、反応性分子を吸着させて水素原子を降りかけて赤外分光法でモニターすることも行われている。いずれの研究も水素付加による閉殻分子の生成は確認されているが、開殻系分子は観測されていない。また、振りかけられた水素原子の挙動もモニターされていない。宇宙空間には紫外線・宇宙線が飛び交っており、それらがもたらす水の分解生成物等の影響も考慮されるべきである。電子スピン共鳴法を用いると、水素原子を含めた開殻分子の観測が可能であり、その感度は赤外分光法と比べて数桁以上高い場合が多い。先人の研究で見逃されてきた重要な反応中間体を見つける意味でも、本研究の成果は星間塵表面の化学進化を解明する上で重要である。

### 2. 研究の目的

宇宙の生命分子誕生の場の候補である極低温星間塵表面のモデルとして、エアロゲル・シリカゲルに吸着した氷・固体水素を用い、放射線によって生成した水素原子や  $H_6^+$  イオン等の拡散・反応に対するアモルファス氷による電場、あるいは固体水素のオルト-パラ比といった基質表面あるいは固体水素内の組成の影響を調べ、その制御因子を明ら

かにする。これらの知見を用いて、星間塵表面における生命分子生成反応の反応機構・反応中間体を明らかにしていくことを目的とする。

### 3. 研究の方法

宇宙空間における固体水素の存在は測定の高難しさからまだ確認されていないが、その存在の可能性は十分ある。星間塵表面に固体水素が存在すると仮定し、固体水素中での H 原子とメチルラジカルとの反応性を追った。ヘリウム冷凍機を用いて水素ガスを 14 K まで冷却して液体水素にし、水酸化鉄触媒と接触させて2つの水素核のスピンが反平行で核磁性が0であるパラ水素を作成した。

パラ水素にヨウ化メチルを約 0.008 mol% を混合し、スーブラジル石英試料管に封緘した。試料管を液体 He (4.2 K) の入った ESR 測定用デュワーに浸し、UV 線を照射してメチルラジカル ( $CH_3\cdot$ ) と水素原子 ( $H\cdot$ ) をそれぞれ生成し、それらの反応過程を電子スピン共鳴法で (ESR) で測定した。

宇宙塵のコア部のモデルとしてシリカゲルを用いた。このシリカゲルの周りを固体パラ水素で覆って線照射し、生成する  $H_6^+$  の生成量を検討した。シリカゲルがない場合と比較してどれくらい生成効率が上がるかを検討した。また、シリカゲルに安定ラジカルである TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidine 1-oxyl) を表面に吸着させたのち、固体パラ水素で覆って疑似星間塵を作成した。これをガンマ線照射して水素原子を生成し、TEMPO とのラジカル-ラジカル反応を追った。

### 4. 研究成果

固体パラ水素中の水素原子とメチルラジカルとのラジカルラジカル反応

図 1 に 4.2 K 固体水素中における  $H\cdot$  と  $CH_3\cdot$  の収量の時間変化を示した。1200 分という長時間に渡り  $CH_3\cdot$  は反応せず  $H\cdot$  のみが二次反応の速度式 (1) にしたがって減衰した。これは  $H\cdot$  が  $CH_3\cdot$  を避けて拡散し  $H\cdot$  同

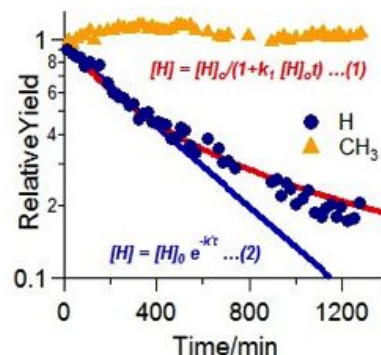


図 1  $H\cdot$  と  $CH_3\cdot$  の相対収量の時間変化

土でのみ再結合反応をしたことを意味している。反応障壁を殆ど持たないラジカル同士の反応にこのような選択的が見出されることは極めて珍しい。

シリカゲルコアの周りの固体パラ水素中における  $H_6^+$  イオンの収量と減衰挙動

図2にシリカゲルが存在する場合の固体水素中の  $H_6^+$  イオンの減衰挙動を示した。 $H_6^+$  イオンの収量は照射直後の時点でシリカゲル存在時に 40% 増えることがわかった。これは、シリカゲルが放射線のエネルギーを吸収した後のエネルギー移動による  $H_6^+$  イオンの生成効率が大きいことを示している。一方、シリカゲル存在時の  $H_6^+$  イオンの減衰挙動は、照射後しばらくは速く減衰するものの、後半でその速度が遅くなることがわかった。固体パラ水素のみの場合は 1 つの指数関数で減衰する。この現象は次のように説明できる。シリカゲル表面では  $H_6^+$  イオンが多く生成する。また、シリカゲル表面とパラ水素との界面では  $p-H_2$  の Vacancy 生成し、その Vacancy が量子拡散する。パラ水素中の HD 分子は Vacancy と交換してシリカゲル表面に集まる。その際、シリカゲル表面近くで生成した  $H_6^+$  は HD と同位体置換反応を起こすため、照射直後の減衰が速くなることが説明できる。最大傾斜幅 ( $H_{msl}$ ) も HD や  $^{29}Si$  の核スピンの影響を受けるために、減衰初期にはその幅も広い。一方、生成して HD と反応しなかった  $H_6^+$  イオンは固体パラ水素中を拡散していくが、シリカゲルから離れるほど HD の濃度が下がるため、減衰が遅くなって最大傾斜幅も細くなったことが説明できる。従って、シリカゲルが存在すると、固体水素中に Vacancy が多く生成して、 $H_6^+$  イオンの拡散・反応に影響を与える

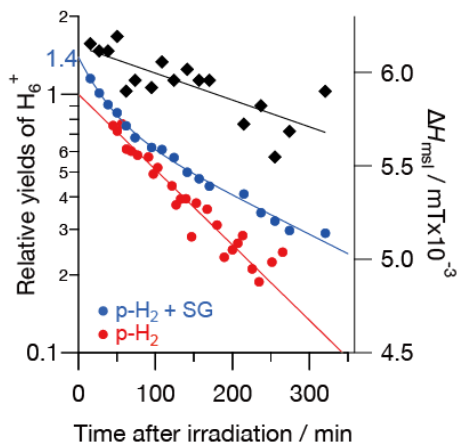


図2 シリカゲル-固体パラ水素疑似星間塵中の  $H_6^+$  イオンの減衰挙動 ( ) と ESR 信号の最大傾斜幅の変化 ( )

ことがわかった。

TEMPO ラジカルを吸着したシリカゲルを取り囲んだ固体パラ水素中の水素原子との反応

暗黒星雲中の星間塵を構成する dust grain の主成分のシリケートの代わりにシリカゲルを用い、その表面に安定ラジカルである TEMPO を表面に吸着させたのち、そのシリカゲルを固体パラ水素で覆って疑似星間塵を作成した。この疑似星間塵を 4.2 K で線照射して H 原子をパラ水素中に生成し、H 原子と TEMPO とのラジカル-ラジカル反応の観測を試みた。H 原子は 4.2 K でも  $H_2$  分子との原子トンネル引き抜き反応を繰り返すことによって固体水素中を拡散できる。本研究の先行実験により、固体パラ水素中のメチルラジカルは、H 原子と共存させるとラジカル同士のバリアレス反応であるにもかかわらず全く反応せず、H 原子同士が再結合する高選択的反応を見いだしていた。本研究ではその選択性の理由を探るべく、表面の極性の高いシリカゲルに H 原子の約 1000 倍の濃度の TEMPO を吸着させて H 原子の減衰を観測したが、H 原子同士の二次反応による減衰しか観測できなかった。これらの結果より、H 原子は 4.2 K においては完全にトンネル機構でしか拡散できないため、近隣にメチルラジカルや TEMPO があってもそれらや担体のシリカゲルによって歪められた固体水素の結晶がトンネル拡散を阻み、ラジカル-ラジカル反応が進行しないと結論された。

今後は、暗黒星雲中の温度に近い 10 K 程度の温度領域でこの実験を試みることにより、H 原子の物理拡散とラジカル-ラジカル反応を調べ、極星間塵表面における分子成長反応についての知見を深めていきたい。

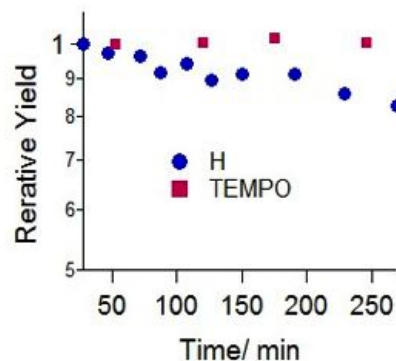


図3 TEMPO の吸着したシリカゲル-固体パラ水素疑似星間塵中の水素原子と TEMPO ラジカルの減衰挙動

## 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 0 件)

[学会発表](計 1 件)

[図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://co60.nucl.nagoya-u.ac.jp/radchem/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

熊谷 純 （研究の総括・実験）

研究者番号：20303662

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：