

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2015

課題番号：26410001

研究課題名(和文) 低温表面のトンネル反応によるベンゼンの水素原子付加

研究課題名(英文) Quantum-tunneling surface hydrogenation of solid benzene at low temperature

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：低温(10-50 K)な星間分子雲では、水素(H)・重水素(D)原子による星間塵の表面トンネル反応が重要な化学過程となる。また、芳香族炭化水素は星間塵の核となる物質としてよく知られている。本研究では、H(D)原子によるアモルファスベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)の表面トンネル反応の実験研究をおこなった。ベンゼンへのH(D)原子付加反応は高い活性化エネルギーがあるにもかかわらず、トンネル効果により、シクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)が生成することがわかった。この結果は、今まで化学的に安定と思われていた芳香族炭化水素が、星間分子雲においてもトンネル効果によってH(D)原子と反応をおこすことを意味する。

研究成果の概要(英文)： Aromatic hydrocarbon is one of the main component of interstellar dust. The hydrogenation and deuteration of interstellar aromatic hydrocarbons is of particular interest for the formation of aliphatic hydrocarbons and their deuterated isotopologues.

In the present study, the hydrogenation/deuteration reactions of amorphous solid benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) was investigated at low temperatures of 10-50 K. Cyclohexane or deuterated cyclohexane are efficiently formed by H or D atom addition via quantum tunneling. In addition, we found that the isotopically insensitive surface processes (adsorption and diffusion) of the atoms physisorbed on solid C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> masked the tunneling kinetic isotope effect.

The present results implicate that interstellar aromatic hydrocarbons can be hydrogenated or deuterated by the tunneling of H or D atoms at low temperatures, and that the tunneling kinetic isotope effect would not strongly inhibit the deuteration of interstellar aromatic hydrocarbons.

研究分野：物理化学

キーワード：水素化 重水素化 芳香族炭化水素 反応制御 速度論的同位体効果 同位体分別 表面化学反応 量子トンネル効果

### 1. 研究開始当初の背景

宇宙における星形成の場となる星間分子雲は非常に低温なガス天体である(10-100 K)。そのため、活性化エネルギーを持つ化学反応はほぼおこらないと考えられてきた。しかし、それにもかかわらず星間分子雲には、水素分子(H<sub>2</sub>)や水(H<sub>2</sub>O)、アルコール類など 150 種ほどの星間分子が存在することが観測研究によって明らかになっており、活発な化学反応が起きていることが示唆されている。近年、星間分子雲を漂う星間塵の表面でのトンネル効果によりすすむ化学反応(表面トンネル反応)が、低温な星間分子雲における化学反応過程として重要であることがわかってきた(図1)。

星間塵の表面では①低温なため粒子のド・ブロイ波長が長くなり、トンネル効果がとくに顕著になる。②H, C, N, Oなどの原子が星間塵に物理吸着・表面拡散するため効率よく表面反応がすすむ。③発熱反応の余剰エネルギーを星間塵に逃がすことができるため、気相では起こりにくい解離や発光を伴わない単純付加反応が生じやすい。例えば、一酸化炭素(CO)に水素(H)原子原子が付加することでメタノール(CH<sub>3</sub>OH)が生成することが知られている。

星間空間において炭素の数〜数十%は芳香族炭化水素として存在するといわれている。また、芳香族炭化水素は星間塵の核(炭素質星間塵)を構成する物質でもある。芳香族炭化水素は化学的に安定な化合物であり、星間空間における化学反応過程としては従来、星からの紫外光や、宇宙線、電子、イオンなどによる高エネルギーなプロセスが考えられてきた。そのため、エネルギーを必要としない量子トンネル効果による化学反応の可能性は実験的には調べられていない。もし芳香族炭化水素に H 原子がトンネル効果により付加すれば、星間分子雲における芳香族炭化水素の新しい化学反応過程となる。さらに重水素(D)原子が付加した場合は、宇宙の炭化水素の重水素化過程として重要となる可能性があり、炭素質隕石の重水素濃集を説明する鍵となる。

ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)は最も単純な芳香族炭化水素であり、星間空間にも存在することが知られている。さらにベンゼンは、多環芳香族炭化水素(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)の外縁部や炭素質星間塵のモデル構造となる。そのため固体ベンゼンと H(D)原子との表面トンネル反応を研究することで、PAH や炭素質星間塵の表面トンネル反応についての知見を得ることができる。くわえて、固体ベンゼンは表面脱離温度が 140 K 程度と星間分子のなかでは高く、表面トンネル反応の表面温度依存性を幅広く探ることが可能であり、表面トンネル反応一般に成り立つ速度論についての知見を得るためにも理想的な性質をもつ。

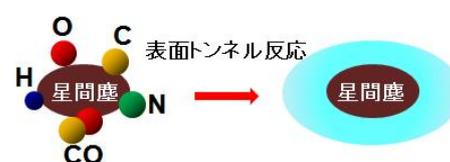
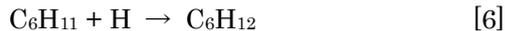
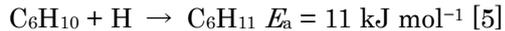
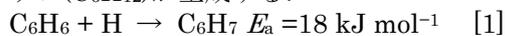


図1：代表的な星間分子雲であるオリオン座の馬頭星雲(Credit and copyright: N. A. Sharp/NOAO/AURA/NSF)。水素分子(H<sub>2</sub>)や原子(H, C, N, Oなど)のガスが高密度(H<sub>2</sub>=10<sup>3-5</sup>個cm<sup>-3</sup>)に集まった天体を星間分子雲と呼ぶ。星間分子雲には0.1 μm程の鉱物や炭素質物質でできた微粒子(星間塵)が漂っており、重要な化学反応場となる。星間分子雲は、星間塵がまわりの星からの光を吸収するため温度が非常に低く(10-100 K)、その姿は影のように見える。恒星や惑星はこの星間分子雲から形成される。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、固体ベンゼンへのトンネル効果によるH(D)原子付加反応を調べた。ベンゼンのH原子付加反応がすすむと、環状脂肪族炭化水素であるシクロヘキサジエン(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>)、シクロヘキセン(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)、シクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)が生成する。



$E_a$  は気相反応における活性化エネルギーである。ラジカル同士の付加反応である反応[2], [4], [6]は表面ではバリアレスに進む。本研究では、反応の表面温度依存、構造依存(アモルファス・結晶)、同位体効果(H(D)原子)について調べ、芳香族炭化水素の水素化と重水素化、ならびに星間塵の表面トンネル反応の速度論と同位体効果を明らかにする。

### 3. 研究の方法

北海道大学低温科学研究所で稼働している極低温表面原子反応実験装置を用いて固体ベンゼンへ低エネルギーH(D)原子照射をおこない、表面トンネル反応がおきるかどうかについて実験をおこなう。

具体的な実験手順は以下のとおりである。

- ① 超高真空チャンバー中に設置した低温アルミニウム基板(10 K)上に、ベンゼンを蒸着させる。基板温度が低いためアモルファスベンゼンが作製される。
- ② 低エネルギーH原子(並進温度 120 K)をアモルファスベンゼンに照射し、トンネル効果により H 原子付加反応がおきるかどうかを調べる。分析法としては、フーリエ変換型赤外分光器を用いて反射吸収分光法によりその場追跡する。
- ③ H原子照射後、基板を 300 K まで加熱することで基板上の分子を熱脱離させる。熱脱離した分子を基板直上に設置している四重極質量分析計により検出し、得られた質量スペクトルからも生成物を同定する(昇温脱離法)。

以上の実験により、表面トンネル反応の生成物を同定する。また、H原子照射時の基板表面温度を 10-50 K まで変えて実験をおこない、反応の表面温度依存性を調べる。

さらに、①のときにアモルファスベンゼンを作製後、125 K でアニーリングすることにより結晶ベンゼンを作製することができる。この結晶ベンゼンへの H 原子照射実験もおこなうことで表面トンネル反応の構造依存性を調べる。また重水素(D)原子の照射実験もおこない表面トンネル反応における同位体効果も調べる。

#### 4. 研究成果

20 K のアモルファスベンゼンに H 原子を照射したところ、高い活性化エネルギーにもかかわらずトンネル効果により H 原子付加反応が効率よく進み、環状飽和炭化水素であるシクロヘキサン( $C_6H_{12}$ )が生成することがわかった。この結果は、今まで化学的に安定と思われていた芳香族炭化水素が宇宙で H 原子と化学反応をおこすことを示す。

興味深いことに、結晶ベンゼンの場合、H 原子を照射しても、表面トンネル反応はほとんどすすまないことがわかった。このアモルファスベンゼンがもつ高い反応性の起源は、アモルファス表面に特有である配位数の少ない「孤立分子」に由来することがわかった(図 2)。

次に、アモルファスベンゼンと H 原子との反応の表面温度依存と、同位体効果(D 原子付加)を調べた。トンネル効果ですすむ化学反応の速度は、物質の波動性に依存するため極めて大きな速度論的同位体効果が存在する。ベンゼンへの H(D)原子付加反応の場合、理論計算によると、D 原子付加の反応速度は H 原子付加より 100 倍も遅い。しかし 10-50 K のアモルファスベンゼンに H(D)原子照射実験を

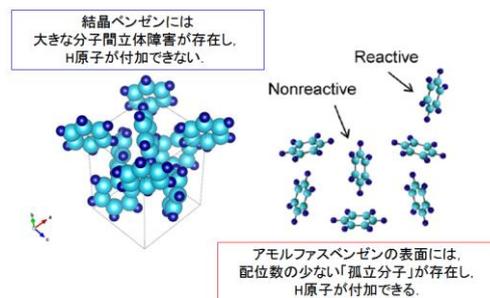
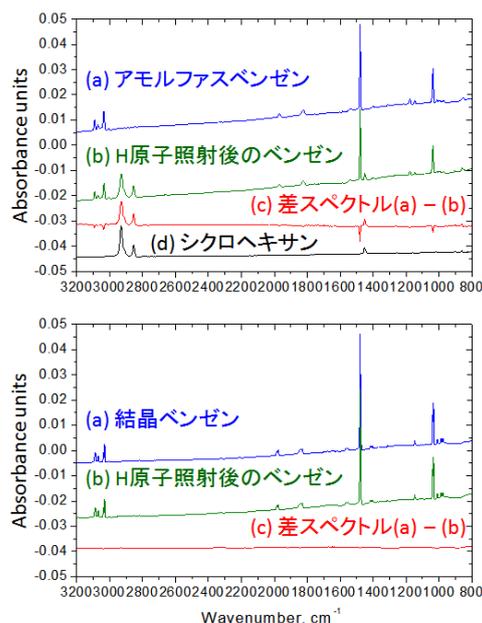


図2 : (上図) (a) 20 K のアモルファスベンゼンの赤外スペクトル。(b) H原子照射後のアモルファスベンゼンのスペクトル。(c) (b)-(a)の差スペクトル。(d) 20 K のアモルファスシクロヘキサンのスペクトル。アモルファスベンゼンにH原子を照射することで表面トンネル反応がおこり、シクロヘキサンが生成したことが分かる。(中図) (a) 20 K の結晶ベンゼンの赤外スペクトル。(b) H原子照射後の結晶ベンゼンのスペクトル。(c) (b)-(a)の差スペクトル。結晶ベンゼンの場合、H原子を照射しても表面トンネル反応がおきない。(下図) 結晶ベンゼン表面のベンゼン分子には、周囲に8分子配位している。この周囲の分子による大きな立体障害効果により、H原子との反応が阻害される。そのため、本研究では結晶ベンゼンとH原子とは反応をおこさなかった。アモルファスベンゼンの場合、周囲にベンゼンがない「孤立分子」が存在しており、H原子が付加反応をおこすことができる。

おこなってみたところ、10-25 K では観測される反応の同位体効果が極めて小さくなることがわかった(図 3)。この理由としては以下のように考えられる。アモルファスベンゼン

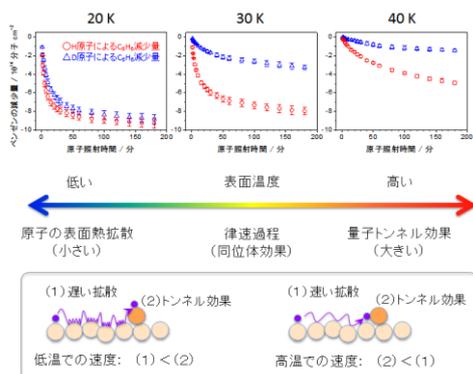


図2：アモルファスベンゼンとH原子(赤)、D原子(青)との表面トンネル反応による、ベンゼンの減少の時間変化。40 Kでは、トンネル効果に由来する大きな同位体効果が観測されたが、20 Kではトンネル効果で反応が進んでいるにも関わらず、観測される同位体効果が非常に小さくなることがわかった。この結果は、表面トンネル反応の律速過程が表面温度によって異なることを示している。

の表面トンネル反応は(1)反応物である H(D)原子のファンデルワールス力によるアモルファスベンゼンへの吸着・表面熱拡散、(2)トンネル効果により H(D)原子が  $C_6H_6$  へ付加、という二段階過程で反応が進む。30-50 Kでは、H(D)原子の表面熱拡散が十分に速いため、(2)のトンネル効果による H(D)原子の付加が律速過程となる。そのため、反応に大きな同位体効果が観測される。しかし、10-25 Kでは、(1)の H(D)原子の表面熱拡散が極めて遅くなることで律速過程となり、観測される同位体効果が非常に小さくなると考えられる。本成果は、「トンネル効果には大きな同位体効果が必ず伴う」という固定観念を打破するものであり、表面・界面化学における反応速度論を飛躍的に進めるものである。

本研究の成果から、ベンゼンやその他 PAH、炭素質星間塵は、低温でも H(D)原子とトンネル効果により付加反応をおこすことがわかった。D 原子付加については、PAH や炭素質星間塵の重水素濃集に寄与する可能性が高く、炭素質隕石や惑星間塵で観測されている重水素濃集との関連を今後考慮すべきであることがわかった。また、表面トンネル反応で観測される同位体効果は、反応物である H(D)原子の吸着や熱拡散の影響によって、トンネル効果そのものによる同位体効果よりも小さくなることがわかった。星間塵の表面トンネル反応は一般にファンデルワールス力による原子の吸着・熱拡散を経て進むため、本研究で得られた知見はアモルファスベンゼンに限った話ではなく、星間分子雲で起こる化学反応のモデル計算をおこなうことで、星間分子の進化と同位体分別のより正確な予測が

可能となる。

本研究の成果の一部は、米国科学アカデミー紀要(PNAS)に掲載され、以下のプレスリリースをおこなった。

[http://www.hokudai.ac.jp/news/150603\\_lowtem\\_pr.pdf](http://www.hokudai.ac.jp/news/150603_lowtem_pr.pdf)

## 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 7 件)

すべて査読あり

1. 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
2. T. Hama, A. Kouchi, and 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
3. K. Kuwahata, T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe (2015) Signatures of quantum-tunneling diffusion of hydrogen atoms on water ice at 10 K, *Physical Review Letters*, 115, 133201(5pp). DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.133201
4. S. K. Simakov, A. Kouchi, N. N. Mel'nik, V. Scribano, Y. Kimura, T. Hama, N. Suzuki, H. Saito, and T. Yoshizawa (2015) Nanodiamond Finding in the Hyblean Shallow Mantle Xenoliths, *Scientific Reports*, 5, 10765(8pp). doi:10.1038/srep10765
5. 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
6. 羽馬哲也、香内晃、渡部直樹 (2015) 低温アモルファス氷表面における水素原子の拡散—宇宙における分子進化の鍵—、*日本物理学会誌*, 70, 608-613. <http://www.jps.or.jp/books/gakkaishi/2015/08/8/70-08researches1.pdf>
7. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa (2014) Quantum Tunneling Hydrogenation of Solid Benzene and Its Control via Surface Structure, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, 3843-3848. DOI: 10.1021/jz5019948

[学会発表] (計 35 件) 以下に研究代表者が発表をおこなったものを記す。

1. 羽馬哲也、芳香族炭化水素薄膜の水素化

- における強い表面構造依存性, 日本物理学会第 71 回年次大会 (招待講演), 2016 年 03 月 19 日~2016 年 03 月 22 日, 東北学院大学 泉キャンパス (宮城県仙台市)
2. 羽馬哲也, 反射吸収赤外分光法で探る宇宙の塵の表面化学, 日本分光学会北海道支部シンポジウム (招待講演), 2016 年 01 月 27 日, 北海道大学大学院地球環境科学研究院 D101 室 (北海道札幌市)
  3. 羽馬哲也, 不均一反応における量子トンネル効果—その特殊な同位体効果, 京化若手サロン (招待講演), 2015 年 11 月 12 日, 京大理学部 6 号館 1F 京化ホール (京都府京都市)
  4. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, Low-temperature hydrogenation and deuteration of solid aromatic hydrocarbon by tunneling, From clouds to protoplanetary disk: the astrochemical link (国際学会), 2015 年 10 月 05 日~2015 年 10 月 08 日, Hans Harnack Haus, Berlin, Germany
  5. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, Tunneling hydrogenation and deuteration of solid benzene without large kinetic isotope effects, A symposium to honor Lou Allamandola's Contributions to the Molecular Universe (国際学会), 2015 年 09 月 13 日~2015 年 09 月 17 日, Historic Inns of Annapolis, Annapolis, Maryland, USA
  6. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, and N. Watanabe, Tunneling Observed without Characteristic Kinetic Isotope Effects in Hydrogenation/deuteration of Solid Benzene, 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会), 2015 年 06 月 03 日~2015 年 06 月 05 日, Hokkaido Univ., Sapporo, Hokkaido, Japan
  7. T. Hama, A. Kouchi, and N. Watanabe, Surface processes on interstellar dust: thermal diffusion and tunneling reaction, Annual meeting / international symposium of Spectroscopical Society of Japan 2015 (招待講演) (国際学会), 2015 年 06 月 01 日~2015 年 06 月 03 日, Tokyo Institute of Technology Ookayama campus, Meguro, Tokyo, Japan
  8. 羽馬哲也, 植田寛和, 香内 晃, 渡部直樹, 田地川浩人, 表面構造により制御される固体ベンゼンの水素原子トンネル付加反応 Controlling surface tunneling reactions of solid benzene via surface structure, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015 年 05 月 24 日~2015 年 05 月 28 日, 幕張メッセ 国際会議場 (千葉県千葉市)
  9. 羽馬哲也, 植田寛和, 香内 晃, 渡部直樹, 量子トンネル効果による固体ベンゼンの水素・重水素付加 Hydrogenation and deuteration of solid aromatic hydrocarbon by quantum tunneling, 日本地球惑星科学連合 2015 年大会, 2015 年 05 月 24 日~2015 年 05 月 28 日, 幕張メッセ 国際会議場 (千葉県千葉市)
  10. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa, Controlling Hydrogenation of Solid Benzene by Quantum Tunneling via Surface Structure, Second Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics (国際学会), 2015 年 02 月 23 日~2015 年 02 月 26 日, Poipu, Kauai, Hawaii, USA
  11. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, N. Watanabe, and H. Tachikawa, Hydrogen atom addition reactions to solid benzene by quantum tunneling and its strong structure dependence, Workshop on Interstellar Matter 2014 (国際学会), 2014 年 10 月 16 日~2014 年 10 月 18 日, Hokkaido Univ., Sapporo
  12. 羽馬哲也, トンネル効果による固体ベンゼンへの水素原子付加—強い構造依存性と表面・界面化学における意義—, 第 3 回京化若手サロン, 2014 年 08 月 08 日, 京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都市
  13. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, and N. Watanabe, Dramatic change in hydrogenation efficiency of solid benzene at low temperature between the crystalline and amorphous surfaces, 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会), 2014 年 06 月 04 日~2014 年 06 月 06 日, イーグレ姫路, 姫路市
  14. 羽馬哲也, 橘 省吾, ローレット ピアニ, 遠藤由希子, 藤田和之, 中坪俊一, 福士博樹, 森 章一, 千貝 健, 香内 晃, 模擬氷星間塵への真空紫外光照射による有機分子生成実験 Experimental approach to the formation of organic molecules following vacuum-ultraviolet irradiation of interstellar ice, 日本地球惑星科学連合 2014 年大会, 2014 年 04 月 28 日~2014 年 05 月 02 日, パシフィコ横浜, 横浜
  15. T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi, and N. Watanabe, Cyclohexane formation following Hydrogenation of amorphous solid benzene at 20 K, Faraday Discussion 168 Astrochemistry of Dust, Ice and Gas (国際学会), 2014 年 04 月 07 日~2014 年 04 月 09 日, NH Conference Centre, Leiden, The Netherlands
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/index.htm>
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし