

# 極低温表面における水素の化学： 星間塵上での化学進化と重水素濃集

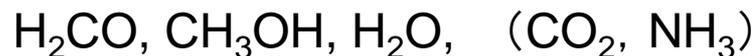
北海道大学 低温科学研究所

渡部直樹

共同研究者：日高宏，大場康弘，羽馬哲也，香内晃，千貝健，長岡明宏

1. 背景

2. 氷星間塵表面(トンネル)反応による分子生成



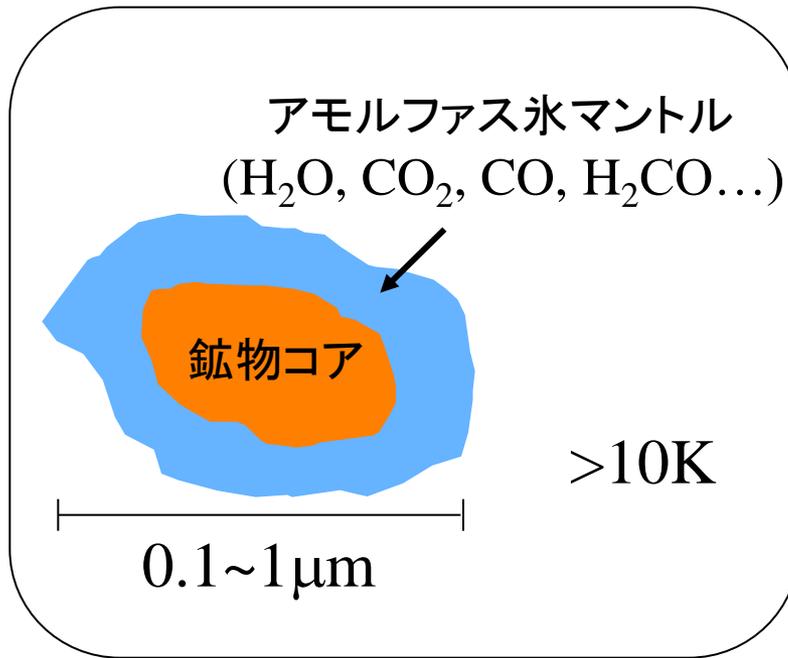
3. 氷星間塵表面反応による重水素濃集



4. 水素原子の表面拡散

5. 氷星間塵表面での分子の核スピン温度(OPR)

# 分子雲における化学進化



- ・ 恒星・惑星の誕生の地
- ・  $10\text{ K} < T$
- ・  $n_{\text{gas}} \sim 10^4\text{ cm}^{-3}$
- ・ 多くの分子種  $> 150$
- ・ 氷星間塵 :  $\sim 10^{-9}\text{ cm}^{-3}$

気相反応

Well  
studied !

氷星間塵表面・内部の反応

$\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 有機分子,  
氷マントルの形成に不可欠

## 氷星間塵表面反応の長所

☆ 極低温なので様々な分子が表面に吸着する.

・ 光化学反応など隣接分子を巻き込む反応

→ 多種の分子生成が可能.

・ 長時間隣接することにより反応確率が増加

→ single collisionで反応断面積が小さくてもOK. e.g. **トンネル反応**

☆ 反応で生成した(余った)熱を塵表面に逃がすことができる.

・ 分解を伴わない結合反応が起こりやすい(小さい分子).

例えば, 気相:  $A + BC \rightarrow AB + C$

塵表面:  $A + BC \rightarrow ABC$ ,  $H + H \rightarrow H_2$

☆ 触媒的な働き(活性化エネルギーを下げる)

# 氷星間塵表面反応の形態

低温分子雲コアでは

$$\text{H flux } (\sim 10^5) > \text{UV flux } (\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$$



重要！

☆ 表面上での原子・ラジカル反応: nonenergetic process

- $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$
- $\text{CO} \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
- $\text{N} \rightarrow \text{NH} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3$   
etc.

H原子表面反応  
トンネル反応が重要

# Why hydrogen surface chemistry in space?

☺ **Very abundant** in space

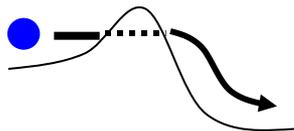
hydrogen / heavier elements (C, O, N,..)  $> 10^3$

☺ **Easy to migrate** on the grain surfaces at very low temperatures

lighter particle generally migrates faster. (physisorption case)

☺ **Efficient tunneling** reactions

Wave nature of particle becomes more prominent  
with decreasing mass and temperature.



Activation barrier

# Our research on hydrogen surface processes

## • Formation of formaldehyde and methanol on ASW

↓  
amorphous solid water

- CO –  $\text{H}_2\text{CO}-d_n$  –  $\text{CH}_3\text{OH}-d_n$  system

(e.g. Watanabe et al. 2004; Hidaka *et al.* 2007, 2011; Watanabe & Kouchi 2008)

## • Water formation on the surface at 10 K

- $\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$  (incl. isotope effect of **tunneling reactions**)

(e.g. Miyauchi *et al.* 2008; Oba *et al.* 2009)

- thermal  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  (incl. isotope effect of **tunneling reactions**)

(Oba *et al.* 2012, *in press.*)

## • Ammonia formation on the surface at 10 K

- $\text{N} \xrightarrow{\text{H}} \text{NH} \xrightarrow{\text{H}} \text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{NH}_3$  (Hidaka *et al.* 2011)

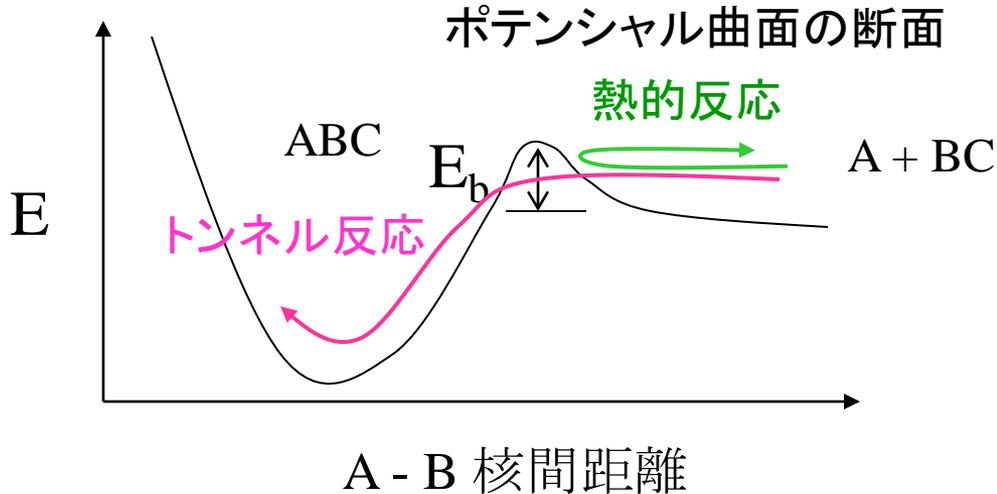
## • Physicochemical processes of H atom on ASW

- diffusion, recombination, nuclear spin temperature

(Watanabe *et al.* 2010; Hama *et al.* 2011)

# トンネル反応とは？

A + BC → ABC の例



Q1: なぜ起こる？

Ans1: 物質は波の性質  
(物質波)を持つ

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}}$$

ちなみにH原子は100Kで $\sim 1 \text{ \AA}$

Q2: トンネル反応の必要条件は？

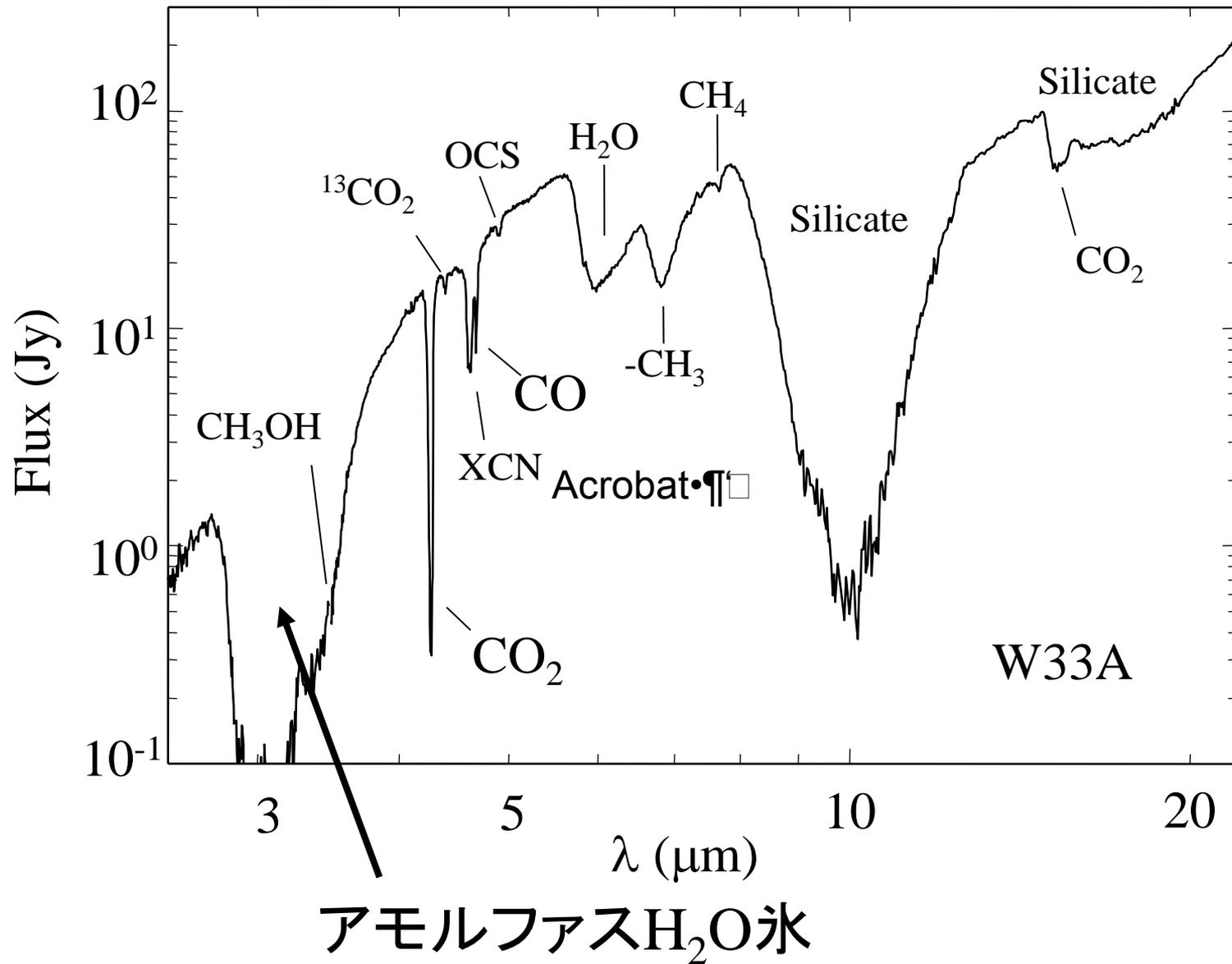
Ans2:  $\lambda \sim d_{E_b}$ , 低温(=物質波長大)

Q3: トンネル反応の確率は？

Ans3:  $P = \exp\left[-2d \sqrt{\frac{2m(E_b - E_0)}{\hbar^2}}\right]$  (矩形ポテンシャルの場合の近似)

反応に同位体効果が現れる！

# 赤外線天文観測衛星 (ISO) の観測



# Main components in an ice dust mantle & comets

(from Gibb *et al.* 2004; Bockelée-Morvan *et al.* 2004)

Molecules	W33A high	NGC7538 IRS9/high	Elias29 low	Comets
-----------	--------------	----------------------	----------------	--------

## 疑問

- 表面反応で生成するのか？

極低温, 活性化エネルギーの問題

- どのような反応経路？
- 反応速度は？
- 表面組成の効果は？

Gas phase  
synthesis

# 極低温表面における水素の化学： 星間塵上での化学進化と重水素濃集

北海道大学 低温科学研究所

渡部直樹

共同研究者：日高宏，大場康弘，羽馬哲也，香内晃，千貝健，長岡明宏

1. 背景

2. 氷星間塵表面(トンネル)反応による分子生成



3. 氷星間塵表面反応による重水素濃集

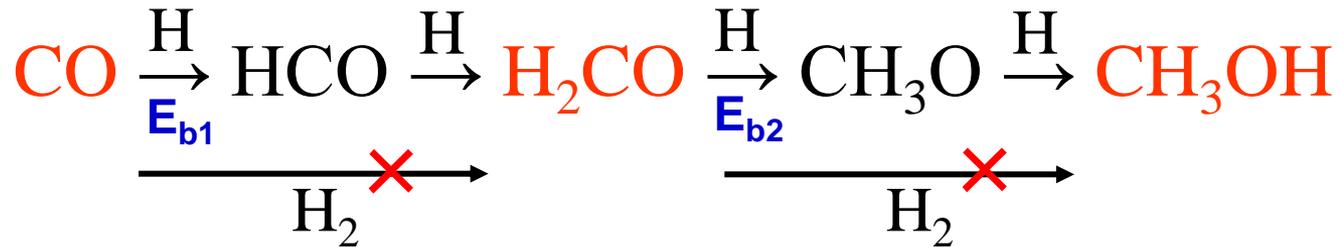


4. 水素原子の表面拡散

5. 氷星間塵表面での分子の核スピン温度(OPR)

# 実験その1: H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH生成

☆ 星間塵表面(10Kアモルファス氷)上で下記反応は効率よく進むか？

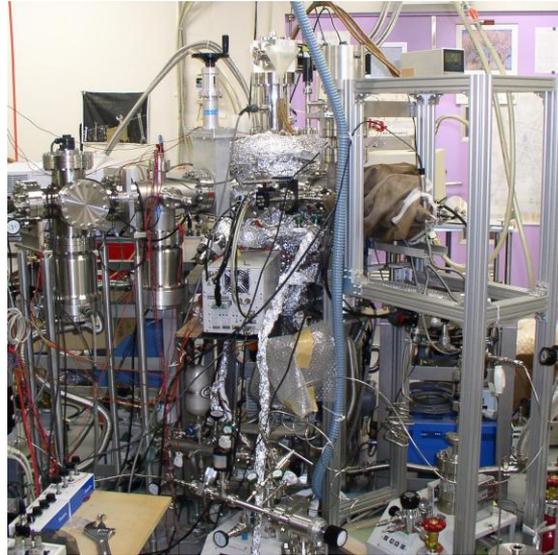


$E_b$ : 2000~3000 K (Woon 2002)

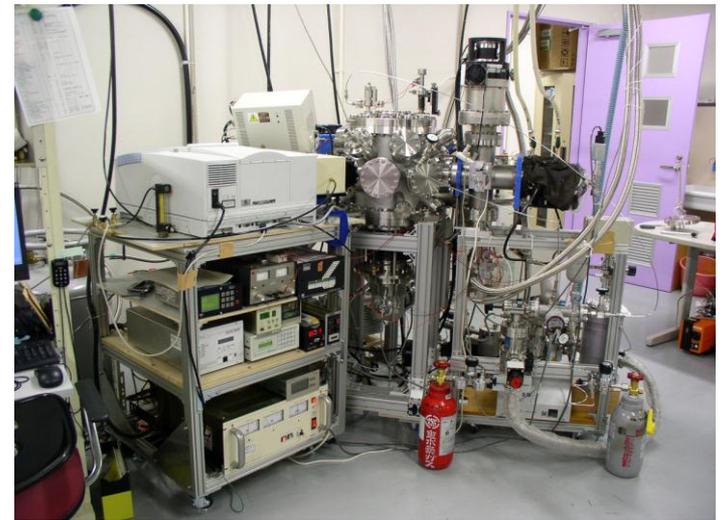
アレニウスのな反応速度定数  $\propto \exp(-E_b/T)$  → 熱的反応は  
T=10Kでは起こらない!  
解離を含まない付加反応 → 気相では起こらない!

表面反応でこれらを克服できるか! → トンネル付加反応は起こるか?

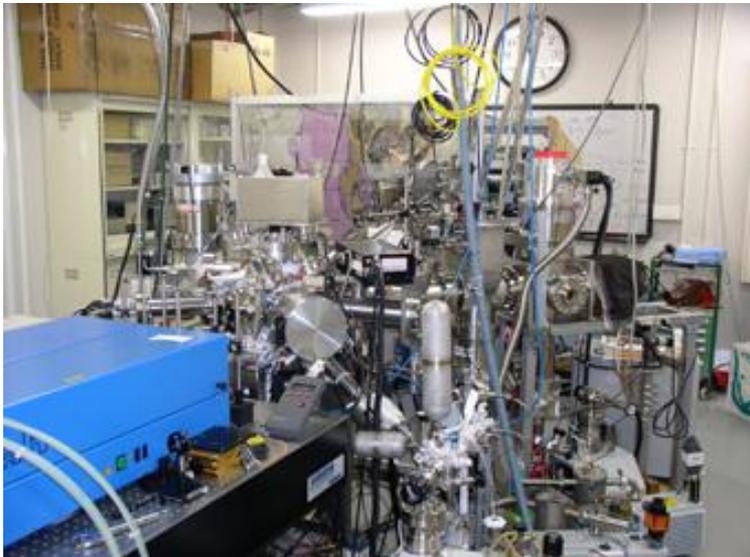
# 実験装置



LASSIE



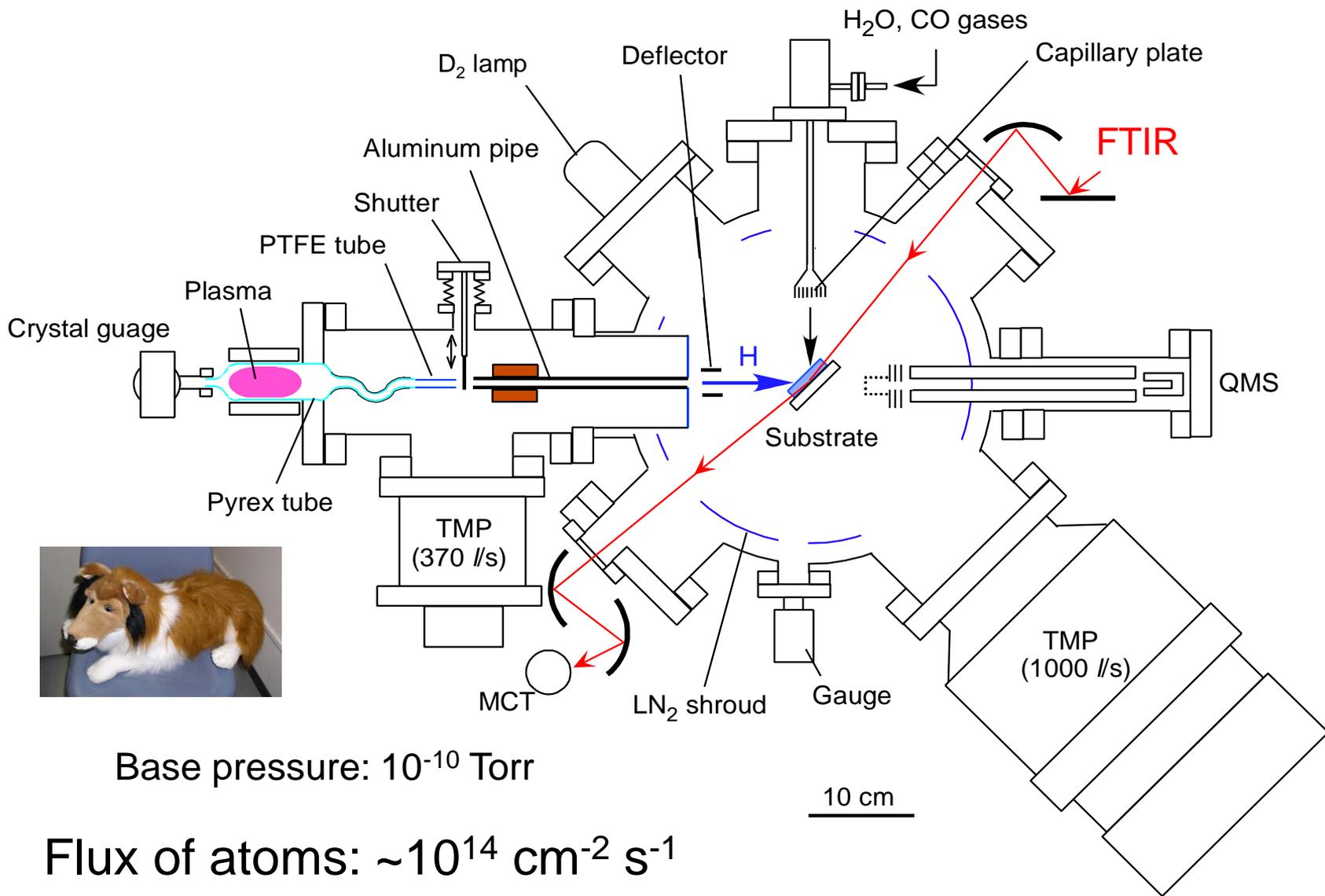
ASURA



RASCAL



# LASSIE



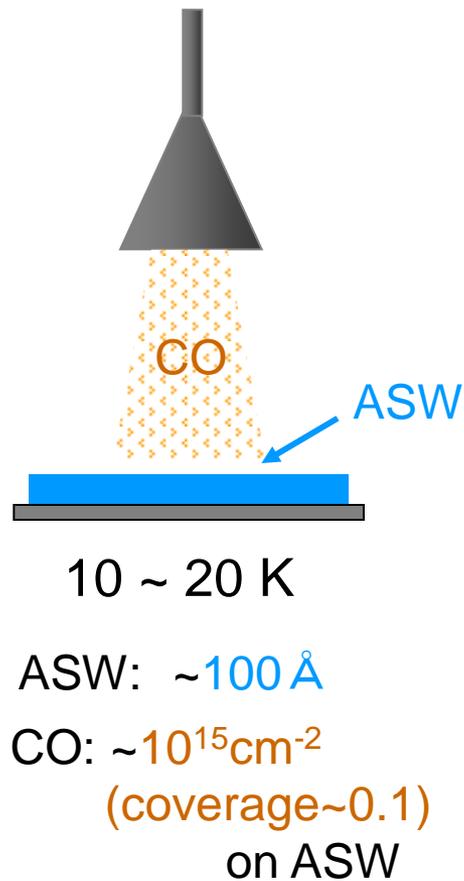
Base pressure:  $10^{-10}$  Torr

Flux of atoms:  $\sim 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

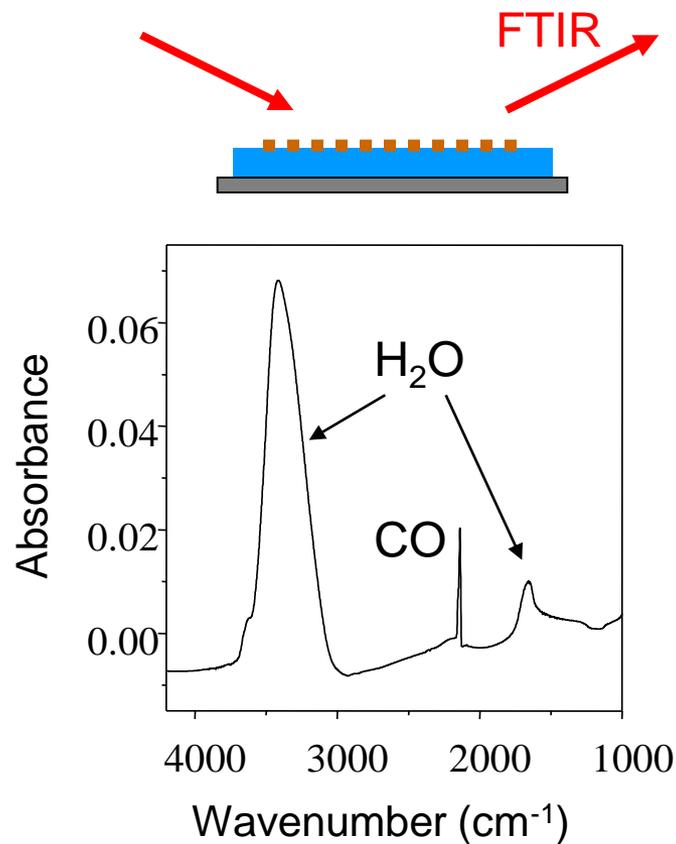
Kinetic temp. of atoms: 100 K

# 実験手順 (CO + H)

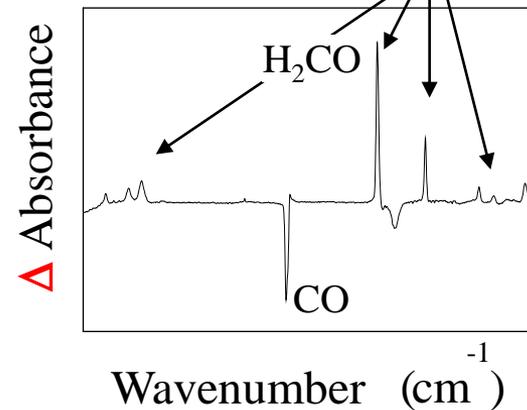
試料蒸着



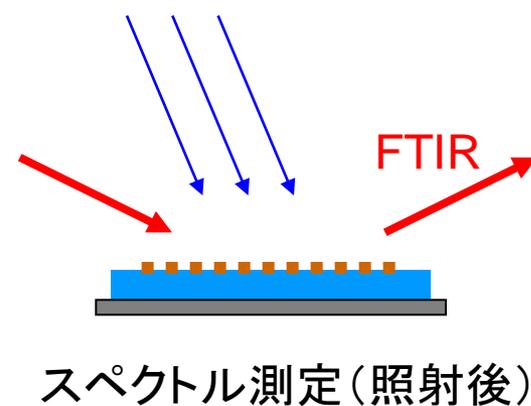
初期スペクトル測定  
(照射前)



products

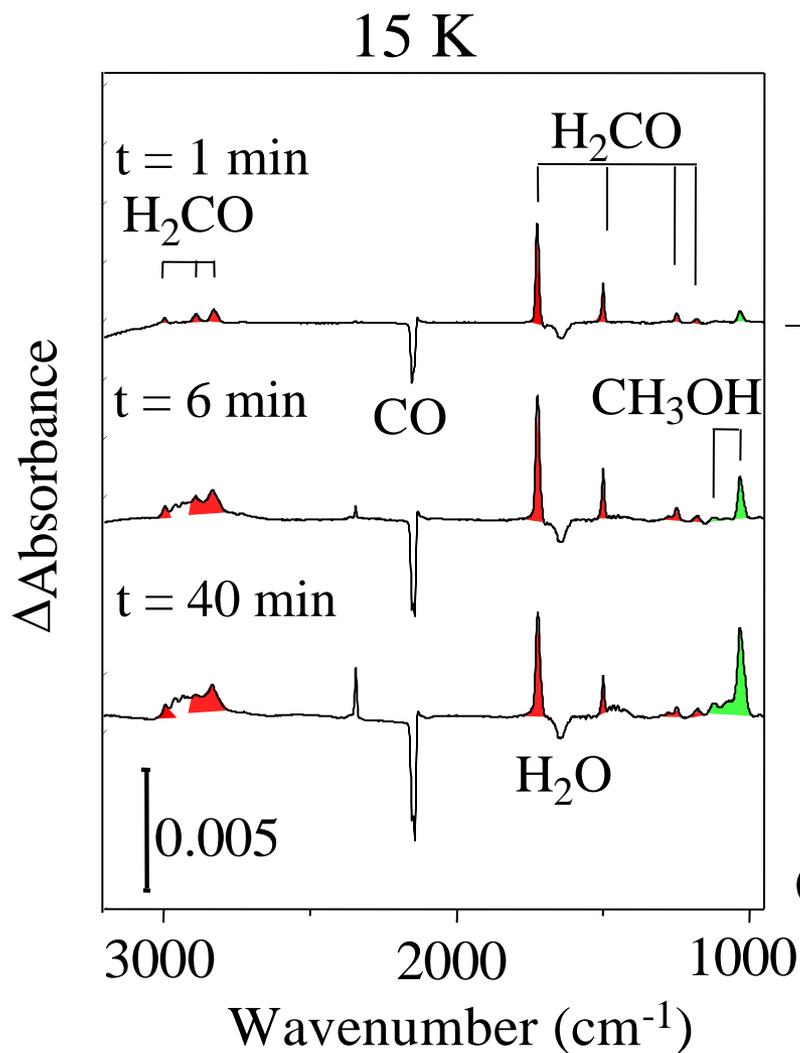


H atoms



スペクトル測定(照射後)

# H原子照射時の赤外吸収(差)スペクトルの変化



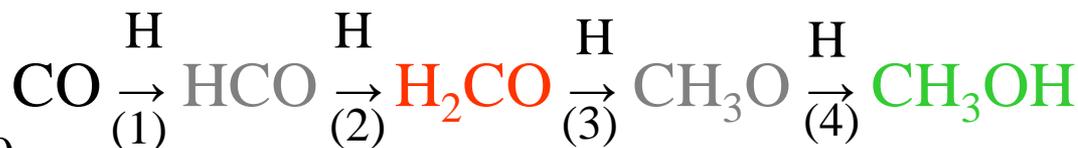
## 分かったこと

1. H原子付加反応が起こった!

×アレニウス型    ○トンネル反応

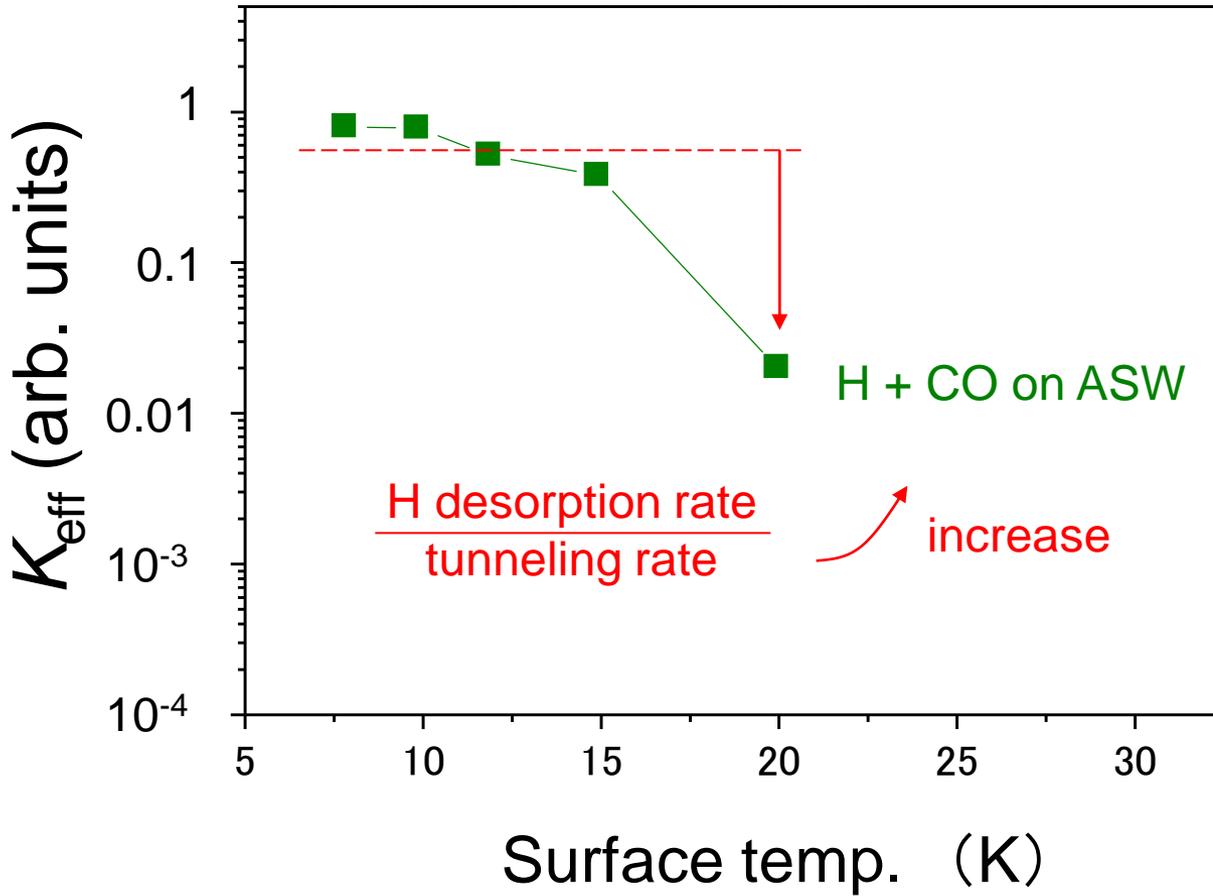
2.  $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$   
逐次付加反応である.

3. ラジカル中間体HCO,  
CH<sub>3</sub>Oは見られない

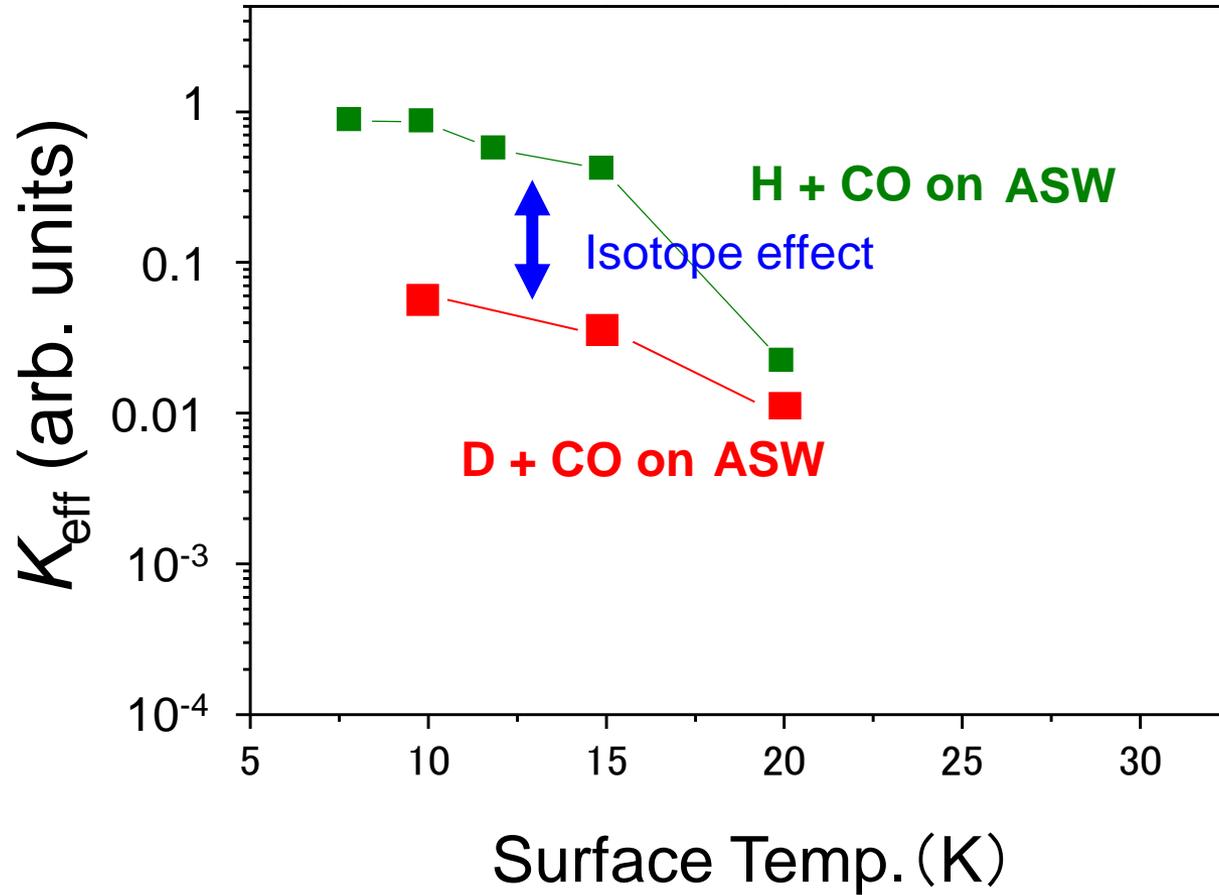


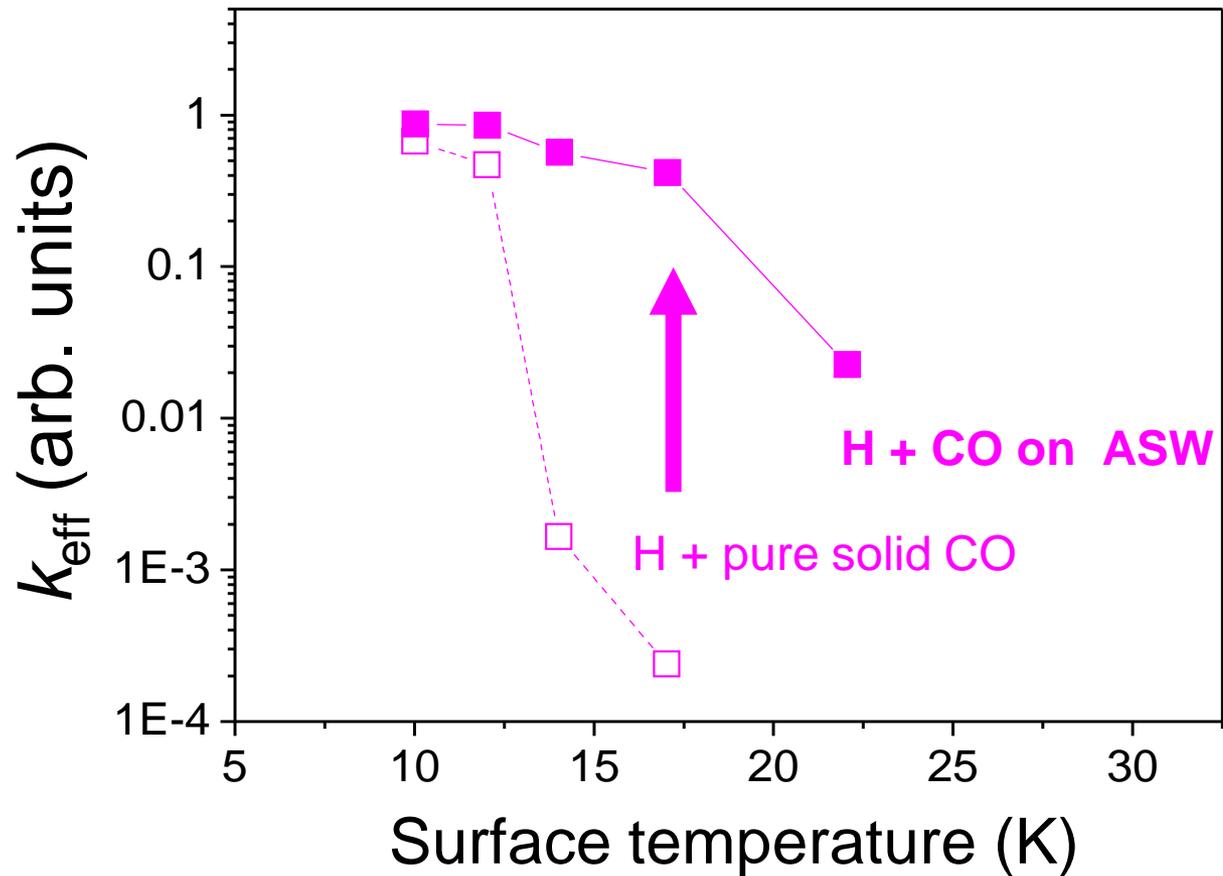
$$k_{(1)} \ll k_{(2)}, \quad k_{(3)} \ll k_{(4)}$$

# Effective rate of CO + H ( $\text{H}_2\text{CO}$ formation)



# Effective rates of CO + H, D (H<sub>2</sub>CO, D<sub>2</sub>CO formation)





ASW enhances the reactivity at the higher temperature !

# Two factors for enhancing the reactivity

Tunneling reaction probability  $P_r$ :

$$k_{eff} \propto P_r = \tau_{ev} \nu_0 \exp\left[-\frac{2a}{\hbar} (2\mu E_b)\right]$$

Residence time of adsorbed H

$$\tau_{ev} = \nu_0^{-1} \exp\left[-\frac{E_{ad}}{kT}\right]$$

Barrier transmission probability  
*for rectangular potential*

depending on barrier shape

ASW surface may change  
the potential shape  
to enhance the reactivity !

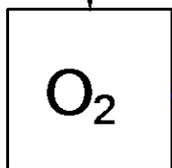
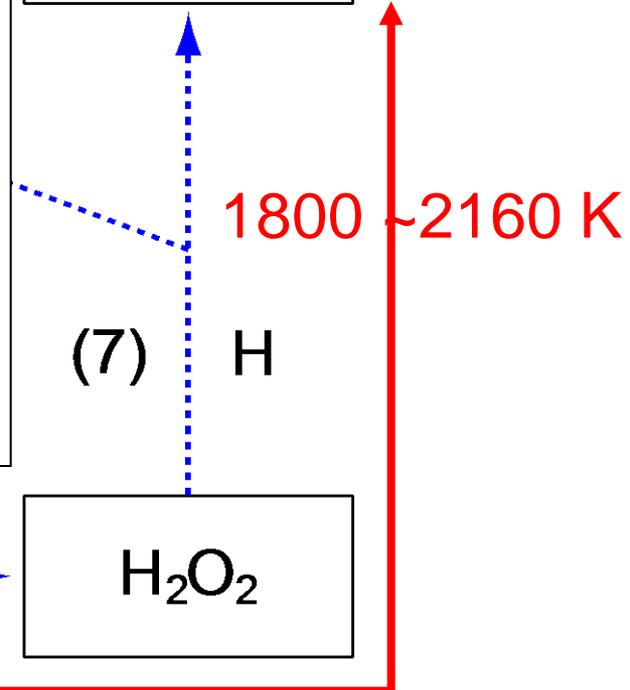
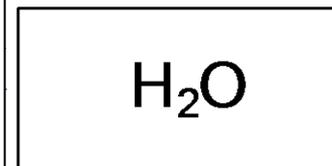
ASW enhances the reactions !

## 実験その2: H<sub>2</sub>O生成(氷マントルを表面反応で)

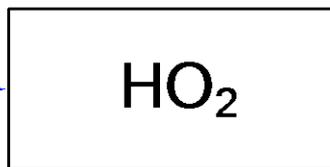
### 実験のねらい

- ・ 反応(5)~(7)は分子雲環境で起こるか?
- ・ 反応(5)~(7)の活性化エネルギーは?  
→ 同位体効果を見る

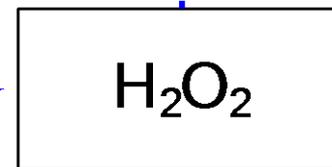
rier



(5)  
H



(6)  
H



Reported barrier in gas phase

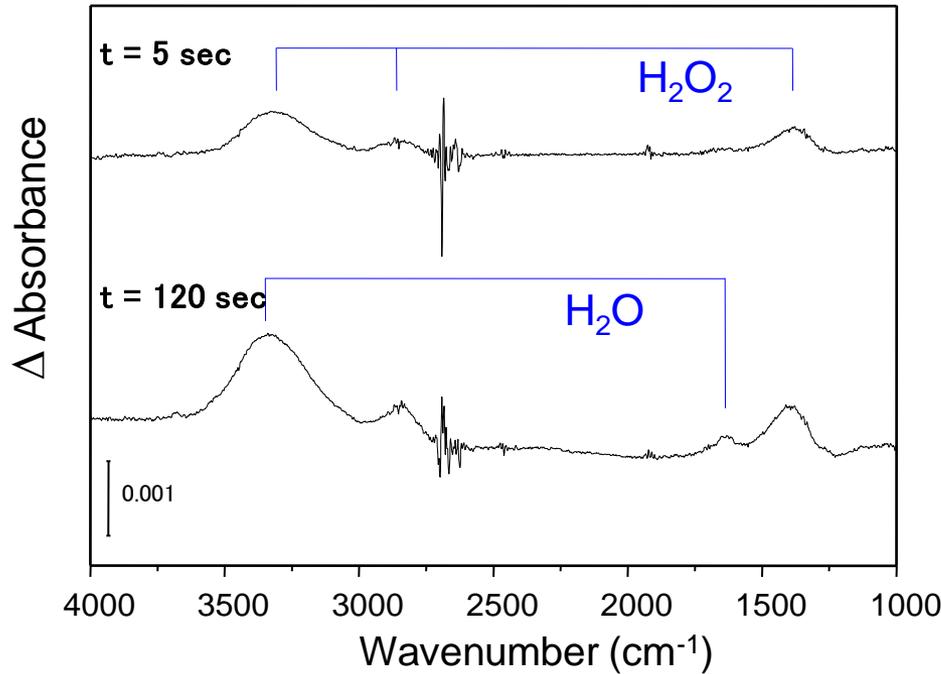
50 ~ 200K or 1200 K

Dominant route in MC

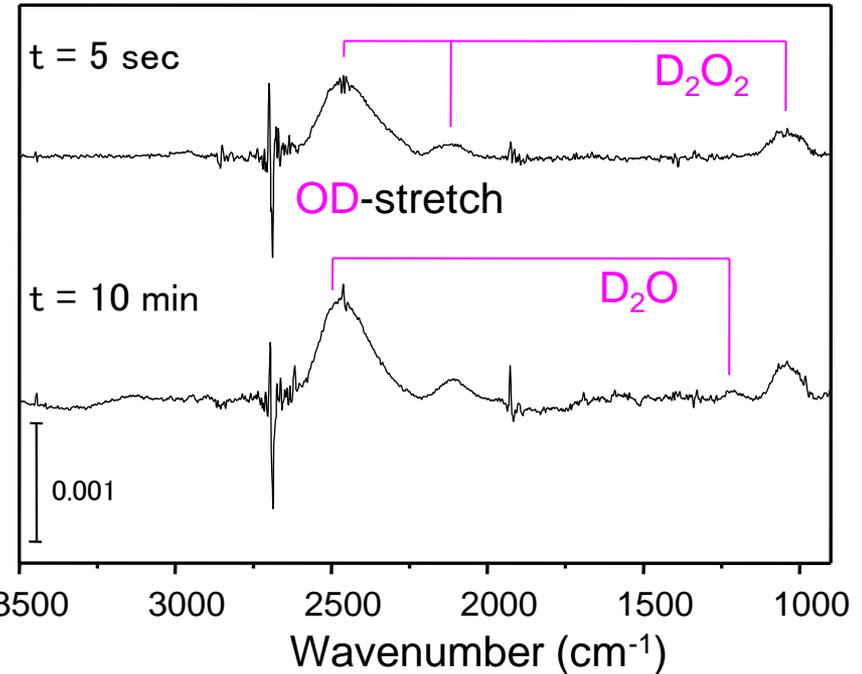
Cuppen & Herbst (2007)

# 赤外吸収スペクトルの変化

Solid O<sub>2</sub>(10K) + H (70K)



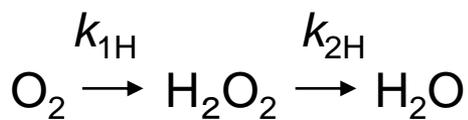
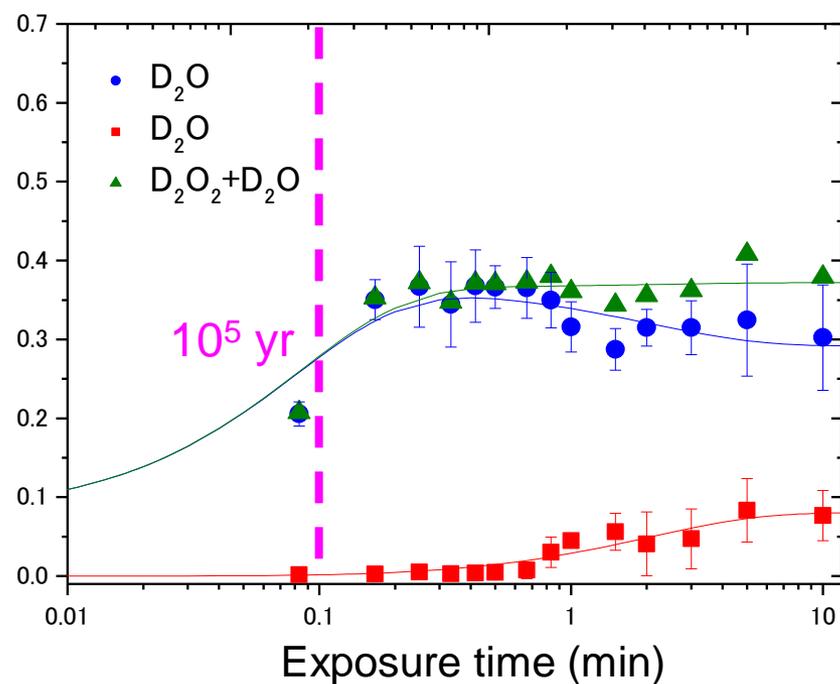
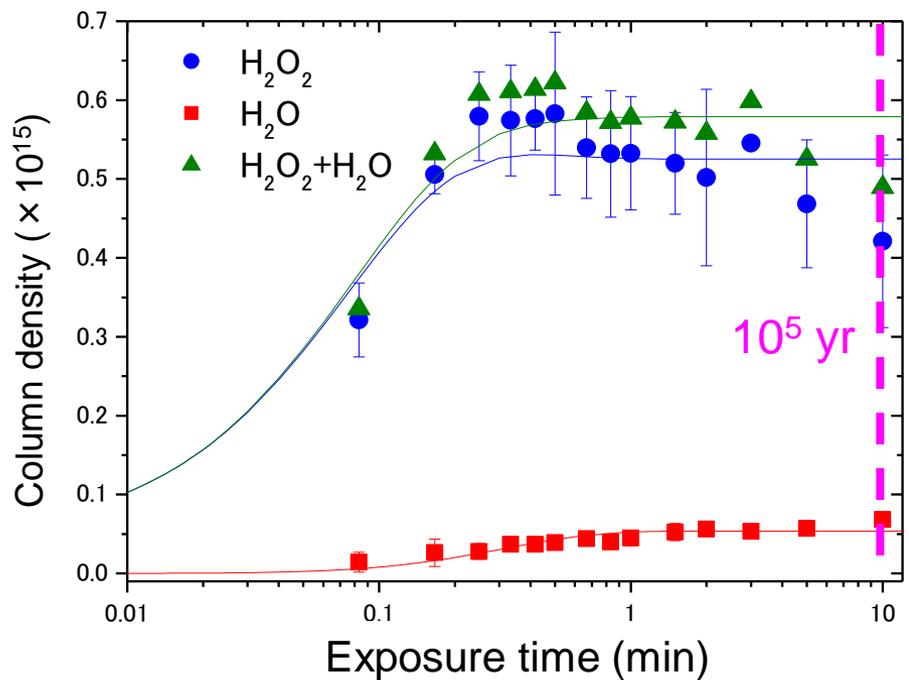
Solid O<sub>2</sub>(10K) + D (70K)



H<sub>2</sub>Oが生成した！ 生成したH<sub>2</sub>O固体はアモルファス(結晶ではない)！

Miyauchi *et al.* 2008

# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) と H<sub>2</sub>O (D<sub>2</sub>O) の生成速度



Effective rates

13 (min<sup>-1</sup>)

4

12 (min<sup>-1</sup>)

0.5



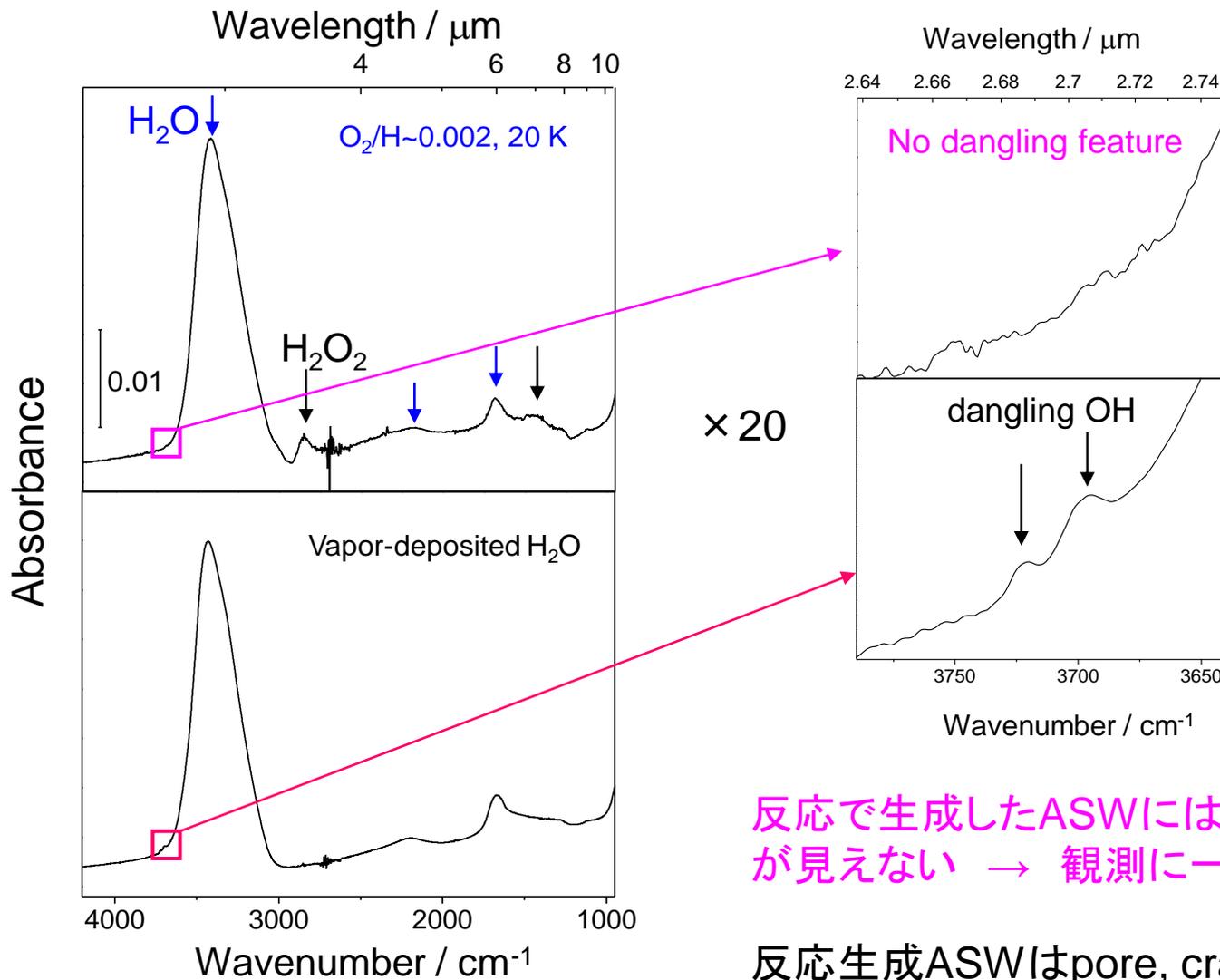
0.14

Significant barrier (tunneling)



0.014

# 反応生成で生成したASW(上) vs. H<sub>2</sub>O蒸着ASW(下)

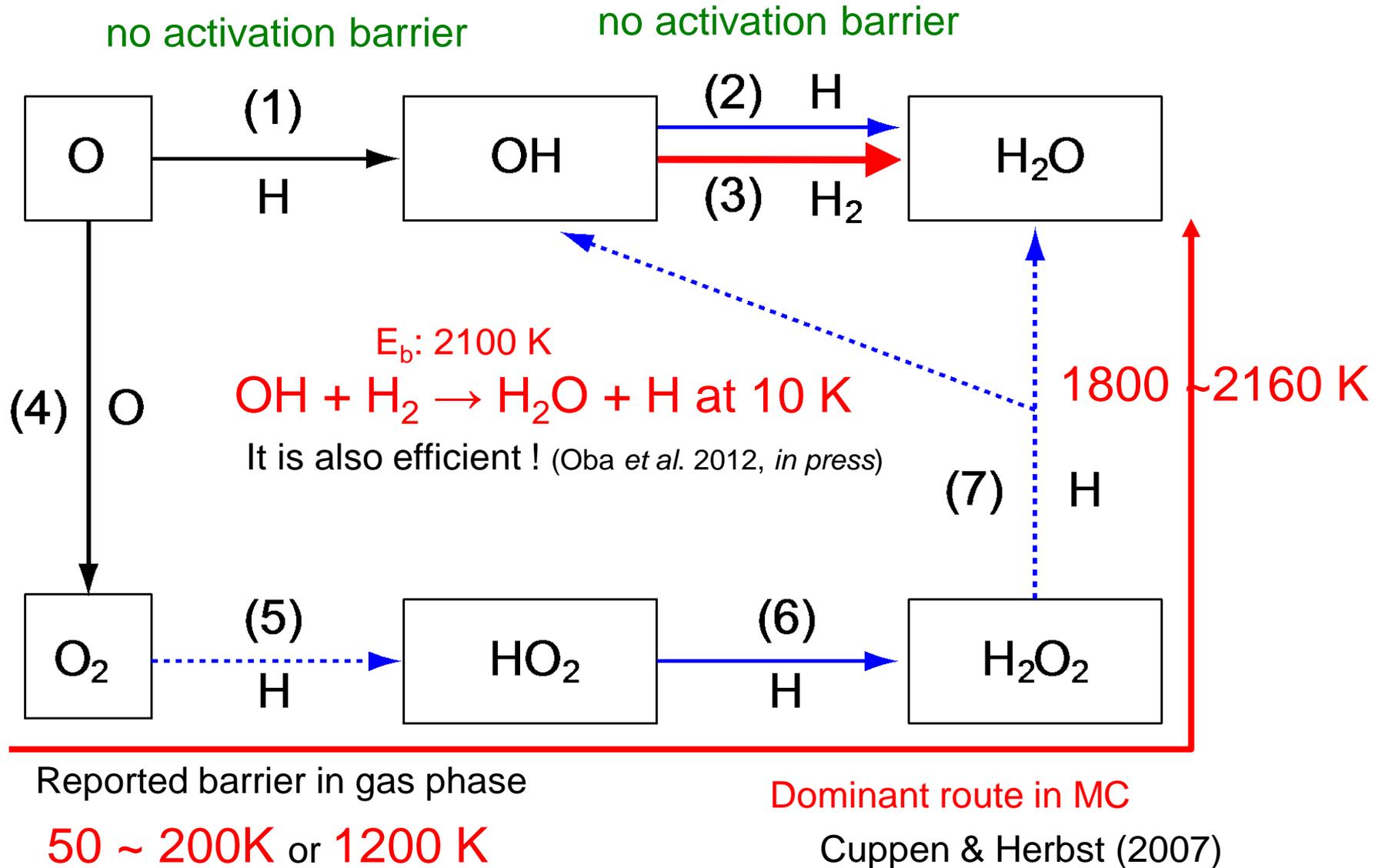


反応で生成したASWにはdangling OH  
が見えない → 観測に一致

反応生成ASWはpore, crackが少ない.

Oba *et al.* 2009

# 実験その2: H<sub>2</sub>O生成(氷マントルを表面反応で)

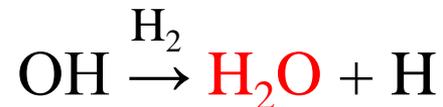


# 「氷星間塵表面(トンネル)反応による分子生成」 のまとめ

- H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH生成には氷星間塵表面上で水素原子トンネル付加反応が有効



- アモルファス氷マントル生成には星間塵上での以下のトンネル反応が重要



- H<sub>2</sub>O生成 >> H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH生成 (1桁以上)

# 極低温表面における水素の化学： 星間塵上での化学進化と重水素濃集

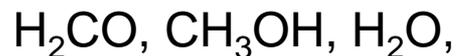
北海道大学 低温科学研究所

渡部直樹

共同研究者：日高宏，大場康弘，羽馬哲也，香内晃，千貝健，長岡明宏

1. 背景

2. 氷星間塵表面(トンネル)反応による分子生成



3. 氷星間塵表面反応による重水素濃集



4. 水素原子の表面拡散

5. 氷星間塵表面での分子の核スピン温度(OPR)

# 宇宙における重水素

## ☆ 宇宙における重水素存在度

Interstellar atomic D/H ratio  $\sim 10^{-5}$  (e.g. Linsky et al. 1995)

## ☆ 分子に含まれる重水素率

- ・ 宇宙に存在する水分子, 有機分子は重水素濃集している!
- ・ 濃集度は分子によって異なる.
- ・ 重水素濃集のメカニズムは宇宙・地球化学の一大テーマ  
いつどこで, どうやって? 化学進化のプローブ
- ・ 濃集度: 分子雲 > 原始太陽系 > 地球

分子誕生領域(分子雲)の星間分子に着目!

# 分子雲中の重水素体分子

☆ 星間分子雲中でこれまでに30種程の重水素を含む分子が発見されている  
(2008年1月現在)

HD

HDO HDS D<sub>2</sub>S HDCS

DCN DNC NH<sub>2</sub>D NHD<sub>2</sub> ND<sub>3</sub> DC<sub>3</sub>N DC<sub>5</sub>N N<sub>2</sub>D<sup>+</sup>

DCO<sup>+</sup> HDCO D<sub>2</sub>CO up to ~0.3 (対標準体) cf. comets ~0.02

CH<sub>2</sub>DOH CHD<sub>2</sub>OH CD<sub>3</sub>OH CH<sub>3</sub>OD up to ~0.4 異常濃集!

CH<sub>2</sub>DCN C<sub>4</sub>D C<sub>2</sub>D CH<sub>2</sub>DCCH H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> CH<sub>3</sub>CCD

CH<sub>3</sub>D: cometのみ (Kawakita & Kobayashi 2009)

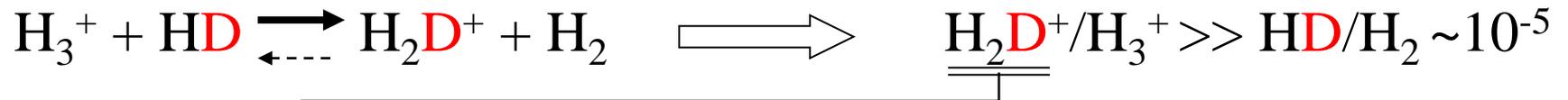
星間塵表面反応が重要な分子種

星間塵表面反応が重水素濃集に寄与しているのではないか!

## 既存の重水素濃集モデル(in 分子雲)

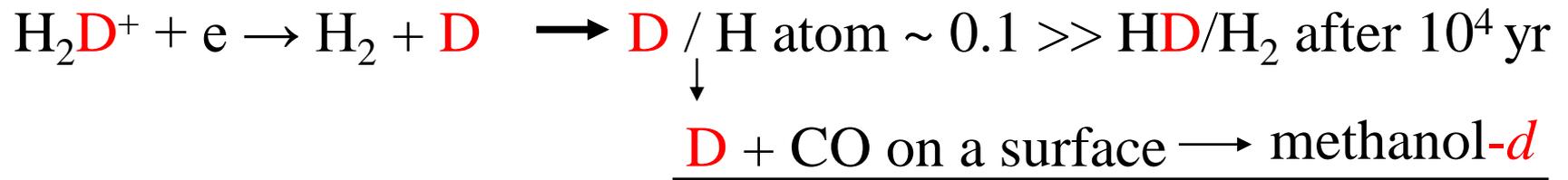
### Gas phase models

$\text{HD}/\text{H}_2 \sim 10^{-5}$  (初期条件: cosmic ratio)



producing methanol-*d* in gas phase

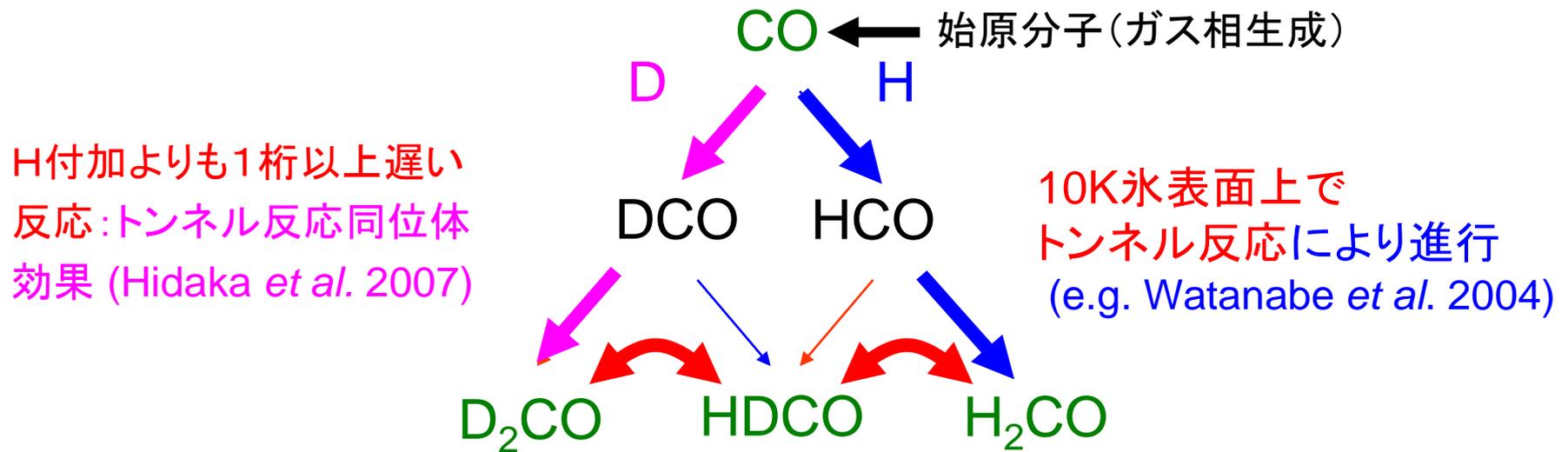
### Gas - dusts models



Multi-deuterated ~~ed~~ speceies, like  $\text{CD}_3\text{OH}$  ?

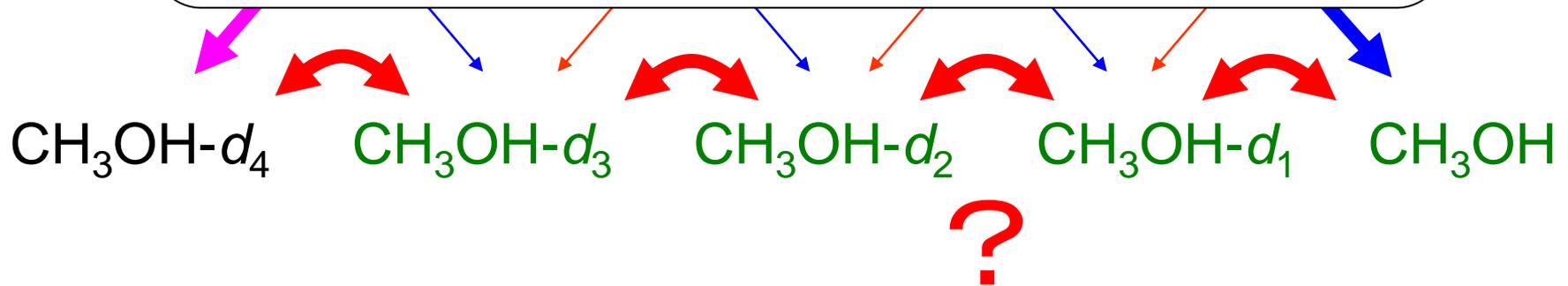
星間塵表面反応による新しいモデルが必要！

# 星間塵表面反応ネットワーク(CO-H<sub>2</sub>CO-CH<sub>3</sub>OH系)



単純な付加反応では重水素異常濃集は起こせない

H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH生成後のH-D置換は?



green: observed species in MC

# ねらい

- 低温氷(星間塵)表面反応で $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ を高度に重水素濃集させるプロセスは起こり得るか？
- $\text{H}_2\text{CO}(-d_n)$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}(-d_n)$ でH-D置換反応は起こるか？

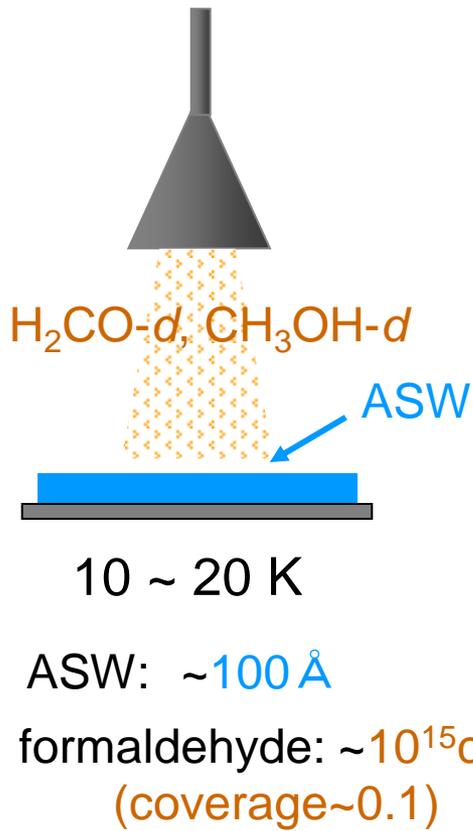
反応経路, 反応性はどうか？ (トンネル反応で説明可？)



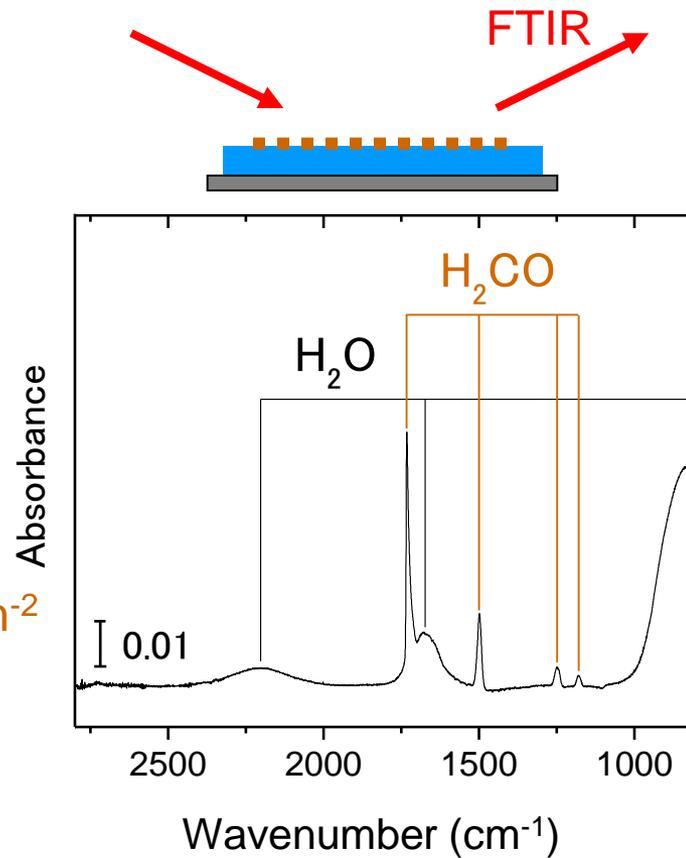
低温表面で $\text{H}_2\text{CO}(-d_n)$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}(-d_n)$ にH, D原子を照射する実験をする.

# 実験手順

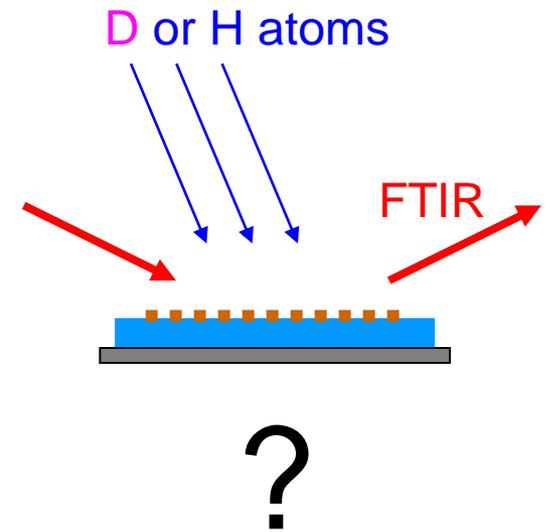
## サンプル蒸着



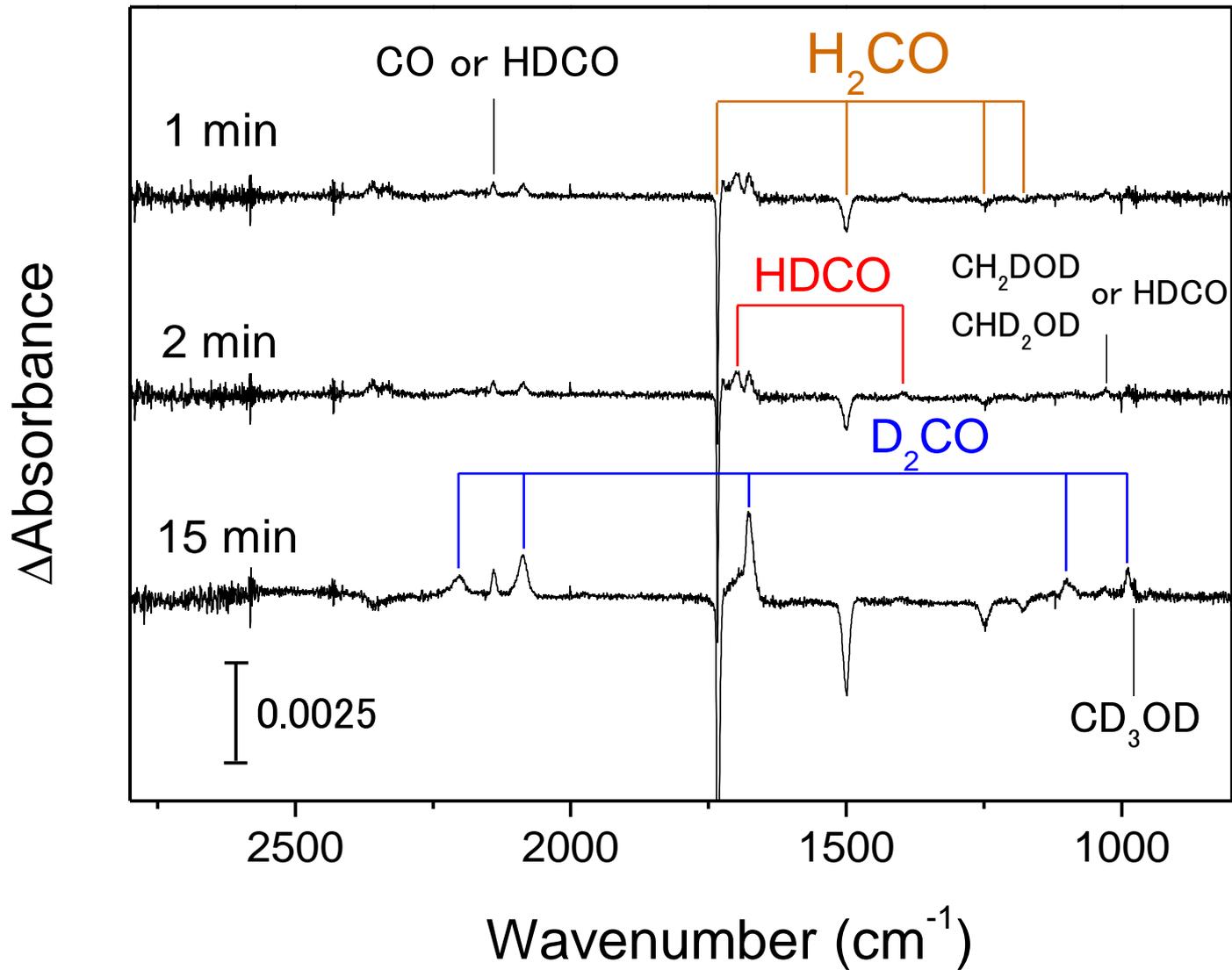
## バックグラウンド測定 (照射前)



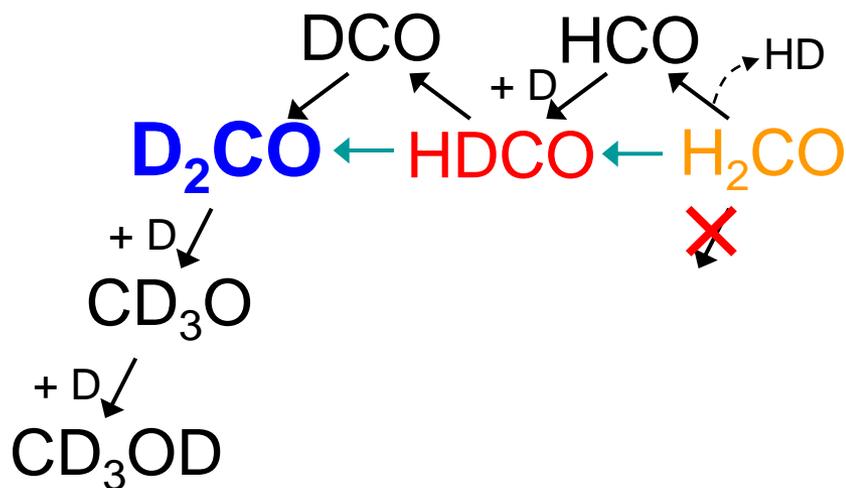
## 原子照射中に差スペクトルを測定



# H<sub>2</sub>CO + D on ASW at 15 K



# H<sub>2</sub>CO + D on ASW at 15 K



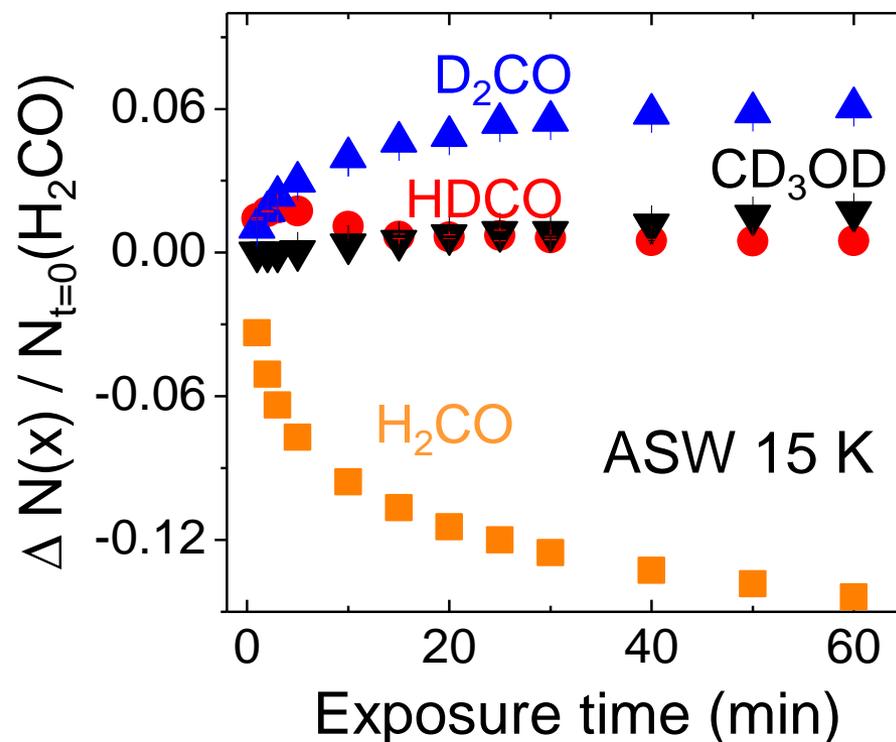
**D<sub>2</sub>COが主生成物(D置換は起こる)**

- 引き抜き & 付加反応
- H-D 直接交換反応

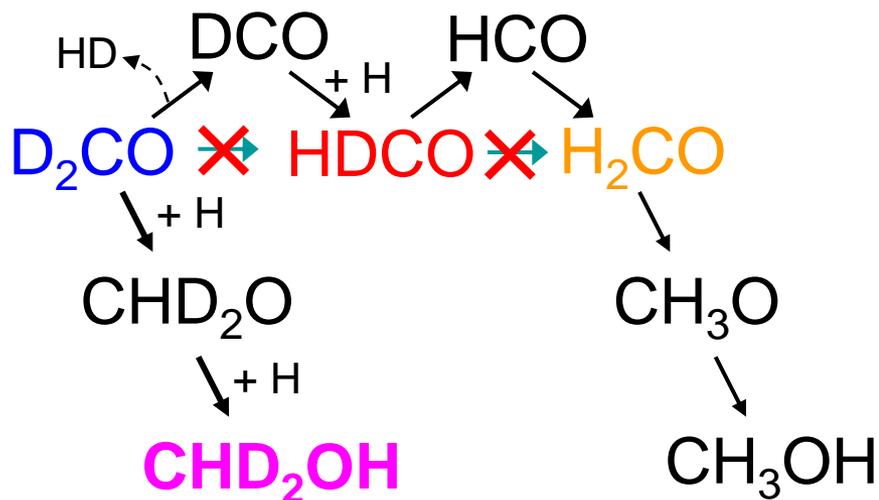
**安定分子へのD付加は遅い**

- CD<sub>3</sub>OD生成は少ない
- H<sub>2</sub>COにD原子付加は見えない

## Column densities



# D<sub>2</sub>CO + H on ASW at 15 K



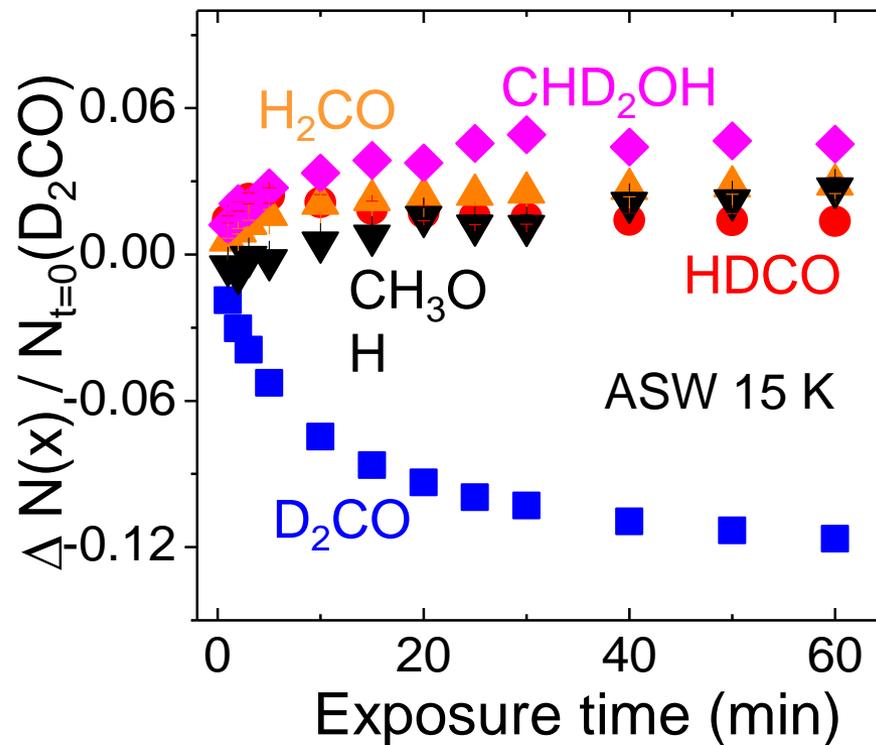
CHD<sub>2</sub>OH が主生成物

D<sub>2</sub>COへのH付加が速い

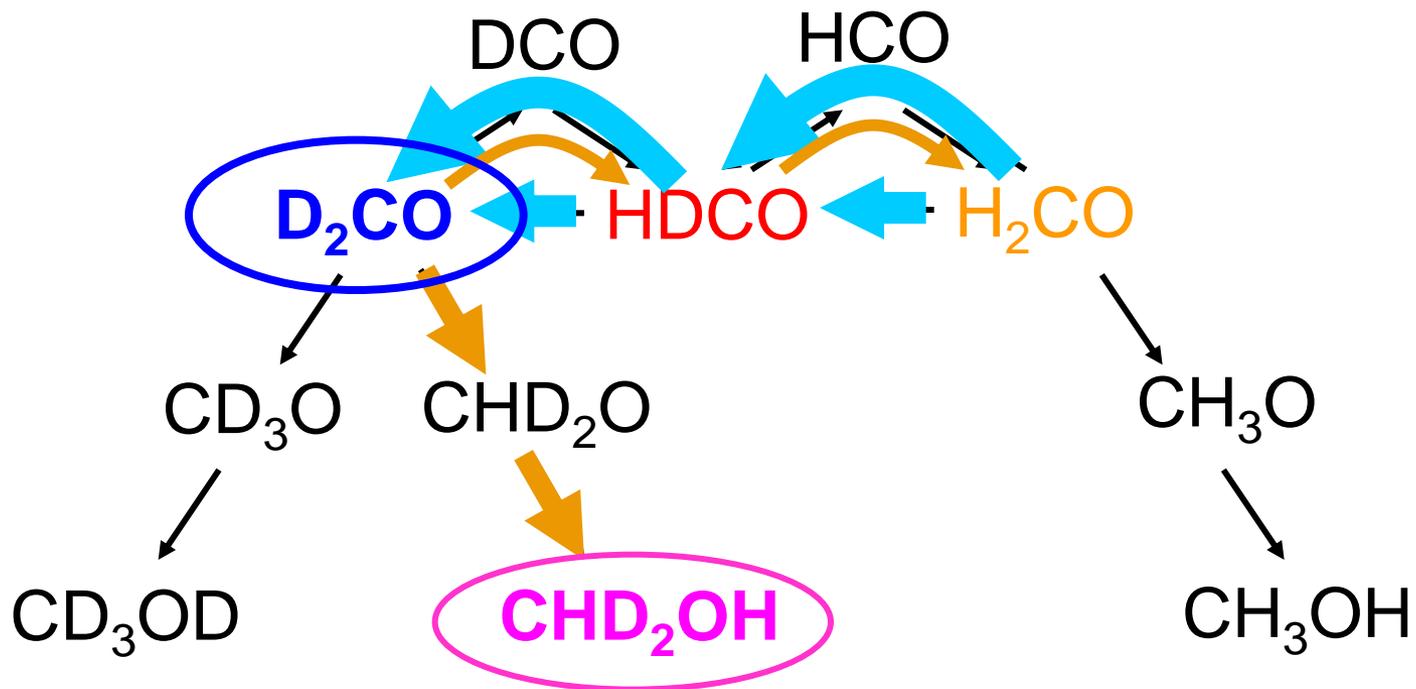
H<sub>2</sub>COも生成

引き抜き & 付加反応

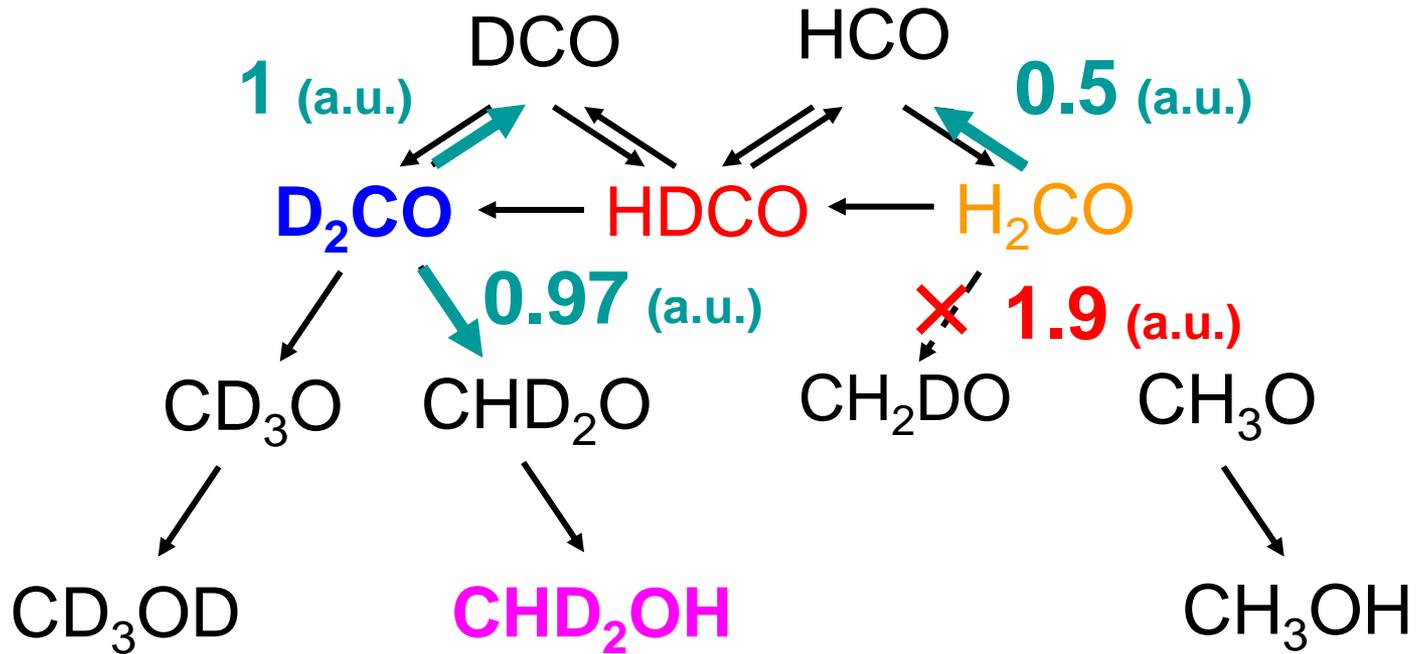
## Column densities



# 反應經路



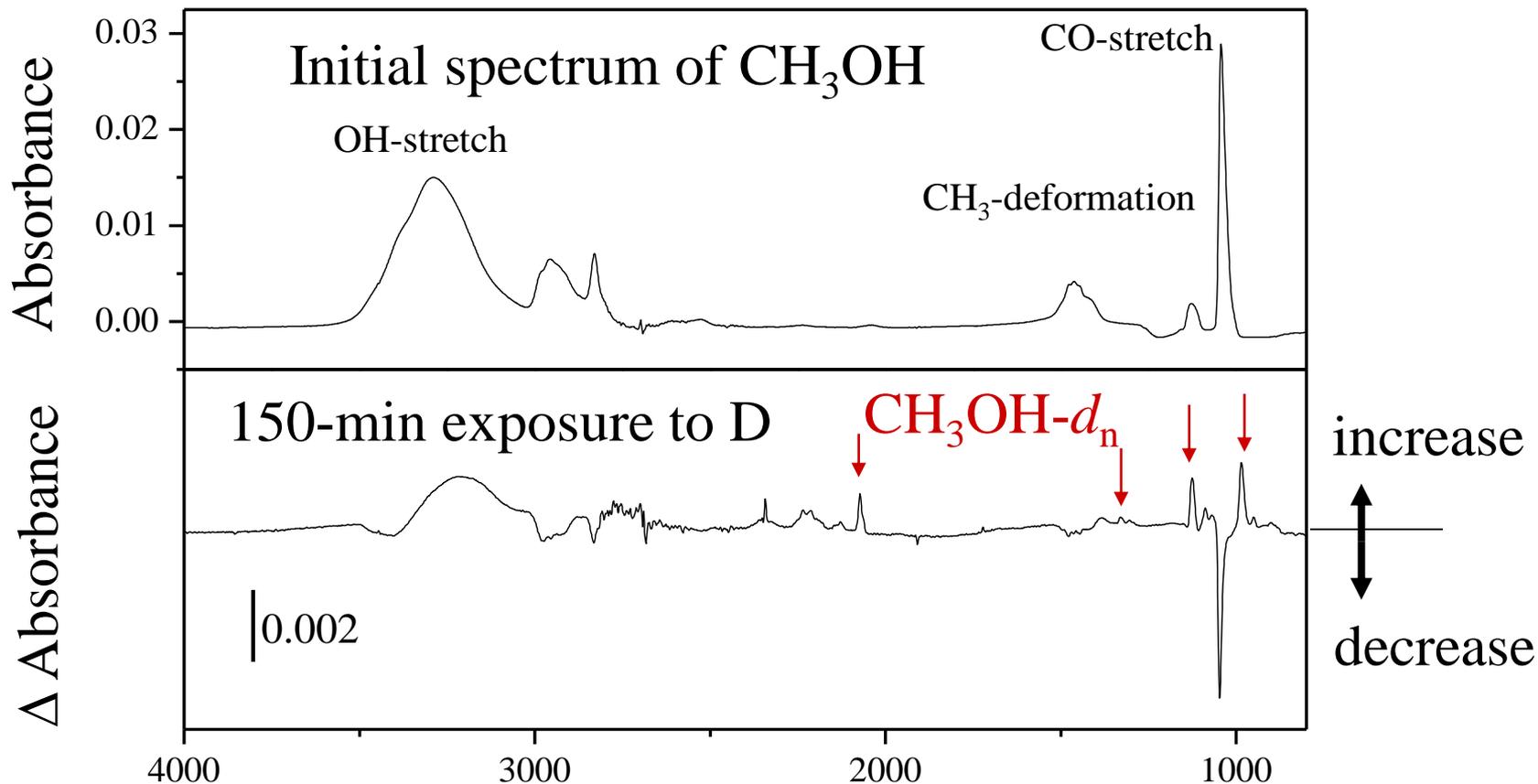
# 反応経路と反応の実効質量



## ● Important factors of tunneling reaction

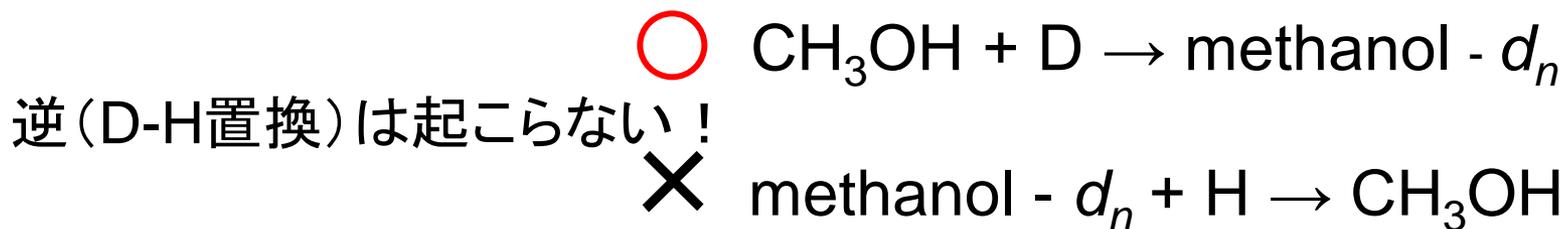
- Activation barrier
- Effective (abstraction) & reduced (addition) masses of reaction system

# D + solid CH<sub>3</sub>OH (4ML) at 10 K



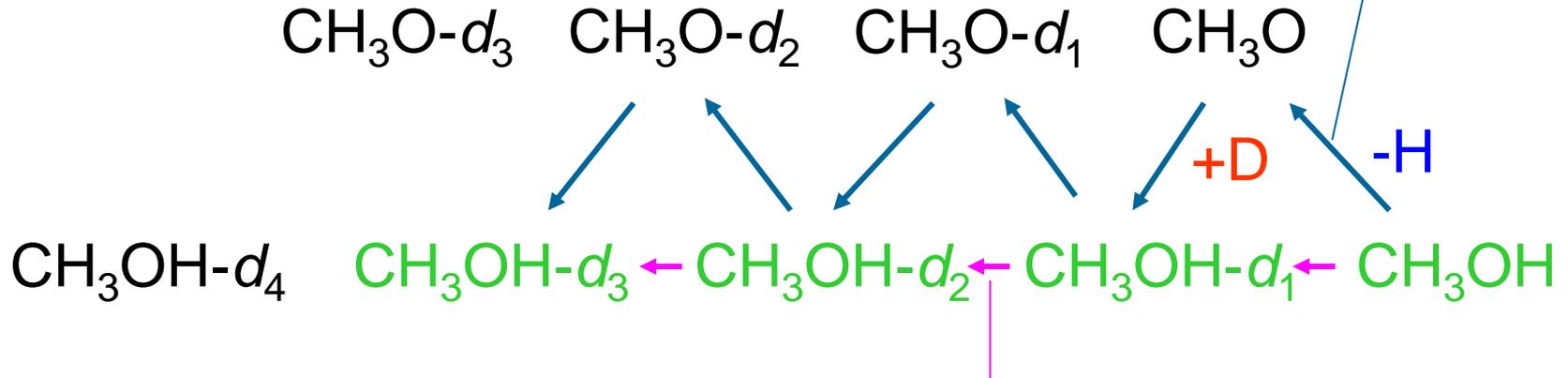
H-D 置換が起こった！

But no Me-OD detected



# H-D置換反応のプロセスは？

H 引き抜き & D 付加？



H-D 直接交換？

活性化エネルギー:大

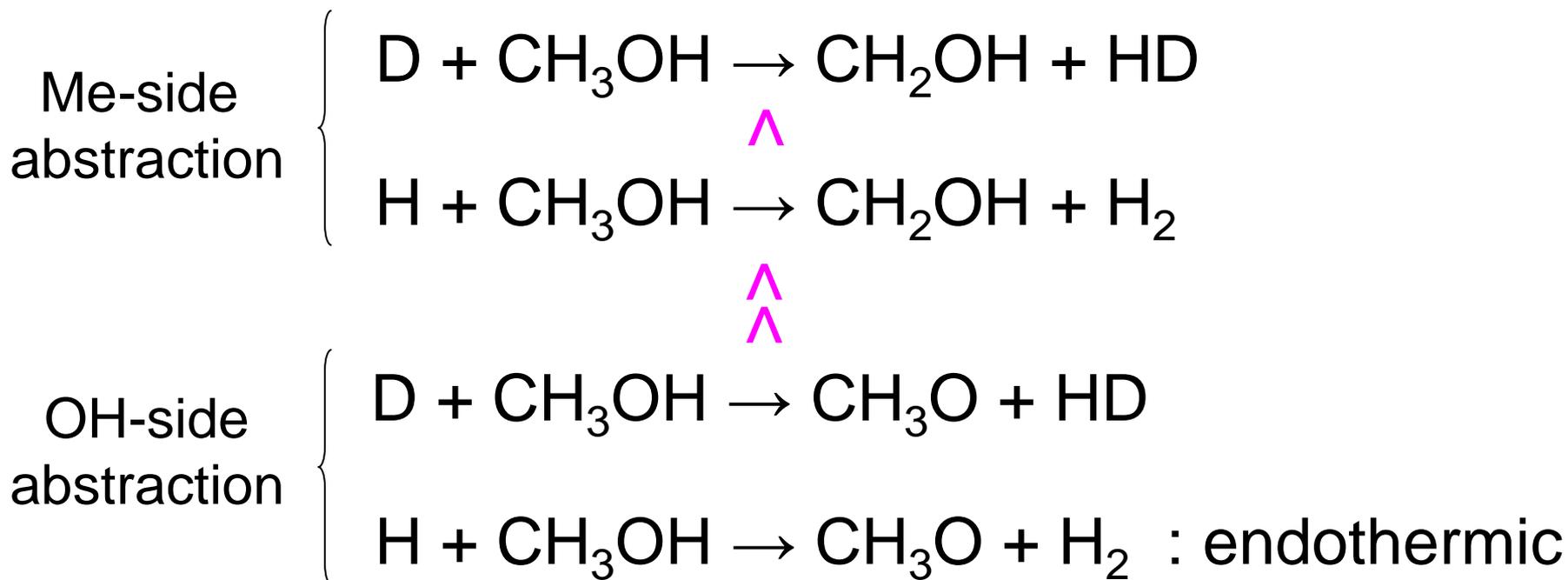


# 何故 Me-OD は見られない?

Explanation for the abstraction & addition case

Activation energies in ascending order (gas phase)

Kerkeni & Clary (2004)



# メタノールの重水素濃集(重水素体生成)経路

CH<sub>3</sub>OH生成後, H-D置換反応  
V.S.

CO分子にH, D原子逐次付加反応

分子雲では実際どちらが支配的?  
モデル計算は容易ではない.



**COにH, D原子同時照射実験!**

(いわゆるシミュレーション実験)

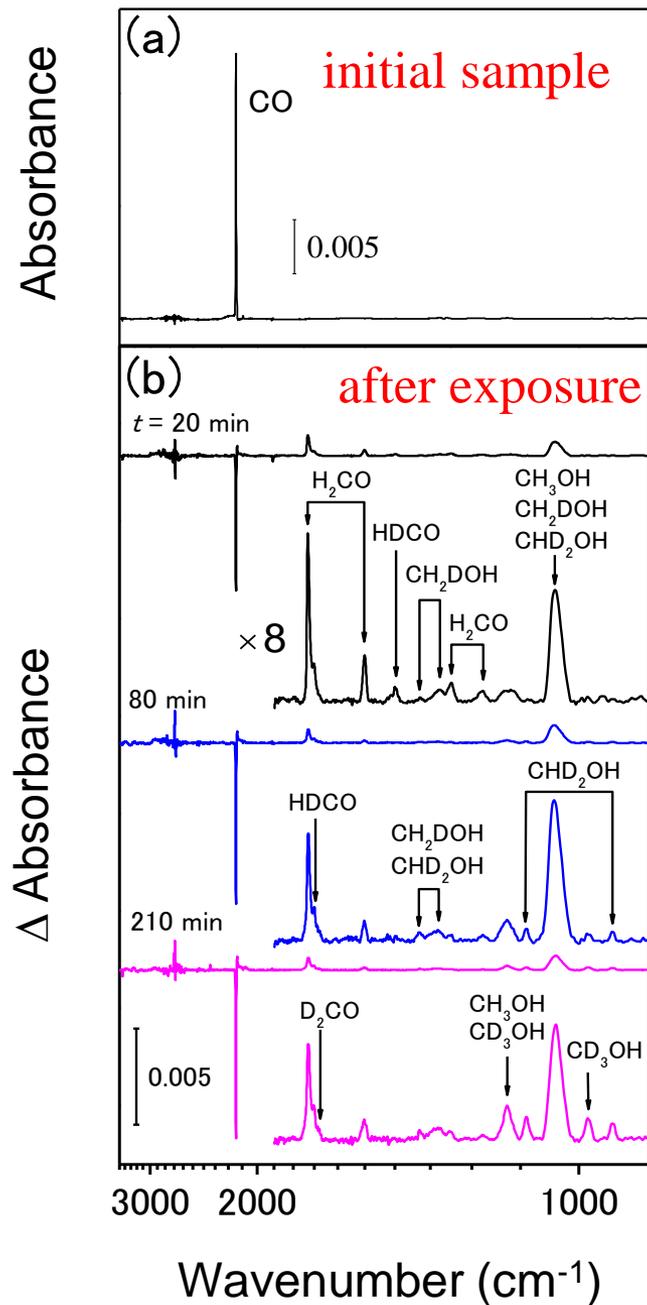
2つのプロセスが競合する実験

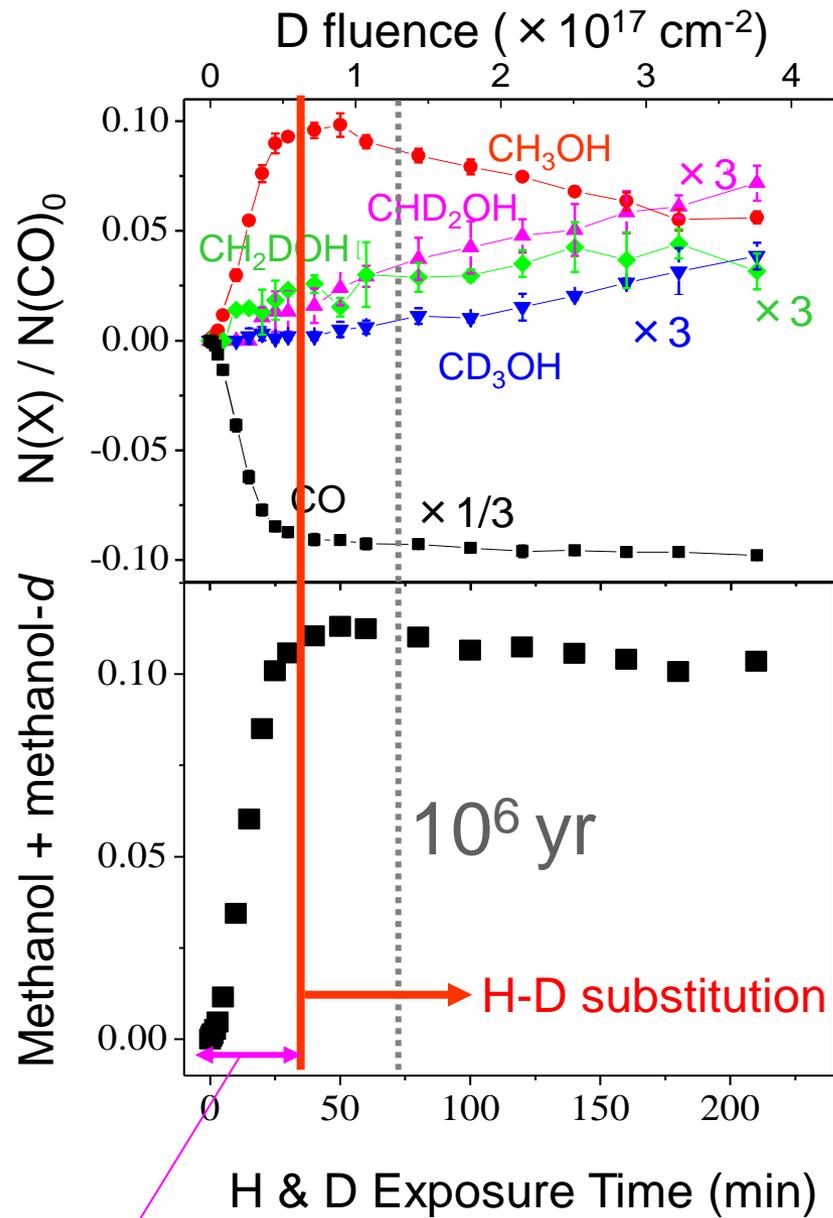
照射原子比 **D/H = 0.05~0.1** ← 気相反応で10<sup>4</sup>年後に実現可能

# 同時照射の結果

H + D + CO at 10 K

D / H = 0.1





Successive addition + H-D substitution

## $\text{H}_2\text{CO}$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ 重水素濃集プロセス

- COへのD原子およびH原子の逐次付加

- $\text{CH}_3\text{OH}$ が出来た後HとDが入れ替わる

# Comparison to the observations

## Methanol

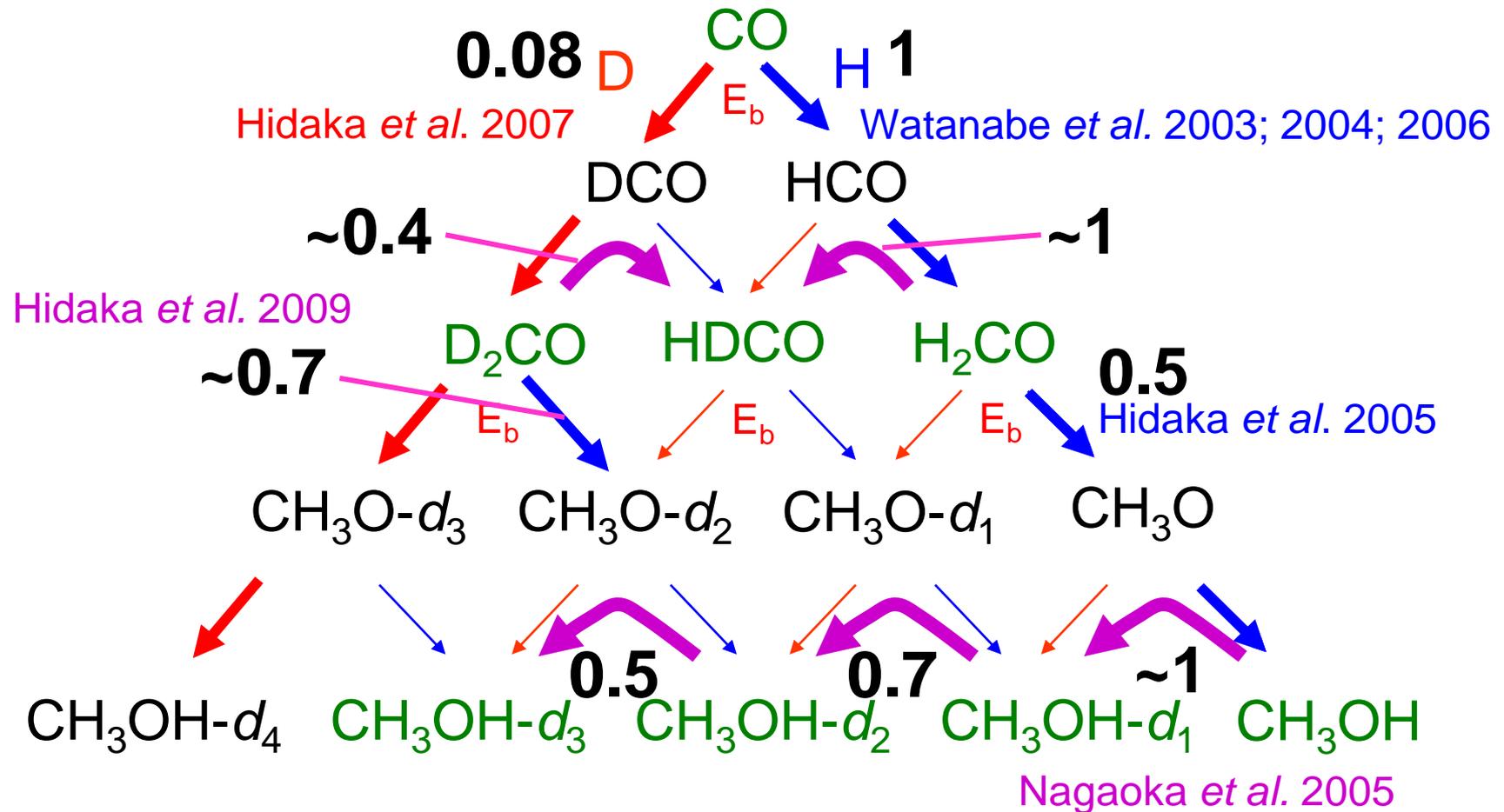
$$n_D/n_H \sim 0.1, n_H \sim 1 \text{ cm}^{-3}$$

	CH <sub>2</sub> DOH	CHD <sub>2</sub> OH	CD <sub>3</sub> OH
Observation	0.3±0.2	0.06±0.05	0.02±0.01
This work	0.13	0.11	0.03

## Formaldehyde

	HD <sub>2</sub> CO	D <sub>2</sub> CO
Observation	0.14	0.05
This work	0.44	0.034

# 星間塵表面反応ネットワーク(CO-H<sub>2</sub>CO-CH<sub>3</sub>OH系)

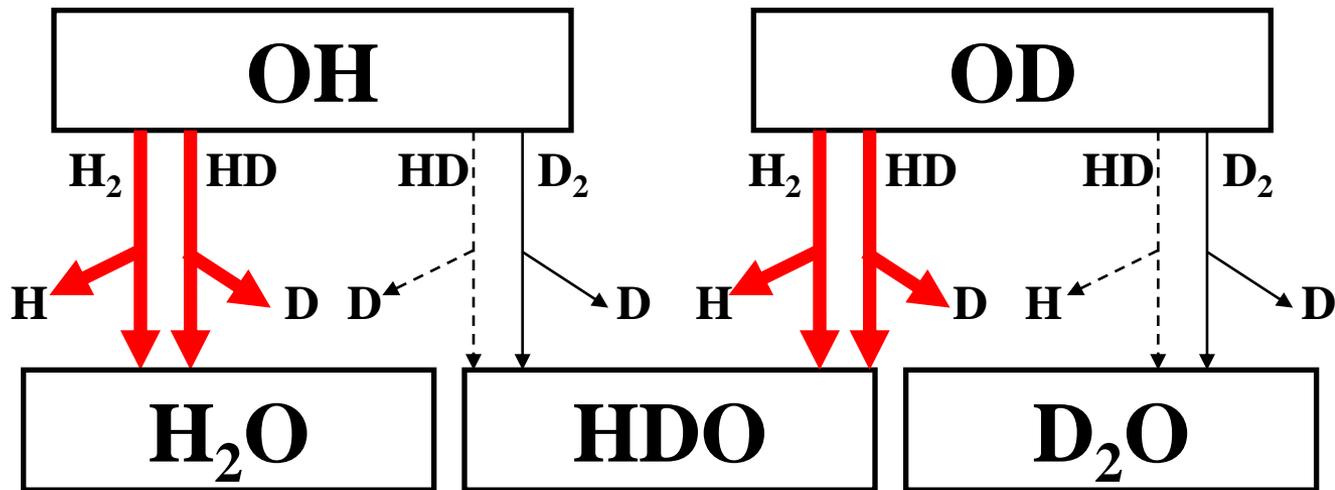


Green: observed species in MC

# Isotope effect of reaction $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

Oba *et al.* (2012) *in press.*

Reactivity strongly depends on the “effective mass” of reaction



Red arrows: effective mass= **0.47**

Black arrows: effective mass= **0.9**

Reactivities for “black arrows” reactions are negligible...

# 「氷星間塵表面反応による重水素濃集」 のまとめ

- ホルムアルデヒド, メタノール星間分子の重水素異常濃集には氷(星間塵)表面(H-D置換)反応の寄与が極めて重要.
- 重水素濃集には以下の経路が有力. トンネル反応の換算(実効)質量が効く.



- 
- $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$  + D原子では置換表面反応は起こらない.
  - $\text{CH}_3\text{NH}_2$ の実験ではH→D, D→H置換の双方が同程度起こる. 反応速度比が重要