

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26707030

研究課題名(和文) 星間分子雲における硫黄の化学進化

研究課題名(英文) Chemical evolution of sulfur-bearing molecules in interstellar molecular clouds

研究代表者

大場 康弘(OBA, YASUHIRO)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：00507535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では代表的な硫黄含有星間分子である、硫化水素(H₂S)の化学進化に関する実験的な研究をおこなった。H₂Sは極低温表面上で水素(H)原子、重水素(D)原子と反応可能であることがわかった。H原子と反応した場合にはH₂SのHが引き抜かれ、生成したHSラジカルがさらにH原子と反応して、元のH₂Sを生成すると予想された。しかし実際にはH₂S存在量はH原子供給とともに減少していった。これは、H₂S生成時の生成熱を利用した化学誘起脱離によると結論された。H₂SがD原子と反応すると、H₂SのD置換体(HDS, D₂S)生成が確認された。これは星間分子雲や彗星に存在する硫化水素のD濃集の起源だと推測される。

研究成果の概要(英文)：In the present study, laboratory experiments on the chemical evolution of the representative sulfur-bearing interstellar molecules, hydrogen sulfide (H₂S), were performed under the interstellar conditions (low T, P). H₂S was found to react with H and D atoms on the substrate at low temperatures. When it reacts with H atoms, the H of H₂S is abstracted to form HS radicals, which are expected to react with other H atoms to result in the formation of H₂S again. However, the H₂S abundance was getting smaller with H atom exposure times. This is probably due to the chemical desorption of H₂S by using the heat of formation of H₂S. When H₂S reacted with D atoms under the similar conditions, the formation of its deuterated counterparts (HDS and D₂S) was confirmed. It is strongly expected that the high degree of H₂S deuteration levels in interstellar and cometary H₂S is induced by surface reactions on interstellar grains.

研究分野：宇宙地球化学

キーワード：化学進化 硫黄 重水素濃集

1. 研究開始当初の背景

星間分子雲ではこれまでに 150 種以上の分子・ラジカル・イオン (= 星間分子) が気相で発見されており、その多くは水素 (H) や炭素 (C)、窒素 (N)、酸素 (O) などの軽元素で構成される。光の届かない極低温の星間分子雲内部で星間分子がどのように生成し、原始太陽系誕生に至るまでに経験する光・熱などによるプロセスでどのように変化したかを明らかにすることは、太陽系の起源および生命誕生以前の化学進化解明に重要である。

これまでの申請者らの実験的な研究によって、H、C、N、O で構成される主要分子 (H_2O , H_2CO , CH_3OH , NH_3 , CO_2 など) が、光が届かない極低温 ($\sim 10\text{K}$) 環境でも、星間塵表面反応で生成可能だとわかってきた。また、星間分子の中には宇宙の重水素存在度 ($\text{D}/\text{H} \sim 10^{-5}$) に比べ、桁違いに高く ($\text{D}/\text{H} > 10^{-1}$) 重水素濃集しているものがある。この異常ともいえる星間分子の重水素濃集もまた星間塵表面反応で実現可能であることがわかり、星間分子雲における H, C, N, O を含む分子の化学進化に関する理解は、申請者らの研究によって飛躍的に進んだ。とくに最も重要な分子である H_2O の生成、および表面反応による星間分子の重水素濃集に関する実験的研究では、国内外の研究者の追随を許さず、独走状態にある。一方で、これまでの星間塵表面での化学進化に関する研究は H (D), C, N, O のみで構成される分子が対象とされ、その分子の種類は限られていた。

2. 研究の目的

星間分子の生成・反応過程を明らかにすることは、太陽系の起源および生命誕生以前の化学進化解明に重要である。これまでの研究で申請者らは、極低温での星間塵表面反応が、主要分子 (H_2O や CH_3OH など) の生成や重水素濃集に不可欠であることを明らかにした。しかし、宇宙・地球化学的、生物学的に重要な硫黄 (S) を含む分子の化学進化に関する理解は乏しく、詳細な研究が必要とされていた。代表的な S を含む星間分子である H_2S は、その構造や生成過程が類似する H_2O に比べ、星間分子雲や彗星で高度に重水素濃集するなど、興味深い特徴を示す。そこで本研究では H_2S を対象として、星間分子雲から太陽系形成までの硫黄の化学進化、とくに水素同位体分別メカニズムの包括的解明を目的とした。

3. 研究の方法

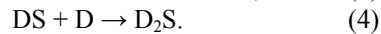
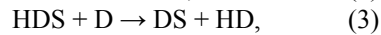
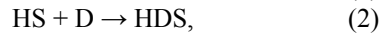
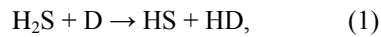
H_2S には高い金属腐食性があるため、従来扱ってきた反応装置をそのまま使用すると、とくに銅製の部品等が激しく腐食してしまい、実験や安全に支障をきたす恐れがあった。そのため、銅製の部品を金でコーティングし、真空ポンプを化学的に不活性な使用にするなどの、 H_2S 対策を施した。

その後、超高真空反応チャンバー内に設置した反応基板を 10-30K に冷却し、そこにガス導入ラインから H_2S ガスを導入して固体 H_2S 層を作製した。作製した固体 H_2S と D 原子を反応させ、 H_2S 組成変化をフーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) でその場観測した。また、 H_2S の重水素置換体である D_2S と H 原子を同様の条件で反応させた。さらに、 H_2S と H 原子も反応させた。

極低温での原子との反応のほかに、硫化水素と水との水素同位体交換反応も検証した。固体 H_2O 上に固体 D_2S 層を作製し、反応基板温度を上昇させて、その際に熱的に同位体交換するかどうか検証した。

4. 研究成果

極低温表面上で H_2S と D 原子を反応させると、 H_2S の重水素置換体 (HDS , D_2S) 生成が確認された。それら置換体生成メカニズムとして、以下の逐次 H 引抜き - D 付加反応を考えている：

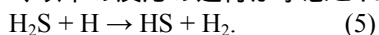


反応 1, (3) はそれぞれ中性分子からの水素原子引抜き反応なので、2000K 程度の活性化エネルギー障壁が存在するが (Lamberts et al. in prep.), 極低温で D 原子の波動性が顕著になることを利用した、量子トンネル効果により進行可能だと判断した。これは、星間分子雲の主成分の一つであり、構造や生成メカニズムなど、非常によく似た特徴をもつ H_2O ではみられない現象であり、星間分子雲における両者の重水素濃集度の違い ($\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$) の起源となることを示唆した。また、反応基板温度を 40K まで上昇させると D 置換体は生成せず、上記の反応が原子の拡散を必要とする Langmuir-Hinselwood プロセスで進行することを示した。

一方、 D_2S と H 原子を同様の条件で反応させると D-H 置換反応が起き、 HDS や H_2S 生成が確認された。硫化水素のように、H-D 置換、D-H 置換ともに起こるという結果は、硫化水素は重水素濃集可能であるものの、その程度はそれほど高くないことを強く示唆する。これは天文観測結果とも一致する。

アモルファス H_2O 氷上における H_2S と D 原子との反応による H-D 置換反応で生成した HDS , D_2S は、基板温度を上昇させても、 H_2O と見かけ上水素同位体交換しなかった。これは硫化水素と H_2O が水素交換しないというわけではなく、 HDS , D_2S が水素交換可能な温度に到達する前 ($\sim 90\text{K}$) に、アモルファス H_2O 氷表面に存在した硫化水素が脱離してしまった可能性がある。そのため、D 置換硫化水素がアモルファス H_2O 氷内部に存在し、脱離温度が上昇した場合には置換反応が起きる可能性があるが、本研究ではその証拠を得ることはできなかった。

H₂S と H 原子を反応させた場合、前述の反応と同様に H 原子が H₂S の H 原子を引き抜く以下の反応の進行が予想された：



生成した HS ラジカルはさらに H 原子と反応し、再び H₂S を生成するはずである：



反応(6)は発熱反応 ($\Delta H \sim -370$ kJ/mol) なので、生成熱を逃がすことができない気相では、一度 H₂S が生成したとしても、ただちに HS と H に分解してしまい、実効的に進行しない。一方、低温表面では生成熱を逃がすことができるので反応(6)は進行し、H₂S が再び生成可能である。ところが、固体 H₂S と H 原子を反応させ続けると、H₂S の減少が FTIR スペクトル、および四重極型質量分析計 (QMS) による分析から確認された。これは、反応(6)の生成熱を利用した化学誘起脱離 (Chemical desorption) によると考えられる。化学誘起脱離は、光の届かない星間分子雲内部に存在し、おもに星間塵表面での反応で生成する分子 (代表的な分子として、CH₃OH、H₂S) を気相に供給する重要なメカニズムと考えられていたが、これまでに明確な実験的証拠が示された例はなかった。そのため本研究結果は、星間分子雲における分子進化ネットワークを一新させるポテンシャルを有する。

現在、上記 2 テーマ (重水素濃集、化学誘起脱離) に関する結果をドイツ・シュツツガルト大の研究者との国際共同論文として執筆中であり、それらはともに宇宙化学分野に強いインパクトを与えることが期待される。

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 5 件)

1. Y. Oba, Y. Takano, N. Watanabe, and A. Kouchi, Deuterium fractionation during amino acid formation by photolysis of interstellar ice analogs containing deuterated methanol. *The Astrophysical Journal Letters*, 2016, 827, L18, 査読有 doi: 10.3847/2041-8205/827/1/L18
2. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, Negative catalytic effect of water on the reactivity of hydrogen abstraction from the C-H bond of dimethyl ether by deuterium atoms through tunneling at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, 2016, 662, 14-18, 査読有 doi: 10.1016/j.cplett.2016.07.058
3. Y. Oba, K. Osaka, T. Chigai, A. Kouchi, and N. Watanabe, Hydrogen-deuterium substitution in solid ethanol by surface reactions at low temperatures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*,

2016, 462, 689-695, 査読有

doi: 10.1093/mnras/stw1714

4. Y. Oba, N. Watanabe, Y. Osamura, and A. Kouchi, Chiral glycine formation on cold interstellar grains by quantum tunneling hydrogen-deuterium substitution reactions. *Chemical Physics Letters*, 2015, 634, 53-59, 査読有
5. Y. Oba, K. Osaka, N. Watanabe, T. Chigai, and A. Kouchi, Reaction kinetics and isotope effect of water formation by the surface reaction of solid H₂O₂ with H atoms at low temperatures. *Faraday Discussions*, 2014, 168, 185-204, 査読有 doi: 10.1039/C3FD00112A

〔学会発表〕(計 30 件)

1. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Formation of chiral glycine by surface reactions of normal glycine with deuterium atoms at 10 K", *Astrophysical Ices in the Lab (AILab) Workshop*, March 7-8, 2016, IEM-CSIC, Madrid, Spain
2. L. Piani, S. Tachibana, T. Hama, I. Sugawara, Y. Oba, et al. "Photochemistry in the molecular cloud: Evolution of ice and organic residues through warming and UV-irradiation", *Solar-System symposium in Sapporo 2016*, February 17-18, Rusutsu Resort, Hokkaido (虻田郡留寿都村)
3. L. Piani, S. Tachibana, T. Hama, I. Sugawara, Y. Oba, et al. "Photochemistry in the molecular cloud and protoplanetary disk: Evolution of ice and organic residues through warming and UV-irradiation", *47th LPSC*, March 21-25, 2016, The Woodlands, TX, USA
4. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Quantum-tunneling hydrogen abstraction from dimethyl ether-water complex solid at low temperatures: on the effect of complex formation", *32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics*, June 3rd, 2016 年 6 月 1 日-3 日, 大宮ソニックシティ, さいたま市
5. 大場康弘, 「光化学反応による星間分子の重水素濃集度の変化」新学術領域研究「宇宙分子進化」第 4 回全体集会, 2016 年 7 月 11 日, 北海道大学低温科学研究所, 札幌市
6. 大場康弘, 高野淑識, 渡部直樹, 香内晃, 「疑似星間塵氷の光化学反応で生成するアミノ酸の重水素置換体存在度」, 日本地球化学会第 63 回年会, 2016 年 9 月 16 日, 大阪市立大学, 大阪市
7. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, "Negative catalytic effect of amorphous solid water on the hydrogen abstraction from dimethyl ether with deuterium atoms at low temperatures", *ISM2016*, September 19-21,

- 2016, ILTS, Hokkaido University, Sapporo
8. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, "Hydrogen-deuterium substitution of solid dimethyl ether by reaction with deuterium atoms at 15 K", European Conference on Laboratory Astrophysics, November 22-25, 2016, CSIC, Madrid, Spain
 9. 大場康弘, 渡部直樹, 香内晃, 「アモルファス氷との水素結合による反応抑制効果:ジメチルエーテルからの量子トンネル水素引き抜き反応について」, 原子衝突学会第41回年会, 2016年12月10日-11日, 富山大学五福キャンパス, 富山市
 10. 都丸琢斗, 大場康弘, 香内晃, 渡部直樹, 「極低温表面における硫化水素の重水素置換反応」原子衝突学会第41回年会, 2016年12月10日-11日, 富山大学五福キャンパス, 富山市
 11. Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, "Negative catalytic effect of amorphous solid water on the surface reaction of dimethyl ether with deuterium atoms at 15 K", Chemistry and Physics at Low Temperatures 2016, July 3-8, 2016, Biarritz, France
 12. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Mechanism for the prebiotic emergence of "chirality": Chiral glycine formation on interstellar grains", Astrobiology Science Conference 2015, June 15-19, 2015, Hilton Chicago, Illinois, USA
 13. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Glycine becomes chiral by grain-surface reactions at low temperatures", COST Action Our Astrochemical History CM1401, May 25-29, 2015, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Prague, The Czech Republic
 14. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Hydrogen-deuterium substitution of glycine via quantum-tunneling surface reactions at low temperatures", 31st Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 3-5, 2015, Hokkaido University, Sapporo
 15. N. Watanabe, Y. Oba, T. Hama, H. Hidaka, and A. Kouchi, "Role of tunneling in the formation and deuterium enrichment of molecules on dust grains", Astrobiology Science Conference 2015, June 15-19, 2015, Hilton Chicago, Illinois, USA
 16. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Formation of deuterated "chiral" glycine by low-temperature surface reactions via quantum tunneling", Goldschmidt 2015, August 16-21, 2015, Prague Congress Center, Prague, Czech Republic
 17. 大場康弘, 高野淑識, 渡部直樹, 香内晃, 「疑似星間塵氷への紫外線照射によるアミノ酸重水素置換体生成」第33回日本有機地球化学シンポジウム, 2015年8月6日-7日, 北海道大学低温科学研究所, 札幌市
 18. 中野英之, 松原康浩, 大場康弘, ほか, 「隕石母天体における超臨界水と星間有機物との反応による石油生成」第33回日本有機地球化学シンポジウム, 2015年8月6日-7日, 北海道大学低温科学研究所, 札幌市
 19. 大場康弘, 渡部直樹, 香内晃, 「量子トンネル反応による極低温表面でのキラリグリシン生成」原子衝突学会第40回年会, 2015年9月28日-30日, 首都大学東京南大沢キャンパス国際交流会館, 八王子市
 20. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, "Deuteration of interstellar glycine on low-temperature surfaces: A possible route to the formation of chiral molecules in dense molecular clouds", From Clouds to Protoplanetary Disk: The Astrochemical Link, October 5-8, 2015, Hans Harnack Haus, Berlin, Germany
 21. 大場康弘, 尾坂和哉, 渡部直樹, 千貝健, 「極低温表面反応によるエタノールの重水素濃集」新学術領域研究「宇宙分子進化」第三階研究集会, 2015年10月22日-23日, 北海道大学低温科学研究所, 札幌市
 22. Y. Oba, "Formation and deuterium fractionation of water by low-temperature surface reactions in molecular clouds", Center for Astrochemical Studies Seminar, October 13th 2015, Max-Planck Institut fur Extraterrestrial Physik, Germany
 23. K. Osaka, Y. Oba, A. Kouchi, and N. Watanabe, "Water formation by reaction of solid hydrogen peroxide with hydrogen atoms at low temperatures via quantum tunneling", Second Workshop on Experimental Laboratory Astrophysics, February 23-26, 2015, Poipu, Kauai, Hawaii, USA.
 24. 大場康弘, 力石嘉人, 高野淑識, 渡部直樹, 香内晃, 「星間分子雲におけるアミノ酸の重水素濃集」第32回有機地球化学シンポジウム, 2014年11月6日-11月8日, ニューウェルシティ湯河原, 熱海市
 25. K. Osaka, Y. Oba, A. Kouchi, and N. Watanabe, "H-D substitution reactions of solid ethanol with atomic deuterium via quantum tunneling at low temperatures", Workshop on Interstellar Matter 2014, October 16-18, 2014, Hokkaido University, Sapporo
 26. 大場康弘, 渡部直樹, 香内晃, 「星間塵表面反応で生成する水の重水素同位体組成」2014年度日本地球化学会年会, 2014年9月16日-9月18日, 富山大学五福

キャンパス，富山市

27. Y. Oba, N. Watanabe, and A. Kouchi, “Water formation in space: quantum-tunneling surface reaction $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ at low temperatures”, June 4-6, 2014, 第30回化学反応討論会, イーグレ姫路, 姫路市
28. 大場康弘「星間分子雲における化学進化：星間塵表面反応の重要性」大阪大学宇宙地球科学セミナー, 2014年5月8日, 大阪大学豊中キャンパス, 豊中市
29. 尾坂和哉, 大場康弘, 香内晃, 渡部直樹, “Importance of deuterium fractionation of ethanol by grain surface reactions: experiment of H-D tunneling substitution”, 日本地球惑星科学連合2014年大会, 2014年4月28日—5月2日, パシフィコ横浜, 横浜市
30. Y. Oba, K. Osaka, N. Watanabe, T. Chigai, and A. Kouchi, “Reaction kinetics and isotope effect of water formation by the surface reaction of solid H_2O_2 with H atoms at low temperatures”, Faraday Discussion 168 Astrochemistry of Dust, Ice, and Gas, April 7-9, 2014, Leiden, The Netherlands

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大場 康弘 (OBA YASUHIRO)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：00507535