



| | |
|---------------------|---|
| Title | 極低温氷表面におけるラジカル反応の高感度非破壊分析装置の開発：氷星間塵上での複雑有機分子形成過程の解明 [論文内容及び審査の要旨] |
| Author(s) | 石橋, 篤季 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第15274号 |
| Issue Date | 2023-03-23 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/89419 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Atsuki_Ishibashi_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(理学) 氏名 石橋 篤 季

学位論文題名

極低温氷表面におけるラジカル反応の高感度非破壊分析装置の開発：
氷星間塵上での複雑有機分子形成過程の解明

近年、星間空間ではさまざまな種類の複雑有機分子 (Complex Organic Molecules: COMs) が検出されており、その形成プロセスについて興味を持たれている。これら COMs は、星間空間を漂う氷星間塵 (鉱物を核とした氷微粒子) の表面において、ラジカル (不対電子をもつ原子や分子) が鍵となる化学反応により形成されることが提案されている。ただし、その詳細な形成経路の多くは未だ解明されていない。この解明には、氷星間塵表面の環境を模擬した実験による検証が必要であるが、これまで、実験的な難しさから、氷表面のラジカルの研究はほとんどなかった。そこで、本研究では、ラジカルの検出が可能な新たな高感度非破壊分析装置の開発を行った。また、完成した新規装置を用いて、星間空間で豊富に検出されている COMs の一つであるギ酸メチル (Methyl Formate: MF) の効率的な形成プロセスを解明した。

本論文では、第1章で、星間空間において原子や単純な分子が複雑化していく (分子進化) 過程を解説し、その詳細を明らかにするために行われてきたこれまでの実験について触れつつ、従来の実験方法の問題点について述べる。第2章では、その問題点を改善するために新たに開発を行った、Cs⁺イオンピックアップ法という手法を採用した高感度非破壊分析装置について説明する。第3章では、星間空間で豊富に検出されているにもかかわらず、形成経路が未解明な COMs である、MF の効率的な形成経路を解明した研究について示す。第4章では、第3章の研究にて、効率的な MF 形成の鍵となる反応であることがわかった、氷表面でのメタノールと OH ラジカルの化学反応の詳細を調べた。そして、第5章では、本研究についての総括を述べた。

星間空間には、星間分子雲と呼ばれる、我々が住む太陽系のような惑星系が誕生する場所がある。そこでは低温 (~10 K)、真空 (~10¹¹ Pa) という化学反応が極端に抑制される環境にもかかわらず、COMs を含むさまざまな分子が天文観測により見つかっている。それゆえ、活発な化学反応が生じていることが推測でき、分子進化における最初期の場合として興味を持たれている。ここで分子進化の鍵を握るのが、星間塵表面における化学反応である。これまで星間塵表面反応に関する多くの実験的研究がなされてきた。例えば、星間塵上で活発に生じる反応であるメタノール形成は、氷表面に吸着した CO 分子に H 原子が連続的に付加する (CO → HCO → H₂CO → CH₃O and/or CH₂OH → CH₃OH) ことで効率的に生じることが、実験により明らかにされた。このような実験では、検出手法として赤外分光が用いられたが、HCO や CH₃O などのラジカル種は反応性が高く、表面に残留する量が少ないため、赤外分光では感度の問題から検出できない。そのため、H₂CO や CH₃OH などの安定分子を検出することで、反応が追跡された。しかしながら、メタノールより大きい COMs の形成には、H 原子より大きいラジカル同士の再結合反応 (例えば、HCO + CH₃O → HCOOCH₃; MF など) が必要となる。しかし、大きいラジカル同士の会合による反応頻度はまれであるため、COMs の収量は非常に微量となる。それゆえ、赤外分光などの従来使われてきた手法では、ラジカルの検出はもちろん、形成した COMs の検出も困難で、現在提案されている COMs 形成の反応経路などは推測に基づいたものが多い。そこで、本研究では、氷表面での化学反応による生成物を高感度に分析する手法として、Cs⁺イオンピックアップ法を採用した新たな装置の開発を行った。

Cs⁺イオンピックアップ法は、超高真空内に設置した Cs⁺イオン銃とイオン化室を取り除いた四重極型質量分析計 (Q-MS) を用いて、基板表面に吸着した化学種の高感度検出ができる手法である。この手法における検出原理の概念図を図1に示す。この手法では、試料表面に低エネルギー

(~ 20 eV) の Cs⁺イオンを斜入射し, Cs⁺イオンは表面で散乱する際, 表面吸着物質 (質量数: X) を非破壊でピックアップする. ピックアップされた吸着物は, Q-MS にて Cs⁺イオン-分子複合体 (質量数: 133 + X) として検出され, 吸着物の質量数 X は, Q-MS で検出された質量数から, Cs の質量数 133 を差し引くことで特定できる. 本研究では, まずこの手法を氷表面での高感度分析に最適化した装置の開発を行った. そして, さまざまな改良の末, 氷表面において 1 万分の 1 分子層 ($\sim 1 \times 10^{11}$ molecules cm⁻²) 程度の高感度分析が可能となり, ラジカルなどの微量吸着種の分析が可能となった装置が完成した.

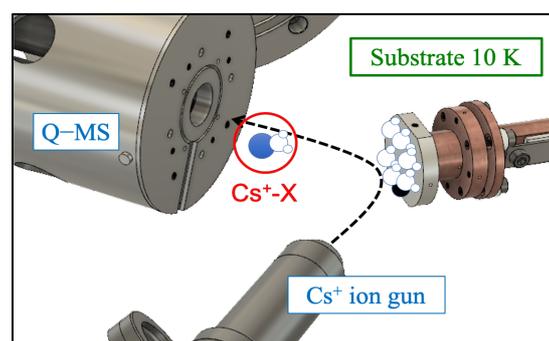


図 1. Cs⁺イオンピックアップ法 の概念図.

この装置を用いて, まず分子雲を含むさまざまな天体で主に検出されている COMs のうちの 1 つである MF の効率的な形成過程を調べた. MF の起源は, 上記で説明したプロセスにより星間塵上で豊富に存在することが知られているメタノールであると推測されているが, 実験による先行研究では MF の形成は非効率であることが示されている. 先行研究では, 星間塵の環境を模して, 主に純固体メタノールなどの試料における光反応実験が行われた. ただし, 赤外分光などの従来の手法で COMs を検出するためには大量の試料を用いる必要があり, それゆえ実際の星間塵とは異なる環境となってしまう問題点があった. 本研究では, 実際の星間塵環境を再現した, H₂O 氷表面に吸着した微量メタノールからの光反応生成物とその反応経路を調査した. その結果, 純固体メタノールで行われた先行研究とは異なる光反応生成物が検出され, MF の効率的な形成を確認することができた. また, 反応の様子をリアルタイムにモニターすることで, MF の効率的な形成において最も重要となるパラメータは, H₂O 氷からの光分解で形成する OH ラジカルとメタノールの反応であることを明らかにした.

加えて, 効率的な MF 形成に重要であることが明らかになった, 氷表面におけるメタノールと OH ラジカルの反応の詳細を上記とは異なる実験手順で調べた. この反応での生成物は CH₃O と CH₂OH の 2 つ分岐が考えられ, この分岐比を定量的に決定することは宇宙化学モデル計算などに反応を組み込む上で重要な情報となる. 実験の結果, 分岐比 (CH₃O/CH₂OH) = 4.25 ± 0.55 を決定することに成功した. また, 得られた分岐比は気相反応の計算から推測できる値とは異なることから, 氷表面特有である可能性が高い. そこで, 分岐比の起源に関する考察を行い, 氷表面における反応物の吸着構造が反応分岐比を決める上で重要なパラメータである可能性について示唆した.

本研究で新しく開発した高感度非破壊分析装置は, 氷表面でのラジカルなどの微量吸着物の分析が可能であることから, 今まで調査が困難であったさまざまな分子進化過程において生ずる表面反応を分析できることが期待でき, 現在の宇宙化学分野におけるブレイクスルーとなるだろう.